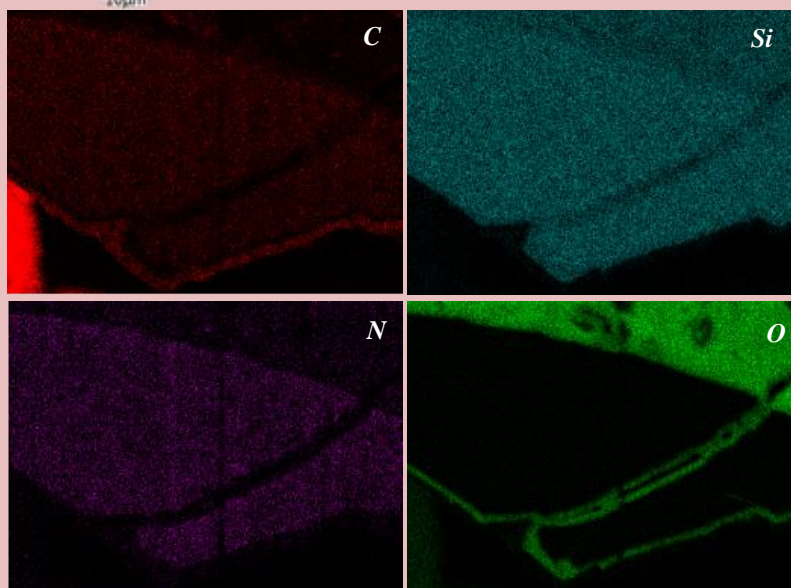
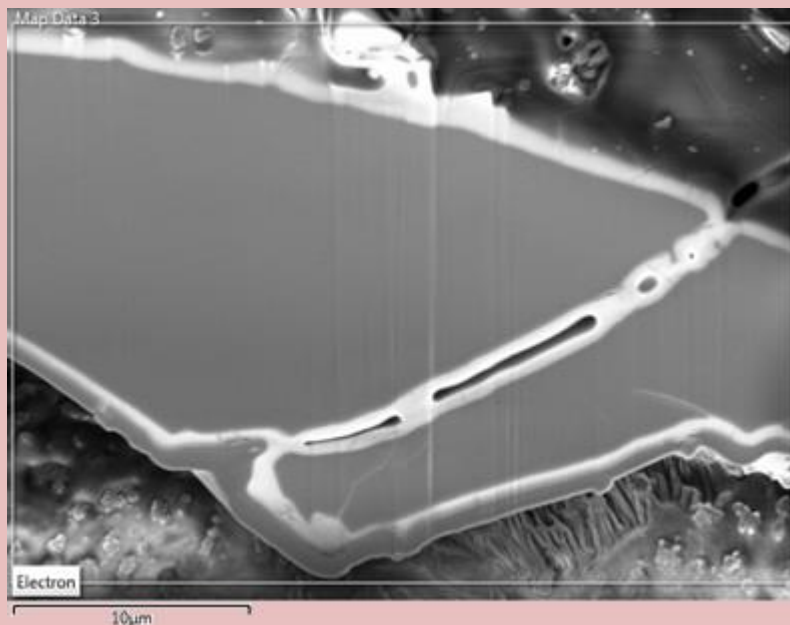


**ESTUDIO DE CERÁMICAS
AVANZADAS PDCs
(POLYMER DERIVED CERAMICS)
OBTENIDAS A PARTIR DE
PRECURSORES POLIMÉRICOS**



CRISTINA GARCIA GARRIDO

Sevilla, 2017

ÍNDICE

INDICE**CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN****1.1. ASPECTOS GENERALES****1.2. CONCEPTOS GENERALES DE LAS PDCs****1.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS PRECURSORES POLIMÉRICOS MÁS USADOS EN LA SÍNTESIS DE LAS PDCs****1.4. MODELOS MICROESTRUCTURALES PROPUESTOS DE LAS PDCs****1.5. PROPIEDADES FUNCIONALES MÁS IMPORTANTES DE LAS PDCs****1.6. APLICACIONES DE LAS PDCs****1.7. REFERENCIAS****CAPÍTULO 2. OBJETIVOS****CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS****3.1. MATERIALES****3.2. DISEÑO Y MONTAJE DE EQUIPAMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS**

3.2.1. Montaje de una cámara de guantes para la manipulación en atmósfera inerte de los precursores poliméricos líquidos

3.2.2. Montaje de un sistema estanco para el curado de los precursores poliméricos líquidos. Sistema de molienda de los precursores precerámicos

3.2.3. Montaje de una balanza acoplada con un espectrómetro de masas (TGA-MS)

3.2.4. Montaje de un sistema de hotpressing para la preparación de probetas para la caracterización de materiales

3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.3.1. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y SÍNTESIS DE MATERIALES

3.3.1.1. Tratamientos térmicos

3.3.1.2. Preparación metalográfica

3.3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

3.3.2.2. Análisis térmico simultáneo (STA)

3.3.2.3. Análisis elemental

3.3.3.4. Determinación de la Densidad mediante el método de Arquímedes

3.3.3.5. Difracción de Rayos X

3.3.3.6. Espectroscopía Raman

3.3.3.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM). Energía dispersiva de electrones (EDXS)

3.3.3.8. Espectroscopía de impedancia compleja

3.3.3.9. Puente LCR

3.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS CINÉTICO

3.4.1. Conceptos básicos

3.4.2. Método isoterma

3.4.3. Método no isoterma: Programa lineal de calentamiento

3.4.4. Análisis isoconversional

3.4.5. Análisis cinético combinado

3.4.6. Método de análisis de procesos complejos mediante deconvolución de la curva experimental compleja

3.4.7. Método de análisis de procesos complejos mediante regresión no lineal

3.5. REFERENCIAS

CAPÍTULO 4. ESTUDIO DEL PROCESO DE CROSSLINKING

4.1. INTRODUCCIÓN

4.2. ANÁLISIS CINÉTICO DE CURVAS CALORIMÉTRICAS

4.3. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CROSSLINKING DEL PRECURSOR POLIMÉRICO TTCS (1,3,5,7,-TETRAMETHYL-1,3,5,7-TETRAVYNILCYCLOTETRASILOXANE)

4.4. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CROSSLINKING DEL PRECURSOR POLIMÉRICO CERASET (POLYUREAVYNILSILAZANE)

4.5. CONCLUSIONES

4.6. REFERENCIAS

CAPÍTULO 5. ESTUDIO DEL PROCESO DE CERAMIFICACIÓN

5.1. INTRODUCCIÓN

5.2. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CERAMIFICACIÓN DEL PRECURSOR PRECERÁMICO CERASET (POLYUREAVYNILSILAZANE)

5.3. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CERAMIFICACIÓN DEL PRECURSOR PRECERÁMICO TTCS (1,3,5,7,-TETRAMETHYL-1,3,5,7-TETRAVYNILCYCLOTETRASILOXANE)

5.4. SIMULACIÓN DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES PARA LOS PROCESOS DE CERAMIFICACIÓN DE LOS PRECURSORES CERASET Y TTCS

5.5. SIMULACIÓN DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES PARA EL PROCESO DE CERAMIFICACIÓN DE UNA MEZCLA DE 50% CERASET Y 50% TTCS

5.6. CONCLUSIONES

5.7. REFERENCIAS

CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y FISICOQUÍMICA

6.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS CERÁMICAS OBTENIDAS (SiCN Y SiCO)

6.1.1. Espectroscopía Raman

6.1.2. Microscopía óptica

6.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM). Energía dispersiva de electrones (EDXS)

6.1.4. Difracción de Rayos X

6.1.5. Capacidad Calorífica mediante calorimetría diferencial barrido (DSC)

6.2. REFERENCIAS

CAPÍTULO 7. CARACTERIZACIÓN ELECTRICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

7.1. INTRODUCCIÓN

7.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

7.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE CERÁMICAS OBTENIDAS A PARTIR DEL PRECURSOR POLIMÉRICO CERASET (SiCN).

7.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA DE CERÁMICAS OBTENIDAS A PARTIR DEL PRECURSOR POLIMÉRICO TTCS (SiCO).

7.5. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA AMBOS SISTEMAS CERÁMICOS (SiCN Y SiCO)

7.6. CONCLUSIONES.

CAPÍTULO 8: ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE LA CERÁMICA DE COMPOSICIÓN SiCN

8.1.INTRODUCCIÓN

8.2.OBJETIVOS

8.3. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA OXIDACIÓN DE CERÁMICAS OBTENIDAS A PARTIR DEL PRECURSOR POLIMÉRICO CERASET

8.3.1. Diagramas de difracción de rayos X

8.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS CERÁMICAS OXIDADAS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (STEM-FIB)

8.5. CONCLUSIONES

8.6. REFERENCIAS

CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES GENERALES

9.1. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ASPECTOS GENERALES.

El término cerámica (procedente del griego antiguo *κεραμική* (*keramiké*), femenino de *κεραμικός* (*keramikós*, “hecho de arcilla”) ha sufrido grandes modificaciones en su definición desde el principio de los tiempos de su uso, desde una definición inicial que hacía referencia a los barrios alfareros de la antigua Atenas y traducido el término como “*sustancia quemada*” hasta una definición que engloba “*el arte de fabricar vasijas y otros objetos de arcilla u otro material por acción del calor mediante una cocción a una temperatura superior a los 400-500 °C*”. Inicialmente el término cerámica fue introducido por el arqueólogo Passeri, en una obra impresa en Venecia en 1768 ¹. Hasta entonces tradicionalmente se entendía como producto cerámico cualquier pasta a base de materia terrosa, que por su plasticidad podían imprimir formas en húmedo y tras secar al aire, con ayuda del fuego, se producía la pérdida de esta plasticidad, obteniéndose formas modeladas inalteradas. En la actualidad, sin embargo, las cerámicas pueden obtenerse a partir de cualquier pasta incluso sin arcillas, carentes de plasticidad. Incluso en el tratamiento térmico no resulta imprescindible el fuego, por lo que fue conveniente llevar a cabo una actualización del concepto de producto cerámico, que según Korach será “*cualquier manufacturado, esencialmente compuesto de materia sólida, inorgánica, no metálica, conformada en frío y consolidada por el calor*”. ¹

Los materiales cerámicos se clasifican tradicionalmente en función de diversas características como la cristalinidad, permeabilidad, funcionalidad, etc. El desarrollo de esta tesis doctoral se centra en las cerámicas avanzadas, que son aquellas fabricadas con materias primas artificiales mediante procesos que pretenden conseguir una alta pureza, un elevado control microestructural y una mejora de sus propiedades físicas y químicas. Para ello, las materias primas artificiales son sometidas a un importante procesado químico y/o térmico, llevándose a cabo su conformado y densificación en equipos tecnológicamente sofisticados que pueden incluso ser capaces de aplicar simultáneamente presión y temperatura con alta precisión (*Hotpressing*) o de realizar tratamientos en atmósferas cuidadosamente controladas. Con ello, es posible obtener materiales cerámicos de alta pureza y densidad. Estos materiales cerámicos avanzados pueden llegar a exhibir excelentes propiedades mecánicas bajo condiciones extremas, altas resistencias al desgaste, temperatura y corrosión y excelentes propiedades

eléctricas, magnéticas y ópticas. Todas estas propiedades hacen que las cerámicas avanzadas tengan campos de aplicaciones muy amplios.

Hasta ahora, se han definido las cerámicas avanzadas de forma general. Esta tesis doctoral se centra en el estudio de cerámicas avanzadas obtenidas a partir de precursores poliméricos (también denominadas *Polymer Derived Ceramics, PDCs*). Este tipo de materiales ha adquirido bastante importancia pues se han propuesto como alternativa a las cerámicas convencionales debido a sus mejores propiedades térmicas, eléctricas, químicas, etc. A todo esto se suma la posibilidad de producir formas complejas (Figura 1.1) gracias a que se parte de un precursor inicial polimérico, fácilmente moldeable. Además, las temperaturas necesarias para su síntesis son muy inferiores en comparación a las requeridas en los métodos de obtención de cerámicas convencionales, lo que se traduce en un importante ahorro energético y, por tanto, económico del proceso.²

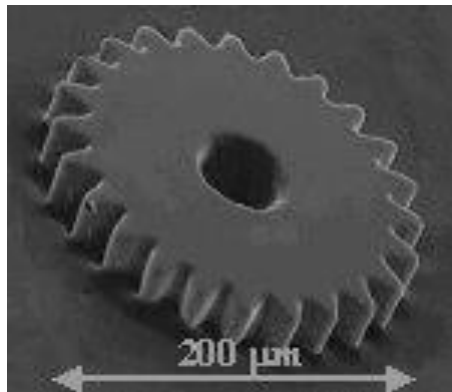


Figura 1.1. Pieza con forma compleja conseguida con PDCs obtenida por el grupo de Investigación del Dr. An (University of Central Florida, Orlando).³

El campo de las PDCs ha permitido importantes avances tecnológicos en la ciencia y la tecnología de las cerámicas, tales como el desarrollo de fibras cerámicas, revestimientos o de materiales cerámicos estables a muy altas temperaturas (hasta 2000 °C), resistentes a la descomposición, cristalización, separación de fases y la fluencia de las mismas.^{2, 4-7} En los últimos años, se han logrado varios avances importantes tales como el descubrimiento de una gran variedad de propiedades asociadas con las mismas: gran resistencia a la corrosión y a la exposición a altas temperaturas, modulación de sus propiedades eléctricas (pueden obtenerse aislantes, semiconductores o conductores,

según la composición y la temperatura de sinterización), resistencia a la deformación, alta durabilidad química, utilización como ánodos en baterías de litio, etc.^{2, 4, 8-22} Por otra parte, los nuevos conocimientos adquiridos sobre su estructura han contribuido a la comprensión fundamental de las diversas características útiles y únicas de las PDCs relacionadas con su alta durabilidad química o alta resistencia a la deformación y su comportamiento semiconductor. A consecuencia de estas importantes propiedades, los posibles campos de aplicación de PDCs han sido ampliados de manera significativa derivándose esto en un aumento en los trabajos de investigación y desarrollo. Varios campos de ingeniería claves para la aplicación de PDCs las incluyen como materiales funcionales resistentes a alta temperatura (materiales para la energía, ingeniería de la automoción, ingeniería aeroespacial, etc.), materiales duros (ingeniería mecánica), soporte de catalizadores (en el campo de la ingeniería química), materiales eléctricos aislantes, semiconductores o conductores (en el campo de la ingeniería eléctrica y la micro/ nano-electrónica).^{2, 6-7, 16, 23-34}

En este capítulo de *Introducción*, se resaltan distintos aspectos de la importancia de las PDCs donde esta tesis doctoral hará aportes científicos a este campo de investigación:

- ✓ Conceptos generales de las PDCs
- ✓ Características de los precursores poliméricos más usados en la síntesis de PDCs
- ✓ Modelos nanoestructurales propuestos para las PDCs
- ✓ Propiedades más importantes de las PDCs y posibles aplicaciones de la vida real que aprovechan estas características especiales de las mismas.

1.2. CONCEPTOS GENERALES DE LAS PDCs.

Desde 1960, las PDCs han sido obtenidas directamente mediante la pirólisis de precursores poliméricos orgánicos basados en silicio.²⁹ A principios de 1960, Ainger y Herbert,³⁵ así como Chantrell y Popper,³⁶ realizaron diversos estudios sobre la producción de cerámicas no oxídicas partiendo de precursores moleculares. Diez años más tarde, Verbeek y su grupo de investigación³⁷⁻³⁹ presentaron por primera vez la transformación de los precursores poliméricos (polisilazanos, polisiloxanos y policarbosilanos) a cerámicas avanzadas, con el fin de producir fibras cerámicas de pequeño diámetro (Si_3N_4 / SiC) para aplicaciones de alta temperatura. A finales de 1970, Yajima logró un gran avance en esta tecnología al diseñar un proceso para la síntesis de cerámicas de tipo SiC mediante la termólisis de policarbosilanos,⁴⁰⁻⁴¹ en un proceso que se esquematiza en la Figura 1.2. Los precursores poliméricos, generalmente sistemas organometálicos y/o inorgánicos, son diseñados para producir una cerámica final con una composición química predefinida y una organización microestructural estrechamente dependiente del tratamiento térmico llevado a cabo (que consiste en un proceso de curado o crosslinking seguido de otro proceso de ceramificación) bajo atmósfera controlada.

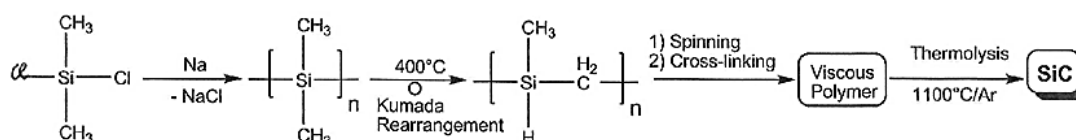


Figura 1.2. Proceso de Yajima para la síntesis de materiales cerámicos a base de SiC mediante la termólisis de policarbosilanos.⁴⁰⁻⁴¹

El método tradicional para preparar cerámicas mediante la tecnología convencional a partir de polvos requiere a menudo del uso de aditivos de sinterización que limitan significativamente las aplicaciones técnicas finales de las cerámicas obtenidas. Sin embargo, las PDCs son materiales cerámicos libres de aditivos. Los tipos de PDCs más conocidas son los sistemas binarios (Si_3N_4 , SiC , BN y AlN), ternarios (SiCN , SiCO y BCN) y cuaternarios (SiCNO , SiBCN , SiBCO , SiAlCN , y SiAlCO).^{2, 30}

En el caso de la ruta de síntesis de PDCs a partir de precursores poliméricos, se pueden obtener fibras cerámicas, capas o materiales compuestos que no se pueden obtener fácilmente utilizando la tecnología de polvos. Eso se debe a una de las

principales ventajas de estos tipos de materiales; la posibilidad de procesar los precursores poliméricos usando técnicas convencionales de procesamiento de polímeros, tales como la técnica PIP (*polymer infiltration pyrolysis*), moldeo por inyección, recubrimientos desde solventes, extrusión, o técnicas RTM (*resin transfer molding*). Así, una vez conformadas las muestras desde el precursor polimérico, éstas pueden ser transformadas mediante calentamiento a temperaturas suficientemente altas para consolidar la estructura polimérica hasta la obtención de la cerámica final, que mantiene la forma proporcionada durante la etapa previa.

En general, las cerámicas avanzadas derivadas de precursores poliméricos (PDCs) tienen mejores propiedades termo-mecánicas, como la resistencia a la fluencia y la oxidación, resistencia a la cristalización o separación de fases hasta temperaturas de 1500°C y superiores. Estudios recientes han demostrado que en algunos casos especiales como, por ejemplo, PDCs basadas en SiCN dopadas con boro, la estabilidad de descomposición de las mismas a alta temperatura puede llegar hasta 2000°C.⁸

En comparación, con la tecnología convencional de procesamiento de polvos en que se requieren temperaturas comprendidas entre 1700°- 2400°C para sinterizar cerámicas covalentes a base de Si₃N₄ y SiC, la menor temperatura de síntesis necesaria para la producción de PDCs, en torno a los 1100-1300°C, es una ventaja adicional de gran relevancia económica, como se mencionó anteriormente.

Otra gran ventaja es la capacidad de obtención de cerámicas ternarias de tipo SiCN y SiCO mediante la ruta de síntesis de PDCs, ya que por los métodos convencionales, los sistemas binarios de tipo Si₃N₄ y SiC no pueden disolver el carbono o nitrógeno, respectivamente, para formar composiciones ternarias de SiCN. Del mismo modo, los sistemas binarios SiO₂ y SiC no pueden disolver el carbono u oxígeno para producir cerámicas ternarias SiCO.

Cabe mencionar de forma general, aunque se tratará con profundidad más adelante en este capítulo, posibles aplicaciones de estos tipos de materiales. Por ejemplo, las PDCs se han considerado de forma extensiva para su uso como cerámicas estructurales para aplicaciones a alta temperatura en los últimos años. Por ejemplo, las cerámicas avanzadas de tipo SiCN exhiben una destacada resistencia a la fluencia (en compresión) y una elevada resistencia a la oxidación, incluso a temperaturas entre 1000 y 1500°C.^{4, 42-44} Las cerámicas avanzadas de tipo SiBCN también exhiben una notable

estabilidad tanto térmica, como química y mecánica (fluencia), superior a la de las composiciones libres de boro incluso a temperaturas de hasta 2000-2200°C en una atmósfera inerte.⁸ Su extraordinaria estabilidad térmica se cree que atiende a aspectos cinéticos más que a razones termodinámicas, debido al desorden estructural en cerámica SiBCN.⁴⁵

La posibilidad de sintetizar PDCs con base silicio tales como carbonitruros y oxicarbonuros (SiCN y SiCO) se puede atribuir a la fuerte unión entre el Si y C en el compuesto polimérico de partida, que evita la volatilización del carbono contenido en la estructura polimérica en forma de moléculas pequeñas de hidrocarburos durante la pirólisis, normalmente realizada en atmósfera inerte controlada.²⁹ Esto permite indirectamente la ceramificación a temperaturas relativamente bajas. La pirólisis completa (proceso de *ceramificación*) y, por lo tanto, la transformación del precursor polimérico a base de silicio hasta la cerámica avanzada final, por lo general, se produce a temperaturas inferiores a las necesarias en los métodos convencionales de síntesis de cerámicas, generalmente inferiores a 1100°C.⁴⁶⁻⁴⁷

Para que la ruta PDCs sea una técnica competitiva con respecto a las técnicas convencionales de procesamiento de polvos, el precursor polimérico tiene que ser barato y/o la síntesis ha de ser selectiva para formar productos con nuevas composiciones y propiedades excepcionales o inusuales en el campo de la industria y de la ingeniería.

1.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS PRECURSORES POLIMÉRICOS MAS USADOS EN LA SÍNTESIS DE PDCS

En este apartado, se describen brevemente las principales características de los precursores poliméricos más utilizados en la síntesis de PDCs, así como las principales características que le aportan a la cerámica final obtenida mediante el proceso de ceramificación de cada uno de ellos. Se va a centrar la atención sólo en los tipos básicos de precursores poliméricos basados en silicio, concretamente, los poliorganocarbosilanos, los poliorganosiloxanos, los poliorganosilazanos y los poliorganosililcarbodiámidas, ya que son estos los tipos de precursores poliméricos más habituales.

Una fórmula general simplificada de un precursor polimérico orgánico de base silicio adecuado como precursor se presenta en la Figura 1.3.

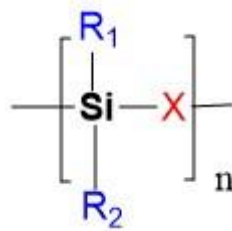


Figura 1.3. Representación de la fórmula química general de la estructura molecular de un precursor polimérico organosiliconado.

Hay dos parámetros importantes a la hora de modificar y diseñar el compuesto precerámico a nivel molecular: en primer lugar, el grupo (X) de la cadena principal del polímero y, en segundo lugar, los sustituyentes R_1 y R_2 unidos al átomo de silicio. La variación de (X) da lugar a diferentes clases de precursores poliméricos, tal y como, los poliorganosilanos, donde X es C, los poliorganocarbosilanos, donde X es CH_2 , los poliorganosiloxanos, donde X es O, los poliorganosilazanos, donde X es NH, y los poliorganosililcarbodiámidas, donde X es $[\text{N}=\text{C}=\text{N}]$. Además, existen otros tipos de precursores poliméricos iniciales que se usan en la síntesis de PDCs pero utilizados con menos frecuencia. Todos los tipos de precursores poliméricos se muestran en el esquema de la figura 1.4.

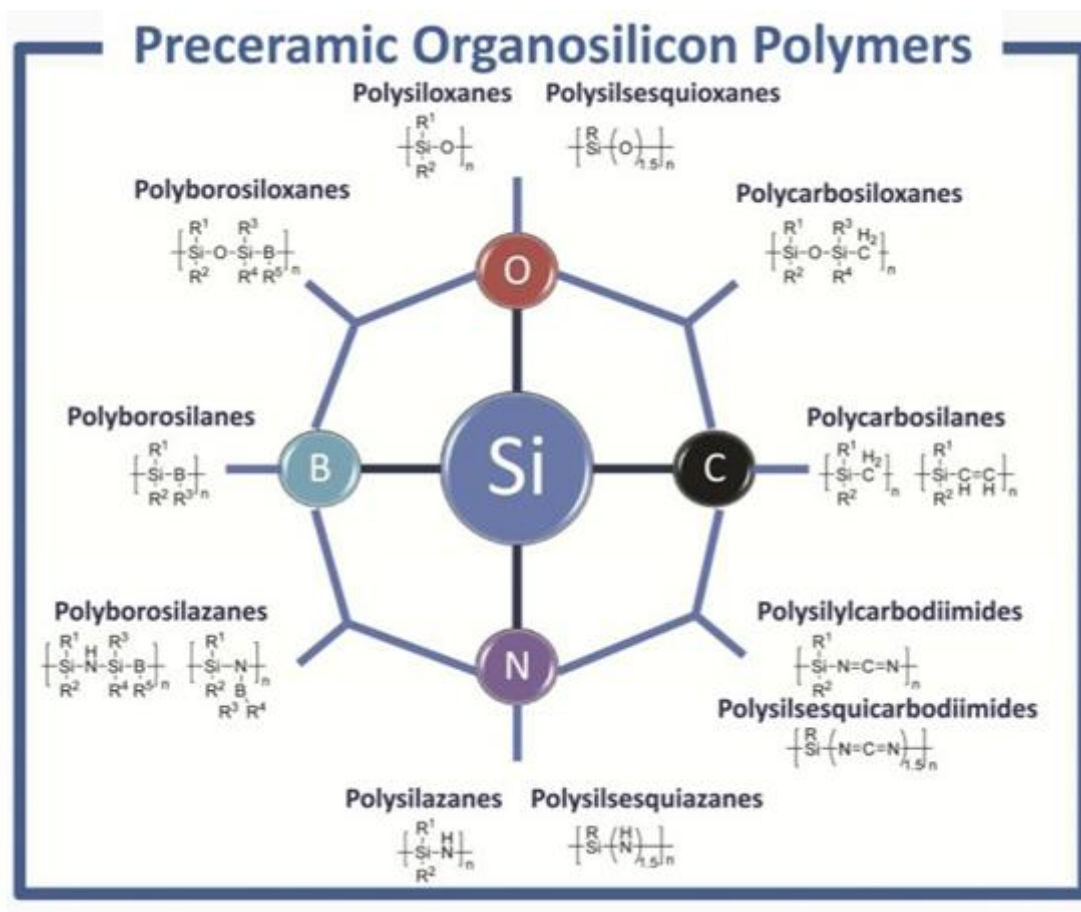


Figura 1.4. Tipos de precursores poliméricos organosiliconados según la unión molecular del Si de la cadena principal de la estructura polimérica. ²

Los distintos grupos funcionales R_1 y R_2 unidos a los átomos de Si, ejercen una influencia sobre la estabilidad química y térmica, así como la solubilidad del polímero, sus propiedades electrónicas, ópticas, reológicas, que podrán ser modificadas y ajustadas según la aplicación final a las que se destinen las cerámicas avanzadas. Por otra parte, los sustituyentes orgánicos de los grupos laterales R controlan el contenido de carbono en el material cerámico derivado del mismo.⁷ Por lo general, los grupos R unidos a los átomos de Si serán hidrógeno, grupos alifáticos o grupos aromáticos. En particular, la solubilidad, la estabilidad térmica, y la viscosidad del precursor polimérico de partida en función de la temperatura son las características más importantes para su procesado.

Hay algunos requisitos que los precursores poliméricos deben cumplir para que sean adecuados con vistas al posterior proceso de descomposición térmica o

ceramificación. Los polímeros deben poseer un peso molecular suficientemente alto para evitar la volatilización de los componentes de bajo peso molecular; deben tener propiedades reológicas y de solubilidad apropiadas para el proceso de conformación y ser susceptibles de curado o reticulación.

La presencia de grupos laterales orgánicos permite el control de la cantidad de carbono en la cerámica avanzada final obtenida. Inicialmente, se pensaba que el exceso de carbono en las PDCs era perjudicial para las propiedades mecánicas y en las aplicaciones en altas temperaturas, afectando negativamente a la resistencia a la cristalización y oxidación de las mismas. Sin embargo, en los últimos años, se ha descubierto que, bajo ciertas condiciones, las cerámicas de tipo SiCO y SiCN con alto contenido en carbono presentan una alta resistencia a la cristalización y descomposición.⁴⁸⁻⁵²

(1) Poliorganosilanos

Los precursores poliméricos de tipo poliorganosilano se componen de una cadena principal de Si-Si y sustituyentes orgánicos unidos a los átomos de silicio. Últimamente, han generado un gran interés debido a que exhiben fotoconductividad, luminiscencia, entre otras características interesantes, así como una alta estabilidad térmica.^{40, 53-55}

Los poliorganosilanos han encontrado aplicaciones como materiales funcionales, por ejemplo, como semiconductores, resinas fotosensibles, materiales de transporte de huecos y como precursores de cerámicas a base de SiC.⁵⁶

(2) Poliorganocarbosilanos

En la figura 1.3 se muestra la fórmula general de poliorganocarbosilanos de manera simplificada. La mayoría de poliorganocarbosilanos tienen una estructura mucho más compleja que contiene enlaces Si-C y Si-Si, formando estructuras muy ramificadas. Dependiendo de las estructuras de las cadenas carbosilanas, se obtienen diferentes rendimientos cerámicos.

La aplicación más importante de los poliorganocarbosilanos es en el campo de las fibras.⁵⁷⁻⁵⁹ Así, en la mayoría de las investigaciones actuales en el campo de las fibras de PDCs de base de SiC se utilizan policarbosilanos como precursores debido a su alto rendimiento cerámico.⁶⁰⁻⁶³

(3) Poliorganosiloxanos

Los poliorganosiloxanos tienen numerosas aplicaciones como materiales de construcción y son ampliamente utilizados para aplicaciones de sellado. Éstos son generalmente conocidos como siliconas, son generalmente de bajo costo y hay una gran variedad de derivados disponibles comercialmente. Muchos de ellos tienen excelentes propiedades químicas, físicas y muy buenas propiedades eléctricas.⁶⁴⁻⁶⁸

Recientemente, varios estudios sobre cerámicas de tipo SiCO con alto contenido en carbono derivadas de polisiloxanos han puesto de manifiesto que estos materiales ven mejorada su resistencia a la cristalización y estabilidad a alta temperatura.⁴⁸⁻⁵² Estas propiedades mejoradas se han observado para contenidos de carbono superiores al 20% en peso.

(4) Poliorganosilazanos

La primera preparación, clasificación y caracterización de silazanos y polisilazanos data de 1885. Desde entonces se han realizado un gran número de estudios, sobre todo en oligosilazanos cíclicos.^{42, 69-71}

Los elevados rendimientos cerámicos se obtienen generalmente a partir de polímeros de alto peso molecular. Se han propuesto varios métodos para aumentar el peso molecular de los poliorganosilazanos y mejorar así el grado de reticulación o entrecruzamiento. Numerosas investigaciones se han dedicado a la modificación de oligómeros de silazano en precursores no volátiles.

En la actualidad, una serie de precursores poliméricos de tipo poliorganosilazano están disponibles comercialmente. Entre sus aplicaciones, éstos se utilizan como precursores para dieléctricos de tipo SiN_x, como revestimientos antigraffitis y como

precursores para la síntesis de cerámicas de tipo SiCN resistentes a alta temperatura. Los precursores poliorganosilazanos más utilizados en la actualidad son producidos principalmente por la empresa KionCorp (USA) y la empresa Clariant International Ltd. (Switzerland) (polisilazano HTT 1800, Ceraset polisilazano 20 y Ceraset Polyureasilazane). Hoy en día, el interés en los poliorganosilazanos deriva principalmente de sus aplicaciones como agentes de silanización en la química sintética y como precursores poliméricos iniciales para la preparación de materiales cerámicos mediante vaporización desde líquidos y pirolisis en fase sólida.⁶⁹

(5) Poliorganosilylcarbodiamidas

La segunda clase de precursores que producen cerámicas de tipo SiCN tras la descomposición térmica son las poliorganosilylcarbodiamidas, donde el Si se encuentra unido a la molécula $N=C=N$, tal y como se muestra en la figura 1.3. Son polímeros sensibles al aire y poseen una estabilidad térmica superior en comparación con los precursores poliméricos análogos poliorganosilazanos.^{19, 42, 72-77}

El alto contenido de carbono de estos precursores contribuye a mejorar la estabilidad térmica de la cerámica de tipo SiCN resultante de su pirólisis y aumenta su temperatura de cristalización.⁷⁸ Además, se inhibe la cristalización de Si_3N_4 .

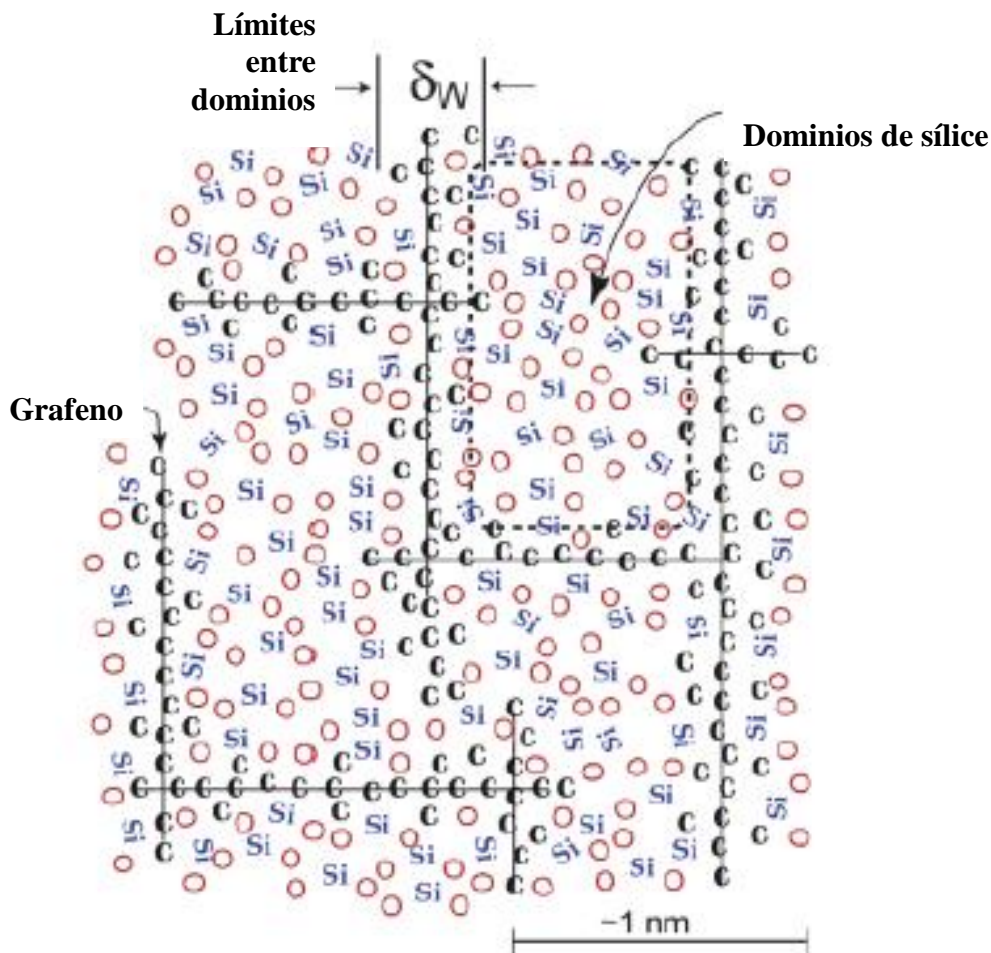
1.4. MODELOS MICROESTRUCTURALES PROPUESTOS PARA LAS PDCS.

Las PDCs son sistemas cerámicos intrínsecamente complejos, los cuales experimentan grandes cambios microestructurales con la temperatura. El estudio de la microestructura de las PDCs tiene una gran importancia debido a su influencia sobre las propiedades de las cerámicas, las cuales se ven afectadas por la proporción de fases amorfas y cristalinas en la misma así como por su composición. Las PDCs, como se ha mencionado anteriormente, se mantienen predominantemente amorfas entre 1000 y 1800°C, dependiendo de su microestructura y de la composición química del precursor de partida usado. A temperaturas superiores se produce un proceso de devitrificación que conduce a la cristalización local de las diferentes fases. La redistribución de los enlaces químicos en la red inicialmente amorfa producen una separación de fases y, finalmente esto conduce a una nucleación y crecimiento de nanocristales.

Una de las características más interesantes de las PDCs con referencia a su microestructura es la presencia de nanodominios, cuya composición depende de la cerámica y de un tamaño estimado entre los 1 y 3 nm, que permanecen hasta muy altas temperaturas.⁷⁹⁻⁸² Esta estructura basada en los nanodominios ha sido muy estudiada, especialmente en cerámicas de composición SiCN y SiCO, así como la relación existente entre la evolución de la microestructura y el cambio de las propiedades en las mismas.

Han sido varios los modelos microestructurales propuestos por varios autores. En la figura 1.5 se muestra un ejemplo de modelo microestructural propuesto por Saha et al.⁸³ para una cerámica de tipo SiCO. Según este trabajo, la microestructura de la cerámica está formada por nanodominios basados en enlaces Si-O y por límites entre los dominios consistentes en láminas de grafeno y por enlaces mixtos Si-C-O formando una interfase entre los nanodominios de sílice y los dominios de carbono. El origen e influencia de la fase carbonosa, más habitualmente conocida como “carbono libre”, ha despertado bastante interés. Es importante destacar que el carbono libre en la microestructura es definido con respecto a la cantidad estequiométrica como la cantidad de carbono que no está unido al silicio de la estructura cerámica. Aunque no está muy estudiado aún el efecto que tiene el carbono libre para los diferentes sistemas cerámicos, hay varios estudios que relacionan el exceso de carbono con la atribución de propiedades excepcionales de estos materiales cerámicos amorfos, como la estabilidad

química a medios de condiciones extremas, la resistencia a la cristalización, además de la presencia de fase de carbono libre y su distribución dentro de la red amorfa de los sistemas cerámicos.^{49, 69, 84-85} Aun cuando su origen puede establecerse a temperaturas poco superiores a las necesarias para descomponer el precursor cerámico, se requieren temperaturas por lo general superiores a 800°C para que la fase de carbono libre se segregue en un proceso de grafitización, pasando de la formación de pequeños dominios nanocristalinos de tamaño nanométrico a la aparición de zonas extensas de carbono turbostrático o grafitico, observado por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.^{52, 86-87}



*Figura 1.5. Modelo microestructural propuesto para estructuras con nanodominios de PDCs del tipo SiCO.*⁸³

Debido a la escasa información proporcionada por las técnicas de caracterización más convencionales (Espectroscopía Raman, XAXS, DRX, TEM, SEM, etc.) sobre el material en su estado predominantemente amorfo, numerosos autores han recurrido a estudios teóricos con modelización y simulaciones de los materiales.^{2, 85, 88-91} A continuación, se muestran distintos modelos microestructurales de distintos tipos de sistemas cerámicos de PDCs, incluidos los modelos microestructurales propuestos por diversos grupos de investigación (Figuras 1.6 y 1.7).⁹²

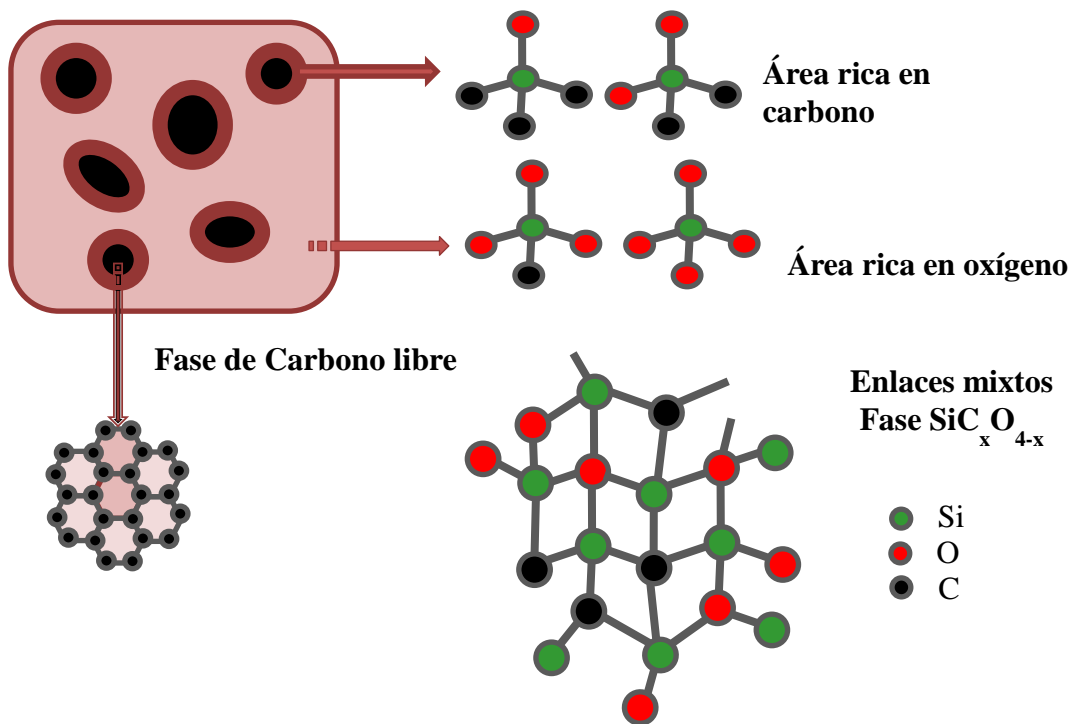


Figura 1.6. Modelo microestructural adaptado para estructuras con nanodominios de PDCs del tipo SiCO propuesto en bibliografía.⁹²

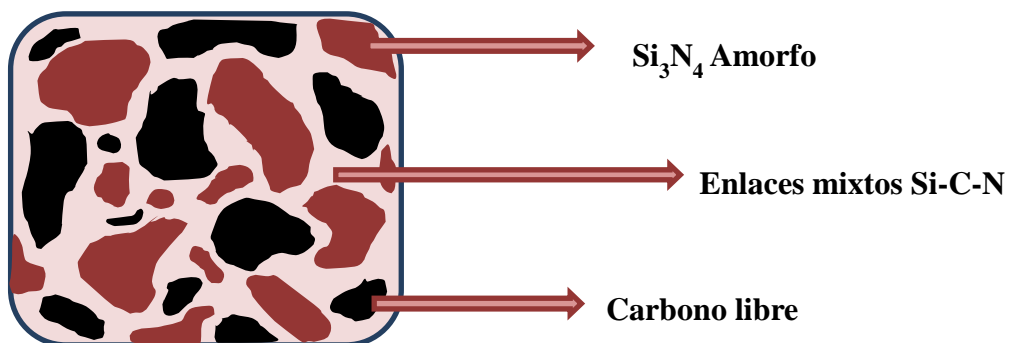


Figura 1.7. Modelo microestructural adaptado propuesto para estructuras con nanodominios de PDCs del tipo SiCN.⁹²

1.5. PROPIEDADES FUNCIONALES MÁS IMPORTANTES DE LAS PDCs

(1) Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de este tipo de cerámicas se midieron por vez primera por Yajima, quien investigó la resistividad de derivados de policarbosilanos, con composición SiC, en función de la temperatura de ceramificación.⁹³ A finales de 1980, el grupo de Mackenzie llevó a cabo la caracterización eléctrica de películas delgadas de cerámicas de tipo SiC derivadas de policarbosilano y descubrieron que exhibían un comportamiento semiconductor y que podían doparse o sustituirse con boro y fósforo e incluso usarse para la fabricación de heterouniones p-n.⁹⁴⁻⁹⁶

Sorprendentemente, el estudio de las propiedades eléctricas de PDCs fue ignorado durante casi una década hasta que se retomó de nuevo en Alemania en 1999, con el trabajo en Bosch,⁹⁷ en el que se patentaron resistores electrocerámicos y en 2000 en el grupo de Greil,¹¹ en el que se realizan medidas de conductividad en microprobetas cerámicas de tipo SiCO. En la actualidad, la bibliografía sobre las propiedades eléctricas (conductividad eléctrica) de las PDCs hace referencia, principalmente, a los sistemas cerámicos terciarios de tipo SiCN,^{13-14, 98-100} así como los sistemas cerámicos de tipo SiCO.¹¹

Se han propuesto mecanismos de conducción metálica en PDCs de tipo SiCO ($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$), obtenidas a temperaturas de 1400°C, con conductividades eléctricas en torno a $0,1-1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Esta elevada conductividad se ha atribuido a la formación de una red de percolación de carbono libre en la microestructura de la misma.

Para sistemas cerámicos de tipo SiCN, se produce una evolución análoga de la conductividad eléctrica en relación a la temperatura de pirólisis.¹⁰⁰ En sistemas cerámicos de tipo SiCN con alto contenido en carbono, pirolizados a temperatura inferiores a 1000°C, el carbono se muestra como carbono grafitico siendo éste la fase principal de conducción.^{13, 98-99} Por ejemplo, para el sistema cerámico SiCN obtenido a partir del precursor polimérico polihidridometilsilazano, se pueden obtener tres tipos de materiales según la temperatura final de ceramificación¹⁴ así, desde 1000°C hasta 1400°C, la conductividad puede variar hasta en tres órdenes de magnitud. Este hecho es atribuido a la pérdida de hidrógeno residual acompañado con un incremento de la relación sp^2/sp^3 de los átomos de carbono. Por encima de los 1400°C, hay un gran

incremento de la conductividad, asociado con la formación de nanocristales de SiC y la reducción de N en la matriz amorfa del sistema cerámico. Por encima de los 1600°C, el sistema cerámico se compone de una mezcla de Si₃N₄, SiC y partículas nanocristalinas de SiC que son las responsables del aumento de la conductividad debido a la formación de caminos de percolación a través de la matriz de la cerámica.¹⁴

La conductividad de las PDCs también puede modificarse mediante la adición de partículas de relleno a la matriz precerámica. Por ejemplo, mediante la adición de MoSi₂ a precursores de tipo polisiloxanos se aumenta drásticamente la conductividad del sistema compuesto MoSi₂ /SiCO resultante hasta 14 órdenes de magnitud debido a la formación de caminos de percolación a través de las partículas de MoSi₂.^{97, 101-102} Se han realizado también investigaciones recientes, de sistemas cerámicos de tipo SiCN y SiCO en los que se ha dispersado de forma homogénea nanotubos de carbono (MWCNTs)¹⁰³⁻¹¹⁰ consiguiéndose un aumento de la conductividad eléctrica de hasta 7 órdenes de magnitud para fracciones de nanotubos de carbono inferiores al 1%.

Además, para PDCs amorfas se han realizado estudios sobre la piezoresistividad del material, es decir, el cambio de la resistividad eléctrica debido a una tensión aplicada¹¹¹ demostrando que las PDCs amorfas presentan piezoresistividades muy altas. Los coeficientes piezoresistivos de un sistema cerámico SiCN tienen valores entre 1000 y 4000, valores que son mucho más altos que los de cualquier cerámica existente. Se ha propuesto que el comportamiento piezoresistivo sigue el modelo de túnel de percolación propuesto por Saha et al.,⁸³ en el que se propone la formación de láminas de grafeno conductoras dentro de la red de nanodominios la estructura cerámica. También se han realizado estudio de piezoresistividad en sistemas terciarios de tipo SiCO.¹¹² Para sistemas SiCO, generalmente, al contrario de lo que ocurre en sistemas SiCN, la resistividad eléctrica aumenta al aumentar la tensión aplicada en la misma.

(2) Propiedades magnéticas

Hay diversos estudios en los cuales se han modificado las PDCs mediante la introducción de hierro en la estructura cerámica con el objeto de otorgarles propiedades magnéticas al material compuesto. Como métodos de síntesis para la introducción de Fe

en la microestructura, se pueden enumerar los siguientes métodos, descritos en bibliografía:

- Dispersión de partículas de α -Fe en matriz cerámica de las PDCs mediante la adicción de Fe_3O_4 en polvo al precursor polimérico inicial y tratamiento térmico en atmosfera de argón.¹¹³⁻¹¹⁴
- Rellenos de siliciuro de hierro (Fe_3Si) en espumas cerámicas.¹¹⁵
- Incorporación de átomos de Fe metálico en la estructura del precursor polimérico mediante especies organometálicas como, por ejemplo, el ferroceno $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ o derivados orgánicos.¹¹⁶⁻¹¹⁹

(3) Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de las PDCs han recibido poca atención debido a que éstas son, generalmente, de color negro. De hecho, para el sistema ternario SiCO, esta característica particular llamó tanto la atención de los investigadores que también lo llamaban “Black Glass”.¹²⁰ La razón del color negro de las PDCs ha sido atribuida generalmente a la presencia, en la estructura de cerámica, de átomos de carbono con hibridación sp^2 , que forman capas de grafeno absorbente. Por estas razones, las propiedades ópticas de las PDCs han sido poco explotadas debido a que desde el punto de vista de la absorción de luz visible, esta restricción impide la viabilidad de las PDCs para la producción de dispositivos ópticos.

Soraru estudió la posibilidad de controlar la composición de sistemas ternarios SiCO con el objetivo de reducir al mínimo la presencia de carbono libre para producir un compuesto estequiométrico de tipo SiCO transparente usando precursores de tipo Si-H.¹²¹⁻¹²²

(4) Propiedades químicas

- *Resistencia a la oxidación*

Las PDCs han sido inicialmente desarrolladas para aplicaciones a altas temperaturas y, por lo tanto, su resistencia a la oxidación y resistencia a las altas temperaturas han sido probablemente sus propiedades más estudiadas.¹²³⁻¹³² Se han realizado algunos estudios acerca de la resistencia a la oxidación de los sistemas cerámicos de tipo SiC, SiCO, SiCN y SiCBN. En general, para PDCs pirolizadas a temperaturas lo suficientemente altas como para garantizar la eliminación completa del hidrógeno del sistema, las curvas de oxidación observadas tienen forma parabólica.^{26, 123, 125, 129, 133-134} Estos estudios han mostrado la formación de una capa densa y continua de óxido (sin burbujas o grietas). También se han realizado algunos trabajos, en los que se estudia la cinética de oxidación de cerámicas de tipo SiCO según el contenido de carbono libre presente en su estructura.¹³⁵ A pesar del interés de esta propiedad, los estudios existentes acerca de la cinética de oxidación son principalmente cualitativos, lo que no permite el desarrollo de modelos con capacidad predictiva con vistas a su potencial aplicación, para lo que se requieren estudios más exhaustivos de la cinética del proceso.

- *Estabilidad química*

Se ha estudiado la estabilidad química de cerámicas de tipo SiCO con diferentes cantidades de carbono libre¹⁸ en soluciones muy básicas o ácidas (HF). Las PDCs de tipo SiCO presentan una mayor estabilidad que la sílice pura, SiO₂, tanto en los medios básicos como ácidos debido al carácter de la unión Si-C, que es menos vulnerable a los ataques nucleofílicos y presenta un mayor grado de desorden composicional así como a la presencia de la red entrecruzada de carbono, ya sea unida a átomos de Si o presente como carbono libre, que impide el transporte reactivo localmente. Si el sistema cerámico SiCO se forma por ceramificación a temperaturas altas, superiores a 1200°C, se produce una separación de fases de SiO₂, SiC y regiones de carbono y la durabilidad química disminuye ya que la especie de SiO₂ puede ser extraída de la matriz cerámica.¹⁸ Esto se ha aprovechado para la fabricación de cerámicas muy porosas mediante la extracción total de SiO₂, en medios muy ácidos y tiempos prolongados de exposición

del material en la solución,¹³⁶⁻¹³⁸ obteniéndose altos valores de área superficial específica de hasta 700 m²/g y alto volumen de poros de hasta 1,2 cm³/g.

(5) Propiedades mecánicas

En este apartado cabe hacer distinción de las propiedades mecánicas entre las distintas formas en las que se pueden obtener los sistemas cerámicos de PDCs, clasificando los materiales obtenidos en fibras (*PDCF*, *polymer derived ceramics fibers*) y las llamadas cerámicas en “bulk” cuya definición incluye tanto las cerámicas obtenidas en films como las piezas densas.

✓ Fibras (*PDCF*):

La investigación de *PDCF* han tenido un gran interés históricamente en el campo de las PDCs debido a su gran resistencia a la tracción y su alto módulo de Young, encontrándose valores de hasta 6.2 y 440 GPa, respectivamente. Las primeras fibras fueron obtenidas por Nippon Carbon Co., Ltd., Japan, conocidas como fibras Nicalon y derivadas de precursores policarbosilanos (SiC). Estas fibras exhiben una alta resistencia a temperatura ambiente y un elevado módulo elástico, con valores de hasta 280 GPa. Poseen muy buena estabilidad a temperaturas de hasta 1350°C. Mediante un control cuidadoso de la composición de las fibras de PDCs se han conseguido propiedades mecánicas muy próximas a las del SiC.

Para mejorar las propiedades mecánicas de las fibras Nicalon obtenidas hasta el momento se llevaron a cabo la modificación de las mismas con alcóxidos de titanio¹³⁹ y mediante la inclusión aluminio y zirconio, mejorando sus propiedades mecánicas y conservándose éstas hasta una temperatura de 1900°C.¹⁴⁰⁻¹⁴¹

También se han sinterizado y caracterizado mecánicamente fibras obtenidas mediante precursores de tipo polisilazanos modificados con boro, produciendo fibras de tipo BN y SiBCN. Éstas poseen una resistencia a tracción de 1.3 GPa, un módulo elástico de 170 GPa y son estables térmicamente hasta 1500°C.¹⁴² Las fibras de tipo BN presentan una mayor densidad y después de una ceramificación a 2000°C presentan una resistencia a la tracción de 1.5 GPa y un módulo elástico de 365 GPa.

✓ PDCs en “bulk”

Cabe destacar que la investigación de las propiedades mecánicas de las PDCs, a excepción de las fibras, se ha visto obstaculizada principalmente debido a la limitación de la fabricación de probetas de ensayos de tamaños adecuados. Aun así, se han desarrollado dos métodos para procesar pequeñas muestras de PDCs en “bulk”, la primera mediante prensado en caliente (Hotpressing), donde se obtienen piezas monolíticas densas y libres de grietas^{43, 143} y la segunda se basa en la formación de láminas delgadas mediante “casting” por sol-gel¹⁴⁴ o mediante polímeros líquidos,¹⁴⁵ consiguiéndose láminas densas o pequeñas probetas adecuadas para los ensayos mecánicos de flexión y rotura. En el campo de las PDCs dos sistemas cerámicos se han estudiado con especial detalle en cuanto a sus propiedades mecánicas; los sistemas de tipo SiCO^{144, 146} y los de tipo SiCN.^{145, 147-150} En ambos sistemas las propiedades mecánicas se han estudiado en función de las distintas temperaturas de ceramificación, aunque cabe señalar que en el caso del sistema cerámico de tipo SiCO, también se ha investigado la influencia de la composición en las propiedades mecánicas.^{144, 151} A modo de resumen, las propiedades mecánicas descritas en la bibliografía con respecto a los dos sistemas cerámicos son mostradas en las tablas 1.1 y 1.2, según el método de preparación, el precursor polimérico de partida y las condiciones de ceramificación:

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas reportadas en bibliografía para sistemas cerámicos PDCs de tipo SiC, SiCN y SiCO.

<i>Sistema</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Modulo elástico, E</i>	<i>Dureza Vickers, H (GPa)</i>	<i>Tensión de fractura, σ_F</i>	<i>Ratio de Poisson (n)</i>	<i>Tenacidad, K_{IC} (MPa.m^{1/2})</i>	<i>Coefficiente de expansión térmico</i>
<i>SiCN (CERASET)</i>	1.85-2.16 ¹⁵² 2.3 ¹⁵³	82-140 ¹⁴⁵ 155 ¹⁵³	8.3-11.3 ¹⁴⁵ 15-26 ¹⁵³	<1100 ¹⁵³	0.21-0.24 ¹⁴⁵	0.56-1.3 ¹⁵⁴ 2-3 ¹⁵⁵	
<i>SiCN (NCP200)¹⁴⁷</i>	2.32	110-130	11-15	<118	-	-	-
<i>SiCN (VT50)¹⁵⁰</i>	1.95	105	6.1	88-146	-	2.1	3.08-3.96 [□]
<i>SiCN (HVNG/HPS)¹⁵⁶</i>	2.6	109-118	7.9-12.8	80-235	-	-	-
<i>SiC(O) (AHPCS)¹⁵⁷</i>	2.3-2.9 [□]		9-13			1.4-1.67	
<i>SiCO (sol gel)¹⁴⁴</i>	1.7-2.28	57-113	4.7-9.3	70-900		0.57-0.77 ¹⁵⁸	3.21 ¹⁵⁸
<i>SiCO (MK)¹⁵⁹</i>	2.23	101	6.4		0.11		
<i>SiCO (SR350)¹⁴⁶</i>	2.35	97.9	8.5	133-612		1.8	3.14

Tabla 1.2. Condiciones de ceramificación de las probetas en los ensayos de propiedades mecánicas reportados en bibliografía para sistemas cerámicos PDCs de tipo SiC, SiCN y SiCO.

<i>Sistema</i>	<i>Condiciones de ceramificación</i>
<i>SiCN</i> <i>(CERASET)</i>	¹¹⁵ Ceramificación entre 800-1000°C ¹²² Ceramificación entre 800-1000°C ¹²³ Ceramificación a 1000°C ¹²⁴ Ceramificación entre 800-1000°C ¹²⁵ Proceso Ruta en polvo
<i>SiCN</i> <i>(NCP200)</i>	¹¹⁷ Ceramificación a 1100°C (4h)
<i>SiCN</i> <i>(VT50)</i>	¹²⁰ Ceramificación a 1050°C (Ruta de polvo) △ Ceramificación a 1200°C
<i>SiCN (HVNG/HPS)</i>	¹²⁶ Ceramificación entre 1100°C y 1550°C (6h) ♯ Ceramificación a 1400°C (6h)
<i>SiC(O)</i> <i>(AHPCS)</i>	¹²⁷ Ceramificación entre 1000°C y 1600°C (4h) ♯ (13GPa) Ceramificación a 1200°C y (9GPa) Ceramificación a 1600°C
<i>SiCO</i> <i>(sol gel)</i>	¹¹⁴ Ceramificación a 1100°C (2h) ¹²⁸ Ceramificación a 1100°C (2h)
<i>SiCO</i> <i>(MK)</i>	¹²⁹ Ceramificación a 1100°C (2h)
<i>SiCO</i> <i>(SR350)</i>	¹¹⁶ Ceramificación a 1100°C a 1600°C

1.6. APLICACIONES DE LAS PDCs

Debido a las buenas propiedades eléctricas, térmicas, químicas, mecánicas y biológicas de las PDCs, éstas presentan una gran variedad potencial de aplicaciones muy importantes en el campo de la ingeniería. Han sido enumeradas anteriormente las numerosas ventajas de las PDCs en comparación con las cerámicas convencionales así como la posibilidad de dirigir sus propiedades finales de las cerámicas ajustando su composición y microestructura. Así, es posible dirigir las mismas para que puedan desarrollar una aplicabilidad u otra en la industria. Las propiedades de las PDCs en relación a la contracción, la fuerza, la dilatación térmica, conductividad eléctrica, conductividad térmica, resistencia a la oxidación, capacidad calorífica, resistencia al choque térmico y otros pueden ser modificadas introduciendo modificaciones en el método de procesado. En este apartado, se van a enumerar algunas de las aplicaciones más importantes actuales en la industria y en el campo de la ingeniería.

✓ *Calefactores cerámicos*

Debido a las excelentes propiedades de las PDCs en cuanto a estabilidad térmica y resistencia a la oxidación, es posible utilizarlas como resistencias en calefactores cerámicos. Este tipo de calefactores cerámicos se pueden encontrar en las bujías de precalentamiento para motores diésel producidas por BOSCH GmbH (Germany). Las bujías de incandescencia cerámica fueron la primera aplicación industrial de los sistemas de PDCs derivados de polisiloxanos. Estas nuevas bujías tienen una vida larga, menores corrientes de entrada, mayores velocidades de calentamiento y temperaturas de trabajo en comparación con las bujías metálicas tradicionales. La mayor velocidad de calentamiento y mayor temperatura de trabajo supone una fuerte reducción de partículas de hollín e hidrocarburos inquemados en la fase inicial de una máquina diésel. Este comportamiento en particular es un importante paso para la reducción de la contaminación producida por vehículos diésel y reducir el consumo de diésel en los mismos.



Figura 1.8. Ejemplo de microcalefactor cerámico obtenidos a partir de PDCs de tipo SiCNO (Rishi Raj, University of Colorado, Boulder, USA).¹⁶⁰

También se han aplicado las PDCs como microcalefactores cerámicos (figura 1.8). El dispositivo se realiza con PDCs del tipo SiCNO y proporciona una combinación de altas velocidades de calentamiento, tiempos cortos de respuestas y un alto número de ciclos de calentamientos (vida útil larga).¹⁶⁰

✓ *Recubrimientos cerámicos*

Debido a que para la obtención de PDCs se parte de un precursor polimérico líquido, se pueden preparar recubrimientos y membranas por la técnica de deposición de fase líquida (*LPC, liquid phase deposition*). Esta técnica es una alternativa más barata a las técnicas de PVD (*Physical Vapor Deposition*) y CVD (*Chemical Vapor Deposition*). En estas técnicas se llevan a cabo la deposición de los precursores poliméricos líquidos y/o soluciones poliméricas orgánicas sobre un sustrato con una posterior ceramificación del recubrimiento. Hay que mencionar que debido a la contracción isotrópica que sufren las PDCs durante el ceramificado, no es posible obtener recubrimientos con espesores superiores a 100-200 nm. La contracción isotrópica provoca un estrés en la interfase entre sustrato y recubrimiento que termina produciendo grietas, con las consecuentes fracturas de los mismos.^{126, 161-162} Esta contracción puede modificarse añadiendo cargas o mediante la deposición de multicapas.

Las películas delgadas de SiCN, tienen una gran potencial como protectores frente al desgaste o a la oxidación¹⁶³ y también como dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos. Para esto se debe tener en cuenta que la mayoría de los metales tienen bajos puntos de fusión y por ello la preparación de recubrimientos en metales^{16, 164-167}

debe hacerse a temperaturas más bajas que el punto de fusión del metal con el fin de evitar daños térmicos en el mismo. Los recubrimientos de cerámicas de tipo SiCO¹⁶⁷⁻¹⁶⁸ son usados como revestimientos resistentes a altas temperaturas mediante cristales y fibras de óxido. Así, las fibras son protegidas contra incendios y corrosión.

También existen recubrimientos cerámicos de tipo SiCN en sustratos SiC/C/C utilizados como protección mecánica y de corrosión.¹⁶ Para estos sistemas, el método utilizado para la deposición es el spray-coating y se repite el proceso de deposición para obtener resultados óptimos. El resultado es un recubrimiento denso y libre de grietas.

También es posible la obtención de membranas porosas cerámicas de tipo SiCN, utilizando métodos de deposición de spin-coating sobre sustrato poroso de Si₃N₄ y obteniéndose espesores de 200 nm para deposiciones simples y de 500 nm para deposiciones dobles (Figura 1.9). Estas membranas pueden usarse como membranas selectivas en separaciones de gases.¹⁶⁹⁻¹⁷⁰ La ventaja de estas membranas comparadas con las membranas convencionales, es que tiene una gran estabilidad a altas temperaturas. Cabe destacar, que se han creado membranas selectivas de PDCs adecuadas para la separación a alta temperatura de hidrógeno (Japan Fine Ceramics Center, Nagoya, Japón).

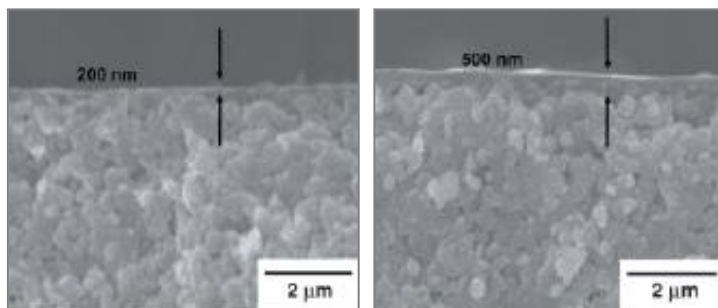


Figura 1.9. Ejemplo de recubrimiento cerámico de tipo SiCN sobre sustrato poroso de Si₃N₄ obtenido mediante spin-coating (Völger, K.W., Darmstadt, Alemania).¹⁷¹

✓ *Sistemas de frenos de SiC/C/C para motocicletas*

Se han desarrollado discos de frenos (figura 1.10), patentados como STARBLADE™ por la empresa Starfire Systems Inc., mediante procesos de infiltración de una matriz de composite SiC/C/C con precursor polimérico comercial de tipo polisiloxano y posterior proceso de ceramificación. En este procedimiento son necesarios varios procesos de infiltración sucesivos para conseguir cerámicas densas. Estos sistemas cerámicos ofrecen mayor desarrollo del frenado y alargan la vida útil de los discos de freno además de proporcionar mayores fuerzas de frenado y disminuir el deterioro de los mismos por el uso. Otra gran ventaja de gran importancia es la baja densidad que tienen las piezas construidas con PDCs, lo que se traduce en la reducción de peso de las motocicletas.



Figura 1.10. Discos de frenos cerámicos de tipo SiC/C/C desarrollados por STARBLADE™ Starfire System Inc.

✓ *Sistemas microelectromecánicos (MEMS)*

La fabricación de sistemas microelectromecánicos (MEMS) (figura 1.11) es otra aplicación potencial de las cerámicas de tipo SiCO derivadas de polisiloxanos que ha despertado bastante interés y está siendo actualmente objeto de una intensa investigación y desarrollo.^{3, 24, 27, 31, 172-173}

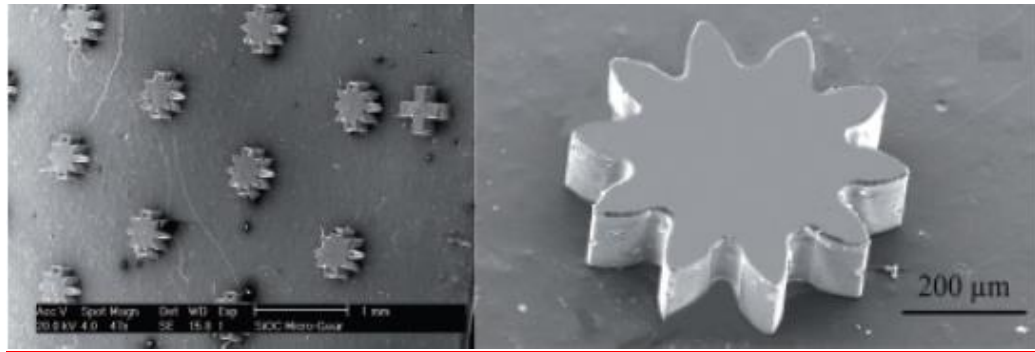


Figura 1.11. Ejemplo de microengranaje cerámico de tipo SiCO (Harshe, R. Darmstadt, Alemania).²³

Para la fabricación de MEMS, los precursores poliméricos deben cumplir varios requisitos: suficiente capacidad de mojado del micromolde por el polímero, solidificación del polímero mediante tratamiento químico o térmico después de completar el relleno del molde para la retención de la forma y un fácil desmoldado del “material en verde” del microcomponente. A continuación se lleva a cabo la ceramificación, obteniéndose el MEMS cerámico. La fabricación de los componentes MEMS requiere el mezclado de los rellenos, activos y pasivos, y una posterior homogeneización junto con el precursor polimérico.^{23, 132, 174}

✓ *Espumas cerámicas SiCO*

Recientemente, se ha desarrollado un proceso de fabricación de espumas cerámicas de tipo SiCO.^{128, 175-177} Este método implica la obtención de espumas (“foaming”) de soluciones homogéneas de resinas siliconadas con la adición o no adición de precursores de tipo poliuretano (polioles e isocianatos). Este proceso de obtención es simple y barato, pudiéndose obtener cerámicas muy porosas con distintas formas. Este proceso finaliza con una ceramificación a temperaturas entre 1000-1200°C en atmosferas de nitrógeno y los productos obtenidos tienen unas densidades entre 0.15 y 0.60 g/cm³ (7-28% de densidad relativa) y tamaños de poros entre 100-800 µm. Este método también puede aplicarse a espumas cerámicas con propiedades funcionales mediante la adición de rellenos que permiten obtener espumas cerámicas (Figura 1.12) con funcionalidades eléctricas y magnéticas. También pueden obtenerse microespumas

cerámicas utilizando cargas de sacrificio, generalmente microesferas de PMMA,¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ que al descomponerse durante la ceramificación del precursor polimérico, resultan en un producto con una microporosidad homogénea y mejores propiedades mecánicas en comparación con macroespumas de la misma densidad obtenidas mediante el “foaming” de resinas siliconadas.

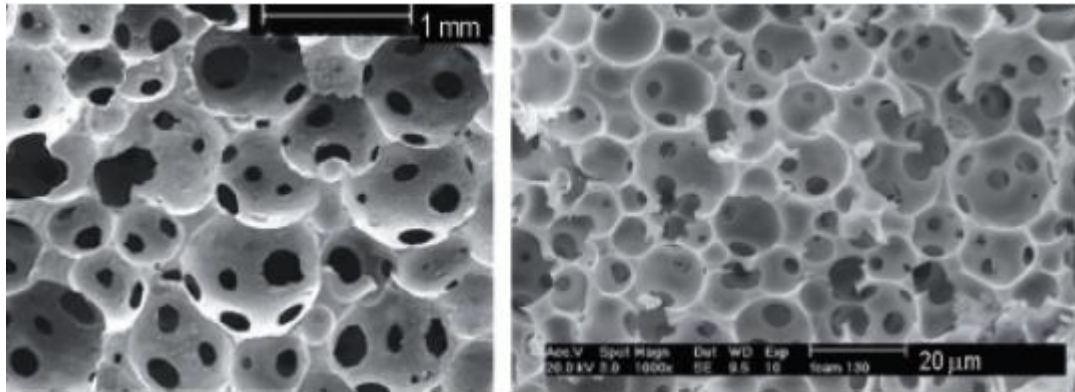


Figura 1.12. Ejemplos de macroespumas (izquierda) y microespumas (derecha) cerámicas obtenidas a partir de PDCs del tipo SiCO (Colombo P., University of Padova, Italia).¹⁸⁰⁻¹⁸¹

Este proceso aprovecha varias de las numerosas ventajas que tienen las PDCs, como son su baja densidad, baja conductividad térmica, altas resistencias al choque térmico, pequeñas constantes dieléctricas, las altas resistencias químicas, etc. que las hacen ser muy buenas candidatas para diversas aplicaciones como micro y macroespumas cerámicas tanto estructurales como funcionales (aislantes térmicos, procesos de infiltración líquido-metal, procesos de absorción, soportes catalíticos, estructuras ligeras, etc.).^{128, 179, 182-184}

✓ Componentes de precisión de SiCO

La capacidad de adaptar el coeficiente de expansión térmica de los sistemas cerámicos de PDCs mediante la adición de diferentes rellenos en las mismas (Al_2O_3 , SiO_2 , etc.)¹⁸⁵⁻¹⁸⁷ hace posible que se puedan utilizar dispositivos cerámicos de PDCs en uniones cerámicas-metal (Figura 1.13), reduciéndose el estrés en este tipo de uniones. Esto permite utilizar PDCs en piezas de equipamientos expuestas a ambientes de

corrosión o en condiciones extremas de trabajo, como por ejemplo, en dispositivos de bombas químicas (Figura 1.14).¹⁸⁸ Este tipo de aplicación es posible debido a la facilidad de conformado de los precursores cerámicos que permite fabricar cerámicas con formas complejas.

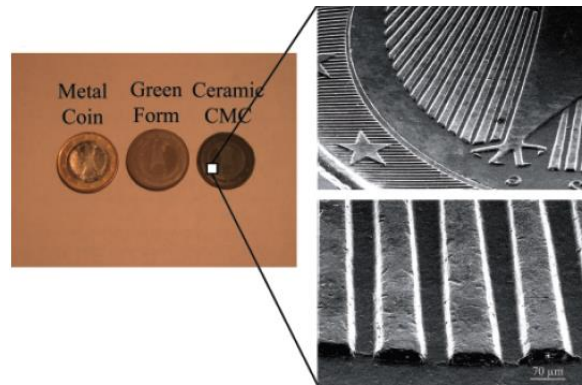


Figura 1.13. Ejemplo de conformado de formas complejas obtenidas a partir de PDCs con retención de forma tras el desmoldado y ceramificación de las mismas.¹⁸⁹

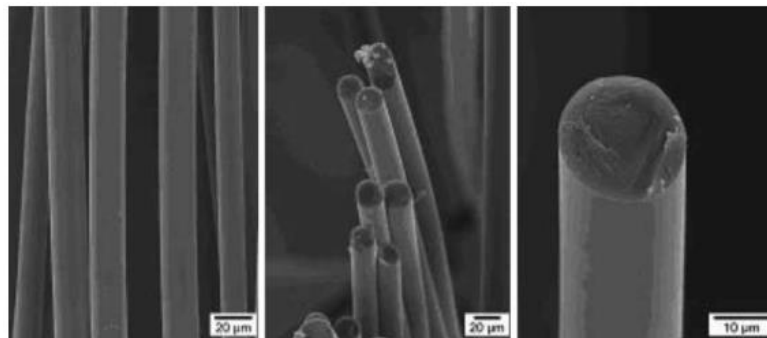


Figura 1.14. Ejemplo de dispositivo con alta precisión para bombas de vacío, en el que se consigue un coeficiente de expansión térmica similar a la del acero (Greil P., University of Erlangen, Alemania).³²

✓ **Fibras de PDCs**

Las fibras de carbono tienen una alta resistencia y se utilizan para reforzar los sistemas cerámicos convencionales, como por ejemplo, los sistemas de discos o componentes aeroespaciales. Sin embargo, son muy sensibles a la oxidación y a la

corrosión. Es en este aspecto donde toma una gran importancia el desarrollo de fibras de PDCs (Figura 1.15). Hasta el momento, se han conseguido preparar fibras de SiC, fibras Nicalon (Nippon Carbon Co., Ltd., Japan). Los grupos de investigación de los profesores Jansen y Bernard, han trabajado sobre los métodos de síntesis y las propiedades de fibras de tipo SiBCN.^{26, 190-193 33, 142, 194-195} También se han obtenido fibras de tipo BN usando poliborazanos como material precursor de partida.^{194, 196-198} Con estos procedimientos se obtienen fibras de alta resistencia mecánica combinada con altas resistencias a la oxidación y corrosión, reduciéndose los ataques corrosivos y oxidativos durante la fabricación de cerámicas reforzadas con fibras.



*Figura 1.15. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de fibras obtenidas a partir de PDCs.*¹⁹⁵

✓ **Baterías de ión Litio**

Se ha demostrado por varios autores que las PDCs son capaces de acomodar átomos de litio en su estructura, lo que ha llevado a que se realicen numerosos estudios acerca de su viabilidad como ánodos en baterías de ión-litio.^{9-10, 21, 199-201} Hay una gran variedad de sistemas de PDCs que han sido investigados para el desarrollo del electrodo negativo de las baterías de ión-Li debido a la alta capacidad de inserción de Li que tienen estos sistemas cerámicos en sus estructuras.²⁰²⁻²⁰⁶ Los materiales candidatos a ánodos de baterías de ión Li deben cumplir los siguientes requisitos:

- Alta resistencia química en el electrolito
- Alta capacidad

- Bajos cambios de volumen en proceso de carga/descarga
- Bajo coste y bajo peso
- Alta movilidad del litio para conseguir alta corriente.

Las PDCs cumplen con la mayoría de los requisitos aunque éstas no son, actualmente, viables para esta aplicación debido a que las aplicaciones reales de las baterías de ión Li (vehículos híbridos, dispositivos electrónicos portables, telefonía móvil, etc) requieren más potencias y energías de las obtenidas hasta ahora.

Uno de los inconvenientes que se encuentran en este campo de investigación, y un factor limitante en la preparación de los ánodos de las baterías de ión Li con los sistemas cerámicos de PDCs, son los importantes cambios de volumen que sufren estos materiales en los procesos de inserción/extracción de iones de litio durante los ciclos de carga/descarga que sufre una batería. Para solucionar estos problemas se han realizado numerosos estudios basados en sistemas híbridos, en los que se combinan los sistemas cerámicos de PDCs con grafito, grafeno o nanocomposites de carbono (Si/grafito, Si/grafeno y Si/carbono nanocomposites)^{103-105, 108, 207-208} y nuevas arquitecturas de estos sistemas de ánodos, nanotubos, sistemas core-shell y otras disposiciones obteniéndose sistemas anódicos más estables (incluso después de más de 100 ciclos de carga/descarga).^{199, 205, 207-215} También hay estudios centrados en la influencia de la composición (SiC, C, SiO₂, Si₃N₄, etc.) en la capacidad de inserción de Li de estos sistemas cerámicos de PDCs.^{201, 206, 216-217}

✓ *Otras aplicaciones*

Existen muchas otras posibles aplicaciones de la PDCs como pueden ser la funcionalización de superficies y la construcción de sistemas estructurados mediante métodos litográficos (Figuras 1.16 y 1.17),^{3, 31, 218-221} que permiten después del recubrimiento de un sustrato con un precursor polimérico, llevar a cabo el entrecruzamiento de partes seleccionadas mediante radiación UV, disolviendo las partes no entrecruzadas del precursor y llevando a cabo una posterior ceramificación, pudiéndose obtener estructuras complejas (microestructuras funcionales, MEMS, microcomponentes, etc.).^{3, 31, 220}

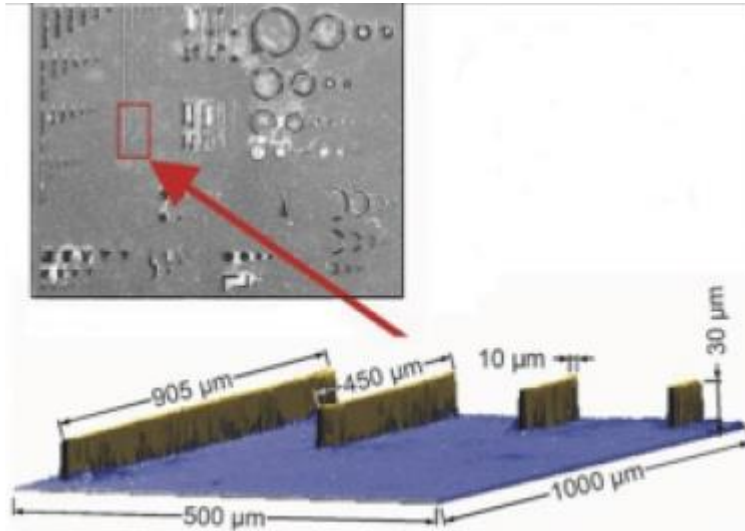


Figura 1.16. Ejemplo de fabricación de sistemas cerámicos de tipo SiCN mediante métodos litográficos.²²²

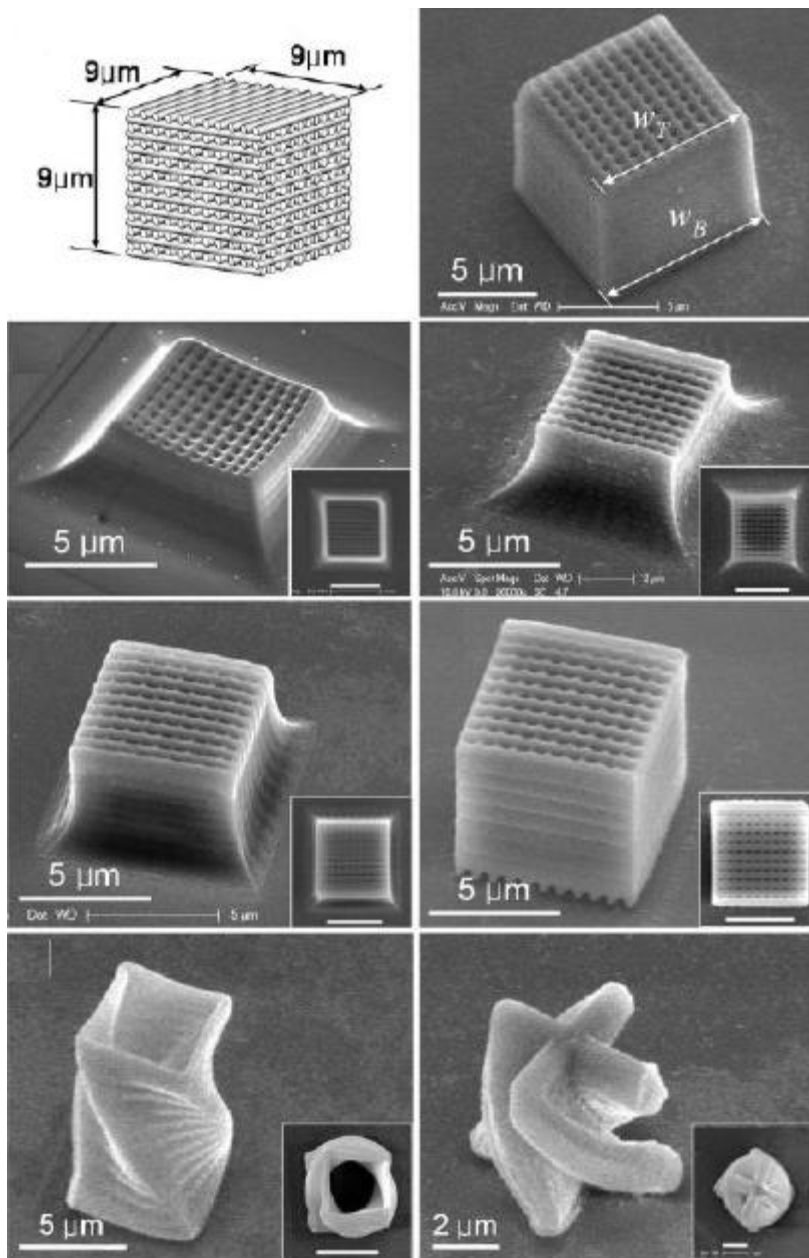


Figura 1.17. Ejemplo de fabricación de sistemas cerámicos tridimensionales de tipo SiCN mediante métodos nanolitográficos con distintos porcentajes de rellenos (Pham T.A., Chungnam National University, Corea).¹⁸⁸

La ingeniería espacial es otro campo de aplicación de gran interés de estos materiales (Figura 1.18),^{2, 32} como componentes resistentes a la corrosión, oxidación y de gran resistencia al choque térmico. Otro ejemplo interesante, recién publicado, es la aplicación de las PDCs como actuadores, cuyo material (film de tipo CN obtenido

mediante VDP) que presentan un movimiento unidireccional por ejemplo en ambientes con pequeñas fluctuaciones de humedad ambiental.¹⁰⁴



Figura 1.18 Ejemplo de aplicación de sistemas cerámicos PDCs en el campo aeroespacial (Bongio E., Starfire Systems Inc.).

1.7. REFERENCIAS:

1. Morales Güeto, J., *Tecnología De Materiales Cerámicos*; Ediciones Díaz de Santos, 2005; Vol. 1, p 400.
2. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D., Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
3. Liew, L. A.; Zhang, W. G.; Bright, V. M.; An, L. N.; Dunn, M. L.; Raj, R., Fabrication of Sicn Ceramic Memes Using Injectable Polymer-Precursor Technique. *Sensors and Actuators a-Physical* **2001**, *89*, 64-70.
4. Riedel, R.; Kleebe, H. J.; Schonfelder, H.; Aldinger, F., A Covalent Micro Nanocomposite Resistant to High-Temperature Oxidation. *Nature* **1995**, *374*, 526-528.
5. Kumar, N. V. R.; Prinz, S.; Cai, Y.; Zimmermann, A.; Aldinger, F.; Berger, F.; Muller, K., Crystallization and Creep Behavior of Si-B-C-N Ceramics. *Acta Materialia* **2005**, *53*, 4567-4578.
6. Baldus, H. P.; Passing, G.; Sporn, D.; Thieraf, A., *Si-B-(N,C) a New Ceramic Material for High Performance Applications*; American Ceramic Society, Westerville, OH (United States), 1995, p Medium: X; Size: pp. 75-84.
7. Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Kloneczynski, A., Silicon Based Polymer Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications. A Review. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 425-444.
8. Riedel, R.; Kienzle, A.; Dressler, W.; Ruwisch, L.; Bill, J.; Aldinger, F., A Silicoboron Carbonitride Ceramic Stable to 2,000 Degrees C. *Nature* **1996**, *382*, 796-798.
9. Liebau-Kunzmann, V.; Fasel, C.; Kolb, R.; Riedel, R., Lithium Containing Silazanes as Precursors for Sicn : Li Ceramics - a Potential Material for Electrochemical Applications. *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 3897-3901.
10. Graczyk-Zajac, M.; Fasel, C.; Riedel, R., Polymer-Derived-Sicn Ceramic/Graphite Composite as Anode Material with Enhanced Rate Capability for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 6412-6418.
11. Cordelair, J. G., P., Electrical Conductivity Measurements as a Microprobe for Structure Transitions in Polysiloxane Derived Si-O-C Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1947-1957.

12. Van Lam, N.; Zanella, C.; Bettotti, P.; Soraru, G. D., Electrical Conductivity of Silicon Ceramics by the Powder-Solution-Composite Technique. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97*, 2525-2530.
13. Trassl, S.; Puchinger, M.; Rossler, E.; Ziegler, G., Electrical Properties of Amorphous Silicon-Ceramics Derived from Polyvinylsilazane. *Journal of the European Ceramic Society* **2003**, *23*, 781-789.
14. Haluschka, C.; Engel, C.; Riedel, R., Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Polysilazanes Part II. Investigation of Electrical Properties. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1365-1374.
15. Bernardo, E.; Fiocco, L.; Parcianello, G.; Storti, E.; Colombo, P., Advanced Ceramics from Pre-ceramic Polymers Modified at the Nano-Scale: A Review. *Materials* **2014**, *7*, 1927-1956.
16. Unger, B.; Rurack, K.; Muller, R.; Resch-Genger, U.; Buttke, K., Effects of the Sol-Gel Processing on the Fluorescence Properties of Laser Dyes in Tetraethoxysilane Derived Matrices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, *19*, 799-802.
17. Haberecht, J.; Krumeich, F.; Stalder, M.; Nesper, R., Carbon Nanostructures on High-Temperature Ceramics - a Novel Composite Material and Its Functionalization. *Catalysis Today* **2005**, *102*, 40-44.
18. Soraru, G. D.; Modena, S.; Guadagnino, E.; Colombo, P.; Egan, J.; Pantano, C., Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 1529-1536.
19. Iwamoto, Y.; Volger, W.; Kroke, E.; Riedel, R.; Saitou, T.; Matsunaga, K., Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Organometallic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2170-2178.
20. Wang, X.; Wang, J.; Wang, H., Synthesis, Characterization and Ceramization of a Novel Vinyl-Rich Liquid Precursor for Si(O)C Ceramic. *Ceramics International* **2013**, *39*, 9033-9039.
21. Kolb, R.; Fasel, C.; Liebau-Kunzmann, V.; Riedel, R., SiC/C-Ceramic Composite as Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 3903-3908.
22. Soraru, G. D.; Dandrea, G.; Campostrini, R.; Babonneau, F.; Mariotto, G., Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide

Classes Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds. *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, 78, 379-387.

23. Harshe, R.; Balan, C.; Riedel, R., Amorphous Si(Al)O_c Ceramic from Polysiloxanes: Bulk Ceramic Processing, Crystallization Behavior and Applications. *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, 3471-3482.

24. Liu, Y. P.; Liew, L. A.; Luo, R. L.; An, L. N.; Dunn, M. L.; Bright, V. M.; Daily, J. W.; Raj, R., Application of Microforging to SiCn Membranes Fabrication. *Sensors and Actuators a-Physical* **2002**, 95, 143-151.

25. Rahn, J. A.; Laine, R. M.; Zhang, Z. F., *The Catalytic Synthesis of Inorganic Polymers for High-Temperature Applications and as Ceramic Precursors*, 1990; Vol. 171, p 31-38.

26. Baldus, P.; Jansen, M.; Sporn, D., Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications. *Science* **1999**, 285, 699-703.

27. Liew, L. A., et al., Ceramic Membranes - New Materials, Innovative Processing and Future Applications. *American Ceramic Society Bulletin* **2001**, 80, 25-30.

28. Majumdar, A.; Jana, S., Glass and Glass-Ceramic Coatings, Versatile Materials for Industrial and Engineering Applications. *Bulletin of Materials Science* **2001**, 24, 69-77.

29. Colombo P., R. R., Sorarú G. D., Kleebe H. J., Historical Review of the Development of Polymer Derived Ceramics (PDCs). In *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications*, DEStech Publications Inc.: Lancaster, PA., 2010; Vol. 1, pp 1-13.

30. Colombo P., R. R., Sorarú G. D., Kleebe H. J., *Polymer Derived Ceramics from Nanostructure to Applications*; DEStech Publications, Inc.: Lancaster, Pennsylvania 17602 U.S.A., 2010; Vol. 1, p 490.

31. Schulz, M., Polymer Derived Ceramics in Membranes - a Review on Production Processes and Application. *Adv. Appl. Ceram.* **2009**, 108, 454-460.

32. Greil, P., Polymer Derived Engineering Ceramics. *Advanced Engineering Materials* **2000**, 2, 339-348.

33. Miele, P.; Bernard, S.; Cornu, D.; Toury, B., Recent Developments in Polymer-Derived Ceramic Fibers (PDCFs): Preparation, Properties and Applications - a Review. *Soft Materials* **2006**, 4, 249-286.

34. Luh, T.-Y.; Liu, S.-T., Synthetic Applications of Allylsilanes and Vinylsilanes. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd: 2003; pp 1793-1868.
35. Ainger, F. W.; Herbert, J. M., "The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids" In *Special Ceramics*, Popper, P., Ed. Academic press: New York, 1960; pp 168-182.
36. Chantrell, P. G.; Popper, P., Inorganic Polymers and Ceramics. In *Special Ceramics*, Popper, P., Ed. Academic press: New York, 1965; pp 87-103.
37. Verbeek, W. Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitrides. November 8, 1973.
38. Verbeek, W.; Winter, G. Formkoerper Aus Siliciumcarbid Ad Verfahren Zu Iher Herstellung. 1974.
39. Winter, G.; Verbeek, W.; Mansmann, M. Formkoerper Aus Homogenen Mischungen Von Siliciumcarbid Und Siliciumnitrid Und Verfahren Zu Ihrer Herstellung. 1974.
40. Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M., Continuous Silicon-Carbide Fiber of High-Tensile Strength. *Chemistry Letters* **1975**, 931-934.
41. Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Okamura, K.; Matsuzawa, T., Development of High-Tensile Strength Silicon-Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor. *Nature* **1978**, 273, 525-527.
42. Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Klonczynski, A., Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications - a Review. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, 114, 425-444.
43. Riedel, R.; Passing, G.; Schonfelder, H.; Brook, R. J., Synthesis of Dense Silicon-Based Ceramics at Low-Temperatures. *Nature* **1992**, 355, 714-717.
44. Mera, G.; Riedel, R., Organosilicon Based Polymers as Precursors for Ceramics. In *Polymer Derived Ceramics from Nano-Structure to Applications*, Inc., D. P., Ed. Lancaster, PA, USA, 2010; pp 51-89.
45. Wang, Z. C.; Aldinger, F.; Riedel, R., Novel Silicon-Boron-Carbon-Nitrogen Materials Thermally Stable up to 2200 Degrees C. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, 2179-2183.
46. Seyferth, D.; Plenio, H., Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, 73, 2131-2133.

47. Su, K.; Remsen, E. E.; Zank, G. A.; Sneddon, L. G., Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of Borazine-Modified Hydridopolysilazanes - New Polymeric Precursors to Sincb Ceramic Composites. *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 547-556.
48. Kleebe, H. J.; Gregori, G.; Babonneau, F.; Blum, Y. D.; MacQueen, D. B.; Masse, S., Evolution of C-Rich Sioc Ceramics - Part I. Characterization by Integral Spectroscopic Techniques: Solid-State Nmr and Raman Spectroscopy. *International Journal of Materials Research* **2006**, *97*, 699-709.
49. Gregori, G.; Kleebe, H. J.; Blum, Y. D.; Babonneau, F., Evolution of C-Rich Sioc Ceramics - Part Ii. Characterization by High Lateral Resolution Techniques: Electron Energy-Loss Spectroscopy, High-Resolution Tem and Energy-Filtered Tem. *International Journal of Materials Research* **2006**, *97*, 710-720.
50. Kleebe, H.-J.; Blum, Y. D., Sioc Ceramic with High Excess Free Carbon. *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 1037-1042.
51. Dibandjo, P.; Dire, S.; Babonneau, F.; Soraru, G. D., New Insights into the Nanostructure of High-C Sioc Glasses Obtained Via Polymer Pyrolysis. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A* **2008**, *49*, 175-178.
52. Blum, Y. D.; MacQueen, D. B.; Kleebe, H.-J., Synthesis and Characterization of Carbon-Enriched Silicon Oxycarbides. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 143-149.
53. Miller, R. D.; Michl, J., Polysilane High Polymers. *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 1359-1410.
54. West, R., The Polysilane High Polymers. *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *300*, 327-346.
55. Miller, R. D., Polysilanes a New Look at Some Old Materials.Pdf>. *Angewandte Chemie-International Edition* **1986**, *101*, 8.
56. Sheats, J. E.; Carraher, C. E.; Pittman, C. U.; Zeldin, M.; Culbertson, B. M., *Inorganic and Organometallic Polymers - an Overview*, 1996, p 3-37.
57. Schilling, C. L.; Wesson, J. P.; Williams, T. C., Polycarbosilane Precursors for Silicon-Carbide. *American Ceramic Society bulletin* **1983**, *62*, 912-915.
58. Boury, B.; Carpenter, L.; Corriu, R. J. P., Ein Neuer Weg Zu Sic-Keramik-Vorstufen Durch Katalytische Synthese Von Präkeramischem Polymer. *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 818-820.

59. Ichikawa, H.; Ishikawa, T., Silicon Carbide Fibers (Organometallic Pyrolysis) In *Comprehensive Composite Materials*, Kelly, A., Zweben, C., Chou, T.W., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2000; Vol. 1 Fiber Reinforcements and General Theory of Composites, pp 107-145.
60. Whitmarsh, C. K.; Interrante, L. V., Synthesis and Structure of a Highly Branched Polycarbosilane Derived from (Chloromethyl)Trichlorosilane. *Organometallics* **1991**, *10*, 1336-1344.
61. Boury, B.; Corriu, R. J. P.; Douglas, W. E., Poly(Carbosilane) Precursors of Silicon-Carbide - the Effect of Cross-Linking on Ceramic Residue. *Chemistry of Materials* **1991**, *3*, 487-489.
62. Seyferth, D.; Lang, H., Preparation of Preceramic Polymers Via the Metalation of Poly(Dimethylsilene). *Organometallics* **1991**, *10*, 551-558.
63. Seyferth, D.; Tasi, M.; Woo, H. G., Poly(Vinylsilane), $\text{CH}_2\text{CH}(\text{SiH}_3)$ (N) - Preparation, Characterization, and Utilization as a Preceramic Polymer. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 236-243.
64. Corriu, R.; Jutzi, P., *Tailor-Made Silicon-Oxygen Compounds from Molecules to Materials*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996, p 332.
65. Noll, W. J., *Chemistry and Technology of Silicones*; Academic press Inc.: New York, 1968, p 716.
66. Abe, Y.; Gunji, T., Oligo- and Polysiloxanes. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 149-182.
67. Zeldin, M., An Overview of Inorganic and Organometallic Polymers. In *Improved Fire-and Smoke-Resistant Materials for Commercial Aircraft Interiors*, National Academy Press: Washintond, D.C., 1995; pp 151-164.
68. Kendrick, T. C.; Parbhoo, B.; White, J. W., Siloxane Polymers and Copolymers. In *Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 1995; pp 1289-1361.
69. Kroke, E.; Li, Y. L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R., Silazane Derived Ceramics and Related Materials. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2000**, *26*, 97-199.
70. Fink, W., Silicon-Nitrogen Heterocycles. *Angewandte Chemie-International Edition* **1966**, *5*, 760-&.
71. Rochow, E. G., Polymeric Methylsilazanes *Pure and Applied Chemistry* **1966**, *13*, 16.

72. Raj, R.; Riedel, R.; Soraru, G. D., Introduction to the Special Topical Issue on Ultrahigh-Temperature Polymer-Derived Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2158-2159.
73. Riedel, R.; Kroke, E.; Greiner, A.; Gabriel, A. O.; Ruwisch, L.; Nicolich, J.; Kroll, P., Inorganic Solid-State Chemistry with Main Group Element Carbodiimides. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 2964-2979.
74. Gabriel, A. O.; Riedel, R.; Storck, S.; Maier, W. F., Synthesis and Thermally Induced Ceramization of a Non-Oxidic Poly(Methylsilsesquicarbodiimide) Gel. *Applied Organometallic Chemistry* **1997**, *11*, 833-841.
75. Gabriel, A. O.; Riedel, R.; Dressler, W.; Reichert, S.; Gervais, C.; Maquet, J.; Babonneau, F., Thermal Decomposition of Poly(Methylsilsesquicarbodiimide) to Amorphous Si-C-N Ceramics. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 412-420.
76. Riedel, R.; Gabriel, A. O., Synthesis of Polycrystalline Silicon Carbide by a Liquid-Phase Process. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 207-+.
77. Schuhmacher, J.; Weinmann, M.; Bill, J.; Aldinger, F.; Muller, K., Solid-State Nmr Studies of the Preparation of Si-C-N Ceramics from Polysilylcarbodiimide Polymers. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3913-3922.
78. Mera, G.; Riedel, R.; Poli, F.; Müller, K., Carbon-Rich Sicn Ceramics Derived from Phenyl-Containing Poly(Silylcarbodiimides). *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 2873-2883.
79. Bill, J., et al., Investigations into the Structural Evolution of Amorphous Si-C-N Ceramics from Precursors. *Zeitschrift Fur Metallkunde* **2000**, *91*, 335-351.
80. Kleebe, H. J., Microstructure and Stability of Polymer-Derived Ceramics; the Si-C-N System. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **1998**, *166*, 297-313.
81. Kleebe, H. J.; Stormer, H.; Trassl, S.; Ziegler, G., Thermal Stability of Sicn Ceramics Studied by Spectroscopy and Electron Microscopy. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 858-866.
82. Mera, G.; Tamayo, A.; Nguyen, H.; Sen, S.; Riedel, R., Nanodomain Structure of Carbon-Rich Silicon Carbonitride Polymer-Derived Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1169-1175.
83. Saha, A.; Raj, R.; Williamson, D. L., A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived Sico. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 2188-2195.

84. Pivin, J. C.; Colombo, P., Ceramic Coatings by Ion Irradiation of Polycarbosilanes and Polysiloxanes .2. Hardness and Thermochemical Stability. *Journal of Materials Science* **1997**, *32*, 6175-6182.
85. Amkreutz, M.; Frauenheim, T., Understanding Precursor-Derived Amorphous Si-C-N Ceramics on the Atomic Scale. *Physical Review B* **2002**, *65*.
86. Gregori, G.; Kleebe, H. J.; Brequel, H.; Enzo, S.; Ziegler, G., Microstructure Evolution of Precursors-Derived Sicn Ceramics Upon Thermal Treatment between 1000 and 1400°C. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351*, 1393-1402.
87. Kleebe, H. J.; Turquat, C., Phase Separation in an Sico Glass Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 8.
88. Durr, J.; Lamparter, P.; Bill, J.; Steeb, S.; Aldinger, F., An X-Ray and Neutron Scattering Investigation of Precursor Derived Si₂₄C₄₃N₃₃ Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *232*, 155-161.
89. Resta, N.; Kohler, C.; Trebin, H. R., Molecular Dynamics Simulations of Amorphous Si-C-N Ceramics: Composition Dependence of the Atomic Structure. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 1409-1414.
90. Matsunaga, K.; Iwamoto, Y.; Fisher, C. A. J.; Matsubara, H., Molecular Dynamics Study of Atomic Structures in Amorphous Si-C-N Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1999**, *107*, 1025-1031.
91. Tersoff, J., Modeling Solid-State Chemistry - Interatomic Potentials for Multicomponent Systems. *Physical Review B* **1989**, *39*, 5566-5568.
92. Mera, G.; Navrotsky, A.; Sen, S.; Kleebe, H.-J.; Riedel, R., Polymer-Derived Sicn and Sioc Ceramics – Structure and Energetics at the Nanoscale. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 3826.
93. Yajima, S., Special Heat-Resisting Materials from Organometallic Polymers. *American Ceramic Society Bulletin* **1983**, *62*, 893-&.
94. Chu, C. J.; Liimatta, E.; Mackenzie, J. D., *Doped Amorphous Sic, Mixed Carbide and Oxycarbide Thin-Films by a Liquid Route*, 1990; Vol. 162, p 421-426.
95. Chu, C. J.; Soraru, G. D.; Babonneau, F.; Mackenzie, J. D., Preparation and Characterization of Amorphous Sic Film by a Liquid Route. In *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide Y Related Materials II*, Rahman, C. Y., Yang, W., Harris, L., Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Heidelberg, 1989; Vol. 43, pp 66-71.

96. Chu, C. J.; Ting, S. J.; Mackenzie, J. D., Amorphous Silicon Carbide/Silicon Heterojunctions Prepared by the Polymer Route. In *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide Iii and Other Group Iv - Iv Materials*, Harris, G. L., Spencer, M., Yang, C. Y. W., Ed. Springer Proceedings in Physics: 1992; p 384.
97. Geissinger, A.; Oberle, J.; Teschner, W.; Boeder, H.; Heussner, K. H., Ceramic Electric Resistor. Google Patents: 1999.
98. Trassl, S.; Motz, G.; Rossler, E.; Ziegler, G., Characterisation of the Free-Carbon Phase in Precursor-Derived Sicn Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *293*, 261-267.
99. Trassl, S.; Kleebe, H. J.; Stormer, H.; Motz, G.; Rossler, E.; Ziegler, G., Characterization of the Free-Carbon Phase in Si-C-N Ceramics: Part II, Comparison of Different Polysilazane Precursors. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 1268-1274.
100. Trassl, S.; Puchinger, M.; Rossler, E.; Ziegler, G., Electrical Properties of Amorphous Sicxnyhz-Ceramics Derived from Polyvinylsilazane. *Journal of the European Ceramic Society* **2003**, *23*, 9.
101. Cordelair, J.; Greil, P., Electrical Characterization of Polymethylsiloxane/Mosi2-Derived Composite Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2256-2259.
102. Plachky, T.; Lences, Z.; Hric, L.; Sajgalik, P.; Balaz, P.; Riedel, R.; Kleebe, H. J., Processing and Mechanical Properties of Si₃N₄ Composites Employing Polymer-Derived Sialoc as Sintering Aid. *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 759-767.
103. Ionescu, E.; Francis, A.; Riedel, R., Dispersion Assessment and Studies on Ac Percolative Conductivity in Polymer-Derived Si-C-N/Cnt Ceramic Nanocomposites. *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 2055-2062.
104. Bhandavat, R.; Singh, G., Stable and Efficient Li-Ion Battery Anodes Prepared from Polymer-Derived Silicon Oxycarbide–Carbon Nanotube Shell/Core Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 11899-11905.
105. Zhang, J.; Xu, C.; Liu, Z.; Wang, W.; Xin, X.; Shen, L.; Zhou, X.; Zhou, J.; Huang, Q., Enhanced Rate Capability of Polymer-Derived Sicn Anode Material for Electrochemical Storage of Lithium with 3-D Carbon Nanotube Network Dispersed in Nanoscale. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *15*, 3067-3075.

106. Shen, J.; Ahn, D.; Raj, R., C-Rate Performance of Silicon Oxycarbide Anodes for Li Plus Batteries Enhanced by Carbon Nanotubes. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 2875-2878.
107. Katsuda, Y.; Gerstel, P.; Janakiraman, N.; Bill, J.; Aldinger, F., Reinforcement of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics with Carbon Nanotubes. *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 3399-3405.
108. David, L.; Shareef, K. M.; Abass, M. A.; Singh, G., Three-Dimensional Polymer-Derived Ceramic/Graphene Paper as a Li-Ion Battery and Supercapacitor Electrode. *Rsc Advances* **2016**, *6*, 53894-53902.
109. Dalcanale, F.; Grossenbacher, J.; Blugan, G.; Gullo, M. R.; Brugger, J.; Tevaearai, H.; Graule, T.; Kuebler, J., Cnt and Pdcs: A Fruitful Association? Study of a Polycarbosilane-Mwcnt Composite. *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 2215-2224.
110. Bhandavat, R.; Singh, G., Synthesis, Characterization, and High Temperature Stability of Si(B)C_n-Coated Carbon Nanotubes Using a Boron-Modified Poly(Ureamethylvinyl)Silazane Chemistry. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95*, 1536-1543.
111. Zhang, L.; Wang, Y.; Wei, Y.; Xu, W.; Fang, D.; Zhai, L.; Lin, K.-C.; An, L., A Silicon Carbonitride Ceramic with Anomalously High Piezoresistivity. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 1346-1349.
112. Riedel, R.; Toma, L.; Janssen, E.; Nuffer, J.; Melz, T.; Hanselka, H., Piezoresistive Effect in Sioc Ceramics for Integrated Pressure Sensors. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 920-924.
113. Saha, A.; Shah, S. R.; Raj, R.; Russek, S. E., Polymer-Derived Sicn Composites with Magnetic Properties. *Journal of Materials Research* **2003**, *18*, 2549-2551.
114. Hauser, R.; Francis, A.; Theismann, R.; Riedel, R., Processing and Magnetic Properties of Metal-Containing Sicn Ceramic Micro- and Nano-Composites. *Journal of Materials Science* **2008**, *43*, 4042-4049.
115. Biasetto, L.; Francis, A.; Palade, P.; Principi, G.; Colombo, P., Polymer-Derived Microcellular Sioc Foams with Magnetic Functionality. *Journal of Materials Science* **2008**, *43*, 4119-4126.
116. Tang, B. Z.; Petersen, R.; Foucher, D. A.; Lough, A.; Coombs, N.; Sodhi, R.; Manners, I., Novel Ceramic and Organometallic Depolymerization Products from

Poly(Ferrocenylsilanes) Via Pyrolysis. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, 523-525.

117. Petersen, R.; Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Lough, A.; Raju, N. P.; Greedan, J. E.; Manners, I., Pyrolysis of Poly(Ferrocenylsilanes) - Synthesis and Characterization of Ferromagnetic Transition Metal-Containing Ceramics and Molecular Depolymerization Products. *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 2045-2053.

118. MacLachlan, M. J.; Lough, A. J.; Geiger, W. E.; Manners, I., Synthesis, Structures, and Properties of Strained Spirocyclic 1 Sila- and 1 Germaferrocenophanes and Tetraferrocenylsilane. *Organometallics* **1998**, 17, 1873-1883.

119. MacLachlan, M. J.; Ginzburg, M.; Coombs, N.; Coyle, T. W.; Raju, N. P.; Greedan, J. E.; Ozin, G. A.; Manners, I., Shaped Ceramics with Tunable Magnetic Properties from Metal-Containing Polymers. *Science* **2000**, 287, 1460-1463.

120. Zhang, H.; Pantano, C. G., Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, 73, 958-963.

121. Babonneau, F.; Soraru, G. D.; Dandrea, G.; Dire, S.; Bois, L., *Silicon Oxycarbide Glasses from Sol-Gel Precursors*, 1992; Vol. 271, p 789-794.

122. Soraru, G. D., Silicon Oxycarbide Glasses from Gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, 2, 843-848.

123. Chollon, G., Oxidation Behaviour of Ceramic Fibres from the Si-C-N-O System and Related Sub-Systems. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, 20, 1959-1974.

124. Bois, L.; Maquet, J.; Babonneau, F.; Bahloul, D., Structural Characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses .2. Study of the Thermal-Stability of the Silicon Oxycarbide Phase. *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 975-981.

125. Weinmann, M.; Schuhmacher, J.; Kummer, H.; Prinz, S.; Peng, J. Q.; Seifert, H. J.; Christ, M.; Muller, K.; Bill, J.; Aldinger, F., Synthesis and Thermal Behavior of Novel Si-B-C-N Ceramic Precursors. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 623-632.

126. Butchereit, E.; Nickel, K. G.; Muller, A., Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics: Oxidation Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, 2184-2188.

127. Raj, R.; An, L. N.; Shah, S.; Riedel, R.; Fasel, C.; Kleebe, H. J., Oxidation Kinetics of an Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, 1803-1810.

128. <Electrical Conductivity Measurements as a Microprobe for Structure.Pdf>.

129. Bharadwaj, L.; Fan, Y.; Zhang, L. G.; Jiang, D. P.; An, L. N., Oxidation Behavior of a Fully Dense Polymer-Derived Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*, 483-486.
130. Saha, A.; Shah, S. R.; Raj, R., Oxidation Behavior of Sicn-Zro2 Fiber Prepared from Alkoxide-Modified Silazane. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*, 1556-1558.
131. Wang, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Cheng, L., Oxidation Behavior of Polymer Derived Sico Powders. *Ceramics International* **2009**, *35*, 1129-1132.
132. Xu, T.; Ma, Q.; Wang, Y.; Chen, Z., High-Temperature Behavior of Al-Doped Polymer-Derived Sialoc Glasses in Air Environment. *Ceramics International* **2014**, *40*, 13787-13792.
133. Modena, S.; Soraru, G. D.; Blum, Y.; Raj, R., Passive Oxidation of an Effluent System: The Case of Polymer-Derived Sico. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88*, 339-345.
134. Bernard, S.; Cornu, D.; Miele, P.; Weinmann, M.; Aldinger, F., Polyborosilazane-Derived Ceramic Fibers in the Si-B-C-N Quaternary System for High-Temperature Applications. In *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites*, LaraCurzio, E., Ed. 2005; Vol. 26, pp 35-42.
135. Varga, T.; Navrotsky, A.; Moats, J. L.; Morcos, R. M.; Poli, F.; Mueller, K.; Sahay, A.; Raj, R., Thermodynamically Stable Sixoycz Polymer-Like Amorphous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, *90*, 3213-3219.
136. Wilson, A. M.; Zank, G.; Eguchi, K.; Xing, W.; Yates, B.; Dahn, J. R., Pore Creation in Silicon Oxycarbides by Rinsing in Dilute Hydrofluoric Acid. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 2139-2144.
137. Pena-Alonso, R.; Soraru, G. D.; Raj, R., Preparation of Ultrathin-Walled Carbon-Based Nanoporous Structures by Etching Pseudo-Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 2473-2480.
138. Pena-Alonso, R.; Mariotto, G.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Soraru, G. D., New Insights on the High-Temperature Nanostructure Evolution of Sioc and B-Doped Siboc Polymer-Derived Glasses. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5694-5702.
139. Yajima, S.; Iwai, T.; Yamamura, T.; Okamura, K.; Hasegawa, Y., Synthesis of a Polytitanocarboasilane and Its Conversion into Inorganic-Compounds. *Journal of Materials Science* **1981**, *16*, 1349-1355.

140. Ishikawa, T.; Kohtoku, Y.; Kumagawa, K.; Yamamura, T.; Nagasawa, T., High-Strength Alkali-Resistant Sintered Sic Fibre Stable to 2,200 Degrees C. *Nature* **1998**, *391*, 773-775.
141. Bunsell, A. R.; Piant, A., A Review of the Development of Three Generations of Small Diameter Silicon Carbide Fibres. *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 823-839.
142. Bernard, S.; Weinmann, M.; Gerstel, P.; Miele, P.; Aldinger, F., Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for Silicon Ceramic Fibers: Synthesis Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 289-299.
143. Soraru, G. D.; Sglavo, V. M.; Vulcan, F.; Babonneau, F., Fabrication and Characterization of Beta-Sialon Components from Polymeric Precursors. In *Silicon Nitride Ceramics: Scientific and Technological Advances*, Chen, I. W.; Becher, P. F.; Mitomo, M.; Petzow, G.; Yen, T. S., Eds. 1993; Vol. 287, pp 245-250.
144. Soraru, G. D.; Dallapiccola, E.; Dandrea, G., Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79*, 2074-2080.
145. Janakiraman, N.; Aldinger, F., Fabrication and Characterization of Fully Dense Si-C-N Ceramics from a Poly (Urethanevinyl) Silazane Precursor. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 163-173.
146. Renlund, G. M.; Prochazka, S.; Doremus, R. H., Silicon Oxycarbide Glasses .2. Structure and Properties. *Journal of Materials Research* **1991**, *6*, 2723-2734.
147. Janakiraman, N.; Burghard, Z.; Aldinger, F., Fracture Toughness Evaluation of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics Using the Crack Opening Displacement Approach. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355*, 2102-2113.
148. Janakiraman, N.; Aldinger, F., Indentation Analysis of Elastic and Plastic Deformation of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 775-785.
149. Sandeep R. Shah, R. R., Mechanical Properties of a Fully Dense Polymer Derived Ceramic Made by a Novel Pressure Casting Process. *Acta Materialia* **2002**, *50*, 4093-4103.
150. Nishimura, T.; Haug, R.; Bill, J.; Thurn, G.; Aldinger, F., Mechanical and Thermal Properties of Si-C-N Material from Polyvinylsilazane. *Journal of Materials Science* **1998**, *33*, 5237-5241.

151. Walter, S.; Soraru, G. D.; Brequel, H.; Enzo, S., Microstructural and Mechanical Characterization of Sol Gel-Derived Si-O-C Glasses. *Journal of the European Ceramic Society* **2002**, *22*, 2389-2400.
152. Friedel, T.; Travitzky, N.; Niebling, F.; Scheffler, M.; Greil, P., Fabrication of Polymer Derived Ceramic Parts by Selective Laser Curing. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 193-197.
153. Shah, S. R.; Raj, R., Mechanical Properties of a Fully Dense Polymer Derived Ceramic Made by a Novel Pressure Casting Process. *Acta Materialia* **2002**, *50*, 4093-4103.
154. Bauer, A.; Christ, M.; Zimmermann, A.; Aldinger, F., Fracture Toughness of Amorphous Precursor-Derived Ceramics in the Silicon-Carbon-Nitrogen System. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2203-2207.
155. Ziegler, G.; Kleebe, H. J.; Motz, G.; Muller, H.; Trassl, S.; Weibelzahl, W., Synthesis, Microstructure and Properties of Sicn Ceramics Prepared from Tailored Polymers. *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *61*, 55-63.
156. Moraes, K. V.; Interrante, L. V., Processing, Fracture Toughness, and Vickers Hardness of Allylhydridopolycarbosilane-Derived Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 342-346.
157. Rouxel, T.; Sangleboeuf, J. C.; Guin, J. P.; Keryvin, V.; Soraru, G. D., Surface Damage Resistance of Gel-Derived Oxycarbide Glasses: Hardness, Toughness, and Scratchability. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2220-2224.
158. Moysan, C.; Riedel, R.; Harshe, R.; Rouxel, T.; Augereau, F., Mechanical Characterization of a Polysiloxane-Derived Sioc Glass. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 397-403.
159. Rouxel, T.; Massouras, G.; Soraru, G. D., High Temperature Behavior of a Gel-Derived Sioc Glass: Elasticity and Viscosity. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *14*, 87-94.
160. Liew, L. A.; Bright, V. M.; Raj, R., A Novel Micro Glow Plug Fabricated from Polymer-Derived Ceramics: In Situ Measurement of High-Temperature Properties and Application to Ultrahigh-Temperature Ignition. *Sensors and Actuators a-Physical* **2003**, *104*, 246-262.
161. Müller, A.; Gerstel, P.; Butchereit, E.; Nickel, K. G.; Aldinger, F., Si/B/C/N/Al Precursor-Derived Ceramics: Synthesis, High Temperature Behaviour and Oxidation Resistance. *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, *24*, 3409-3417.

162. Günthner, M.; Kraus, T.; Dierdorf, A.; Decker, D.; Krenkel, W.; Motz, G., Advanced Coatings on the Basis of Si(C)N Precursors for Protection of Steel against Oxidation. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 2061-2068.
163. <2001_Cordelair_Electrical Characterization of Polymethylsiloxane_Mosi2-Derived Composite Ceramics.Pdf>.
164. Torrey, J. D.; Bordia, R. K., Processing of Polymer-Derived Ceramic Composite Coatings on Steel. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 41-45.
165. Stevens, N. S. M.; Rezac, M. E., Formation of Hybrid Organic/Inorganic Composite Membranes Via Partial Pyrolysis of Poly(Dimethyl Siloxane). *Chemical Engineering Science* **1998**, *53*, 1699-1711.
166. Guenther, M.; Kraus, T.; Krenkel, W.; Motz, G.; Dierdorf, A.; Decker, D., Particle-Filled Phps Silazane-Based Coatings on Steel. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2009**, *6*, 373-380.
167. Wang, K.; Günthner, M.; Motz, G.; Bordia, R. K., High Performance Environmental Barrier Coatings, Part Ii: Active Filler Loaded Sioc System for Superalloys. *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, *31*, 3011-3020.
168. Wang, K.; Unger, J.; Torrey, J. D.; Flinn, B. D.; Bordia, R. K., Corrosion Resistant Polymer Derived Ceramic Composite Environmental Barrier Coatings. *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 3597-3606.
169. Lee, L. L.; Tsai, D. S., A Hydrogen-Permeable Silicon Oxycarbide Membrane Derived from Polydimethylsilane. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 2796-2800.
170. Iwamoto, Y.; Sato, K.; Kato, T.; Inada, T.; Kubo, Y., A Hydrogen-Permeable Amorphous Silica Membrane Derived from Polysilazane. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 257-264.
171. Völger, K. W. Keramische Materialien Über Einen Nichtoxidischen Sol-Gel-Prozess, Dispersive Solids. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2002.
172. Li-Anne Liew, R. A. S., Victor M. Bright,; Martin L. Dunn, J. W. D., Rishi Raj, Processing and Characterization of Silicon Carbon-Nitride Ceramics_Application of Electrical Properties Towards Mems Thermal Actuators. *Sensors and Actuators A* **2003**, *103*, 171-181.
173. Liew, L. A.; Saravanan, R. A.; Bright, V. M.; Dunn, M. L.; Daily, J. W.; Raj, R., Processing and Characterization of Silicon Carbon-Nitride Ceramics: Application of

- Electrical Properties Towards MemS Thermal Actuators. *Sensors and Actuators a-Physical* **2003**, *103*, 171-181.
174. Bernardo, E.; Colombo, P.; Hampshire, S., Advanced Ceramics from a Pre-ceramic Polymer and Nano-Fillers. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 843-849.
175. Robertson, J., Amorphous Carbon. *Advances in Physics* **1986**, *35*, 317-374.
176. Colombo, P.; Modesti, M., Silicon Oxycarbide Foams from a Silicone Pre-ceramic Polymer and Polyurethane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *14*, 103-111.
177. Graziani, T., Degradation of Silicon Carbide-Based Materials in a High Temperature Combustion Environment. *Key engineering materials* **1996**, *113*, 153-164.
178. Colombo, P.; Paulson, T. E.; Pantano, C. G., Atmosphere Effects in the Processing of Silicon Carbide and Silicon Oxycarbide Thin Films and Coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, *2*, 601-604.
179. Nowak, A. P.; Wicikowska, B.; Lisowska-Oleksiak, A., New Ceramic Materials Derived from Pyrolyzed Poly(1,2-Dimethylsilazane) and Starch as a Potential Anode for Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2014**, *263*, 131-139.
180. Colombo, P., Macro- and Micro-Cellular Porous Ceramics from Pre-ceramic Polymers. *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2353-2359.
181. Colombo, P.; Bernardo, E.; Biasetto, L., Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin. *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society* **2004**, *87*, 3.
182. Andrianov, K. A., Rearrangements and Polymerization of Cyclic Organosilicon Compounds. *Polymer Science U.S.S.R.* **1971**, *13*, 284-298.
183. Zeschky, J.; Hofner, T.; Arnold, C.; Weissmann, R.; Bahloul-Hourlier, D.; Scheffler, M.; Greil, P., Polysilsesquioxane Derived Ceramic Foams with Gradient Porosity. *Acta Materialia* **2005**, *53*, 927-937.
184. Colombo, P., Engineering Porosity in Polymer-Derived Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 1389-1395.
185. Greil, P., Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, *18*, 1905-1914.
186. Colombo, P.; Bernardo, E.; Parciannello, G., Multifunctional Advanced Ceramics from Pre-ceramic Polymers and Nano-Sized Active Fillers. *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33*, 453-469.

187. Rocha, R. M.; Bressiani, J. C.; Bressiani, A. H. A., Ceramic Substrates of Beta-Sic/Sialon Composite from Pre ceramic Polymers and Al-Si Fillers. *Ceramics International* **2014**, *40*, 13929-13936.
188. Pham, T. A.; Kim, D. P.; Lim, T. W.; Park, S. H.; Yang, D. Y.; Lee, K. S., Three-Dimensional Sicn Ceramic Microstructures Via Nano-Stereolithography of Inorganic Polymer Photoresists. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1235-1241.
189. Harshe, R. Synthesis and Processing of Amorphous Si(Al)Oc Bulk Ceramics: High Temperature Properties and Applications. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2004.
190. Ramakrishnan, P. A.; Wang, Y. T.; Balzar, D.; An, L.; Haluschka, C.; Riedel, R.; Hermann, A. M., Silicoboron–Carbonitride Ceramics: A Class of High-Temperature, Dopable Electronic Materials. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 3076.
191. <2001_Scrosati_Progress in Lithium Polymer Battery R&D.Pdf>.
192. Jansen, M.; Jaschke, B.; Jaschke, T., Amorphous Multinary Ceramics in the Si-B-N-C System. *High Performance Non-Oxide Ceramics I* **2002**, *101*, 137-191.
193. Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M., Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part I: Kinetic Aspects. *Polymer* **2010**, *42*, 8.
194. Flores, O.; Schmalz, T.; Krenkel, W.; Heymann, L.; Motz, G., Selective Cross-Linking of Oligosilazanes to Tailored Meltable Polysilazanes for the Processing of Ceramic Sicn Fibres. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 15406-15415.
195. Miele†, P.; Bernard, S.; Cornu, D.; Toury, B., Recent Developments in Polymer-Derived Ceramic Fibers (Pdcfs): Preparation, Properties and Applications – a Review. *Soft Materials* **2007**, *4*, 249-286.
196. Bernard, S.; Ayadi, K.; Berthet, M. P.; Chassagneux, F.; Cornu, D.; Letoffe, J. M.; Miele, P., Evolution of Structural Features and Mechanical Properties During the Conversion of Poly (Methylamino)Borazine Fibers into Boron Nitride Fibers. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 1803-1810.
197. Bernard, S.; Weinmann, M.; Cornu, D.; Miele, P.; Aldinger, F., Preparation of High-Temperature Stable Si-B-C-N Fibers from Tailored Single Source Polyborosilazanes. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 251-256.
198. Gottardo, L.; Bernard, S.; Gervais, C.; Inzenhofer, K.; Motz, G.; Weinmann, M.; Balan, C.; Miele, P., Chemistry, Structure and Processability of Boron-Modified Polysilazanes as Tailored Precursors of Ceramic Fibers. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 7739-7750.

199. Cui, L.-F.; Ruffo, R.; Chan, C. K.; Peng, H.; Cui, Y., Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes. *Nano Letters* **2009**, *9*, 491-495.
200. Graczyk-Zajac, M.; Mera, G.; Kaspar, J.; Riedel, R., Electrochemical Studies of Carbon-Rich Polymer-Derived SiCN Ceramics as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 3235-3243.
201. Wilamowski, M.; Pradeep, V. S.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R.; Soraru, G. D., Tailoring of SiCN Composition as a Way to Better Performing Anodes for Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2014**, *260*, 94-100.
202. Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y., Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *Acs Nano* **2012**, *6*, 1522-1531.
203. Krishnan, R.; Lu, T.-M.; Koratkar, N., Functionally Strain-Graded Nanoscoops for High Power Li-Ion Battery Anodes. *Nano Letters* **2011**, *11*, 377-384.
204. Kim, H.; Cho, J., Superior Lithium Electroactive Mesoporous Si@Carbon Core-Shell Nanowires for Lithium Battery Anode Material. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3688-3691.
205. Yao, Y.; McDowell, M. T.; Ryu, I.; Wu, H.; Liu, N.; Hu, L.; Nix, W. D.; Cui, Y., Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2949-2954.
206. Sanchez-Jimenez, P. E.; Raj, R., Lithium Insertion in Polymer-Derived Silicon Oxycarbide Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1127-1135.
207. Landi, B. J.; Dileo, R. A.; Schauerman, C. M.; Cress, C. D.; Ganter, M. J.; Raffaele, R. P., Multi-Walled Carbon Nanotube Paper Anodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 3406-3410.
208. Feng, Y.; Du, G.-X.; Zhao, X.-J.; Yang, E.-C., Preparation and Electrochemical Performance of SiCN-CNTs Composite Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, *41*, 999-1002.
209. Magasinski, A.; Dixon, P.; Hertzberg, B.; Kvit, A.; Ayala, J.; Yushin, G., High-Performance Lithium-Ion Anodes Using a Hierarchical Bottom-up Approach. *Nature Materials* **2010**, *9*, 353-358.
210. Hwang, T. H.; Lee, Y. M.; Kong, B.-S.; Seo, J.-S.; Choi, J. W., Electrospun Core-Shell Fibers for Robust Silicon Nanoparticle-Based Lithium Ion Battery Anodes. *Nano Letters* **2012**, *12*, 802-807.

211. Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y., High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 31-35.
212. Luo, J.; Zhao, X.; Wu, J.; Jang, H. D.; Kung, H. H.; Huang, J., Crumpled Graphene-Encapsulated Si Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anodes. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 1824-1829.
213. Han, M.; Yin, X.; Duan, W.; Ren, S.; Zhang, L.; Cheng, L., Hierarchical Graphene/SiC Nanowire Networks in Polymer-Derived Ceramics with Enhanced Electromagnetic Wave Absorbing Capability. *Journal of the European Ceramic Society* **2016**, *36*, 2695-2703.
214. Shen, J.; Raj, R., Silicon-Oxycarbide Based Thin Film Anodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5945-5950.
215. Chan, C. K.; Ruffo, R.; Hong, S. S.; Huggins, R. A.; Cui, Y., Structural and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Silicon Nanowires. *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 34-39.
216. Graczyk-Zajac, M.; Toma, L.; Fasel, C.; Riedel, R., Carbon-Rich SiC Anodes for Lithium-Ion Batteries: Part I. Influence of Material UV-Pre-Treatment on High Power Properties. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 522-526.
217. Kaspar, J.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R., Carbon-Rich SiC Anodes for Lithium-Ion Batteries: Part II. Role of Thermal Cross-Linking. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 527-531.
218. Saha, B.; Maiti, A. K.; Ghoshal, A. K., Model-Free Method for Isothermal and Non-Isothermal Decomposition Kinetics Analysis of PET Sample. *Thermochimica Acta* **2006**, *444*, 46-52.
219. Schulz, M.; Borner, M.; Hausselt, J.; Heldele, R., Polymer Derived Ceramic Microparts from X-Ray Lithography - Cross-Linking Behavior and Process Optimization. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 199-204.
220. Yoon, T.-H.; Lee, H.-J.; Yan, J.; Kim, D.-P., Fabrication of SiC-Based Ceramic Microstructures from Pre-ceramic Polymers with Sacrificial Templates and Lithographic Techniques - a Review. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 473-479.
221. Lee, H.-J.; Yoon, T.-H.; Kim, D.-P., Fabrication of Microfluidic Channels Derived from a UV/Thermally Cured Pre-ceramic Polymer Via a Soft Lithographic Technique. *Microelectronic Engineering* **2007**, *84*, 2892-2895.

222. Kokott, S.; Heymann, L.; Motz, G., Rheology and Processability of Multi-Walled Carbon Nanotubes—Abse Polycarbosilazane Composites. *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, 28, 1015-1021.

CAPÍTULO 2:
OBJETIVOS

Las cerámicas derivadas de polímeros son materiales que despiertan un gran interés tanto científico como tecnológico. Sin embargo, su gran complejidad a nivel microestructural así como la enorme dificultad que entraña el estudio de las transformaciones que tienen lugar durante el proceso de conversión polímero a cerámica, hace que la mayor parte de los trabajos publicados se hayan enfocado en el estudio de las propiedades funcionales o estructurales de composiciones específicas. Es por ello que resulta de gran interés extender el estudio de estos materiales a la influencia que tienen las condiciones de preparación y procesado en las propiedades finales de las cerámicas. De este modo, mediante un control adecuado de las condiciones de procesado, sería posible conseguir propiedades finales adecuadas para distintas aplicaciones a partir de un mismo precursor.

Así, en esta tesis se pretende realizar un estudio “cronológico” de las distintas etapas que componen el proceso de preparación de una cerámica derivada de polímero, realizando un estudio cinético primero de los procesos de curado y luego de los de descomposición de los precursores poliméricos. Es conocido que el conocimiento preciso de los parámetros cinéticos permite la extrapolación del comportamiento de un proceso a condiciones distintas de las experimentales. Por tanto, se ha planteado la determinación de los parámetros cinéticos que rigen ambos procesos de curado y ceramificación. Estos procesos son enormemente complejos, motivo por el cual no se ha abordado hasta esta tesis ningún estudio detallado de la cinética de estas reacciones.

El segundo objetivo planteado en esta tesis es la fabricación de PDCs en forma de pastillas densas utilizando distintas condiciones, con el objeto de determinar la influencia de la temperatura de tratamiento sobre sus propiedades. Para ello, debido a la mala compresibilidad de los precursores precerámicos a temperatura ambiente, es necesario usar métodos de prensado en caliente en atmósfera inerte, lo que ha requerido de un desarrollo instrumental. Se plantea la búsqueda de las condiciones experimentales de presión y temperatura óptimas para la fabricación de pastillas densas que puedan posteriormente ser ceramificadas bajo distintas condiciones. Las pastillas preparadas se han caracterizado mediante diversas técnicas tales como Raman, DRX, SEM, etc.

Finalmente, se ha planteado estudiar las propiedades eléctricas de las pastillas preparadas mediante espectroscopía de impedancia compleja, una técnica que permite correlacionar las propiedades eléctricas de un material con su microestructura y que

proporciona una información mucho más exhaustiva que las meras medidas de conductividad descritas convencionalmente en la bibliografía para estos materiales. Así, la técnica de impedancia compleja no ha sido hasta hora aplicada a estos materiales debido a su complejidad microestructural y se plantea hacerlo en esta tesis por vez primera.

Finalmente, el último objetivo planteado es un estudio de la propiedad funcional con mayor potencial de las planteadas para las PDCs, como es su remarcable resistencia a la oxidación. Así, se plantea realizar un estudio cinético de la oxidación de estos materiales, determinando los parámetros cinéticos que lo rigen y utilizando técnicas microscópicas para cumplimentar dicho estudio cinético.

CAPÍTULO 3
MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

En este apartado se describen los materiales utilizados para el desarrollo de esta tesis doctoral.

Para la preparación de las cerámicas se han escogido los siguientes precursores poliméricos comerciales, debido a que son dos de los más utilizados en la bibliografía: el **polyureamethylvinylsilazane** o CERASET (Clariant Corp, PA, USA), precursor de cerámicas de composición SiCN; y el **1, 3, 5, 7-Tetramethyl- 1, 3, 5, 7-tetravinylcyclotetrasiloxane** o TTCS (Gelest, USA), precursor de cerámicas de tipo SiCO. La fórmula química de estos dos precursores poliméricos comerciales se muestran en la Figura 3.1.:

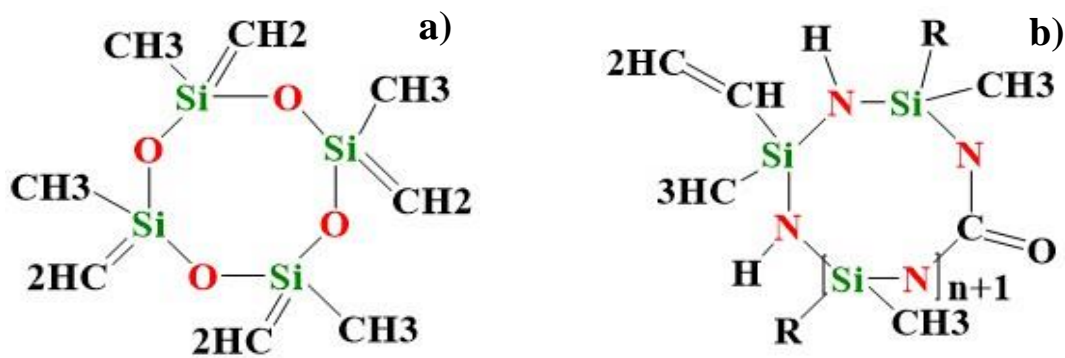


Figura 3.1. Estructuras químicas de los precursores poliméricos iniciales comerciales a) TTCS (precursor SiCO) b) CERASET (precursor SiCN).

Ambos precursores poliméricos comerciales, CERASET y TTCS, se encuentran en estado líquido y son muy susceptibles a la oxidación, por lo cual es necesario manipularlos en todo momento en una atmósfera inerte dentro de una cámara de guantes. Sin embargo, una vez se han sometido al proceso de entrecruzamiento o curado, los polvos precerámicos intermedios sólidos son estables a temperatura ambiente y pueden ser manipulados sin problemas.

El dicumilperóxido se utiliza como iniciador con el objetivo de acelerar el proceso de curado de los precursores poliméricos y conseguir un entrecruzado completo a menor temperatura y tiempos.

En la Tabla 3.1 se muestra información sobre los productos comerciales usados y sus distribuidores comerciales. Sin embargo, al calentar durante el proceso de ceramificación vuelven a ser sensibles a la oxidación por lo que es importante mantener una atmósfera inerte.

Tabla 3.1.- Precursores poliméricos líquidos comerciales e iniciador usados

Compuesto	Familia Química	CAS	P	Empresa proveedora
CERASET	Ciclosilazanos	503590-70-3	> 99%	Clariant Corp, PA, USA
TTCS	Organosilanos	2554-06-05	> 95%	Gelest, INC., USA
Dicumilperóxido	Peróxidos	80-43-3	> 98%	Sigma Aldrich, Spain

3.2. DISEÑO Y MONTAJE DE EQUIPAMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS

Tal y como se menciona con anterioridad, para la obtención de las cerámicas avanzadas es necesario trabajar en condiciones inertes para evitar la oxidación del precursor durante las distintas etapas que componen la síntesis. Para ello es necesario el diseño y montaje de una serie de equipamientos para llevar a cabo tanto la manipulación como las etapas de curado y ceramificación en las condiciones requeridas. Para la descripción de los diseños de estos equipamientos se ha seguido el orden temporal correspondiente a todo el proceso de síntesis, comenzando por la manipulación del precursor polimérico comercial en estado líquido hasta la obtención de las cerámicas avanzadas finales tanto en polvo como en forma de pastillas o pellets, necesaria para una adecuada caracterización físico-química, microestructural y funcional.

3.2.1. Montaje de una cámara de guantes para la manipulación en atmósfera inerte de los precursores poliméricos líquidos.

Para llevar a cabo la manipulación de los precursores poliméricos ha sido necesario el uso de una cámara de guantes. Se ha llevado a cabo el diseño y montaje del sistema de control automático y de purificación de una cámara de guantes durante el desarrollo de esta tesis doctoral. La cámara de guantes se muestra en las figuras 3.2 y 3.3. Ésta dispone de una pequeña precámara en la que se realizan distintos ciclos de vaciado (V4) y llenado (V3) con argón antes de introducir en la cámara principal los productos necesarios para la preparación de los precursores poliméricos líquidos. En el interior de la cámara de guantes se han realizado las mezclas de los dos precursores poliméricos comerciales, CERASET y TTCS, con el iniciador dicumilperóxido (Sigma Aldrich, Spain).

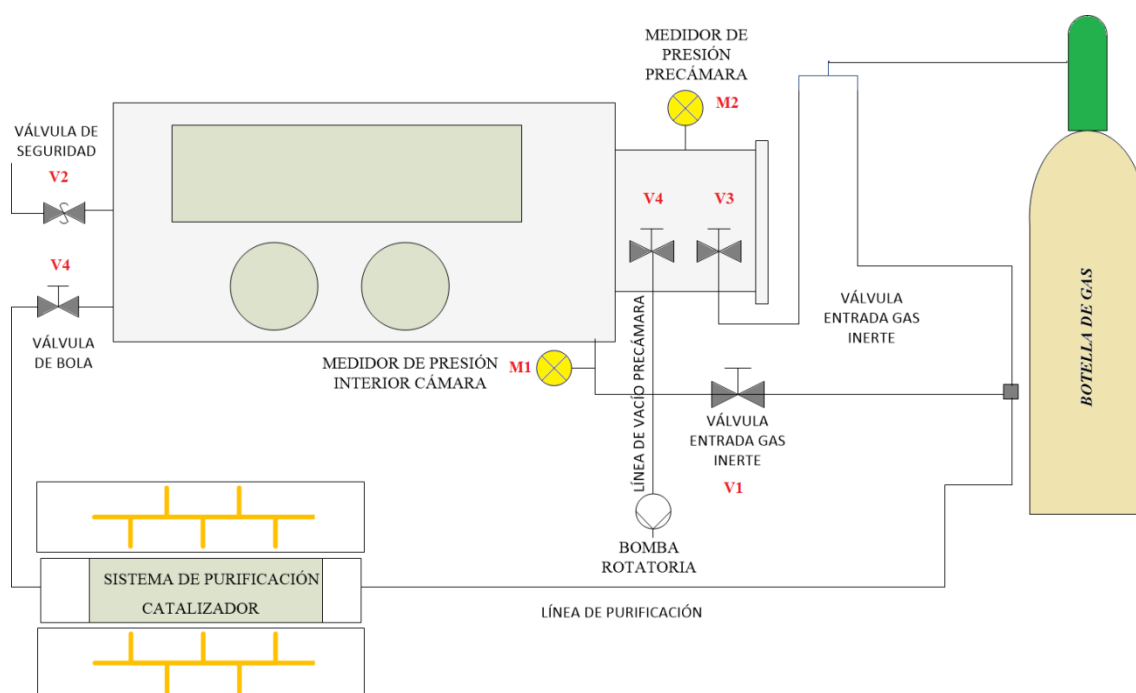


Figura 3.2. Diagrama de diseño de la cámara de guantes

La cámara de guantes dispone de un controlador de presión que mantiene el interior de la misma con una ligera sobrepresión (M1). Este sistema de control consiste en un controlador Eurotherm modelo 32h8. En este sistema, la entrada del controlador (input) se corresponde con presión medida en el interior de la cámara, mediante un sensor de presión del modelo 526610 CLB HT1C-RS (M1). La regulación de la presión

de trabajo en el interior de la cámara de guantes se realiza mediante dos electroválvulas, de tipo normalmente cerradas y solenoide, que se activarán mediante el controlador con una salida de voltaje (output) cuando la presión en el interior de la misma no se encuentre entre los niveles mínimos y máximos de presión establecidos por el usuario. Una de las electroválvulas, la válvula de entrada (V1), modelo SMC EVI307-400O2F-Q, se encuentra conectada a una botella de gas inerte (argón) hacia la entrada de la cámara de guantes, mientras que la otra electroválvula, la válvula de salida (V2), modelo SMC EVT317-7DZ-O2F-Q, tiene como objetivo expulsar el gas del interior de la cámara con el fin de reducir la presión de la misma hasta que se alcance el valor de presión máxima establecida por el usuario en el interior de la cámara. El controlador entonces trabaja entre unos niveles de presión establecidos por el usuario, una presión alta, por encima de la cual, se activará la electroválvula de salida y una presión baja por debajo de la cual se activa la electroválvula de entrada de la cámara conectada a la botella de gas inerte (Argón). Esto permite además la capacidad de mantener la atmósfera inerte en el interior de la misma aun si ésta se encuentre inactiva durante un largo periodo de tiempo.

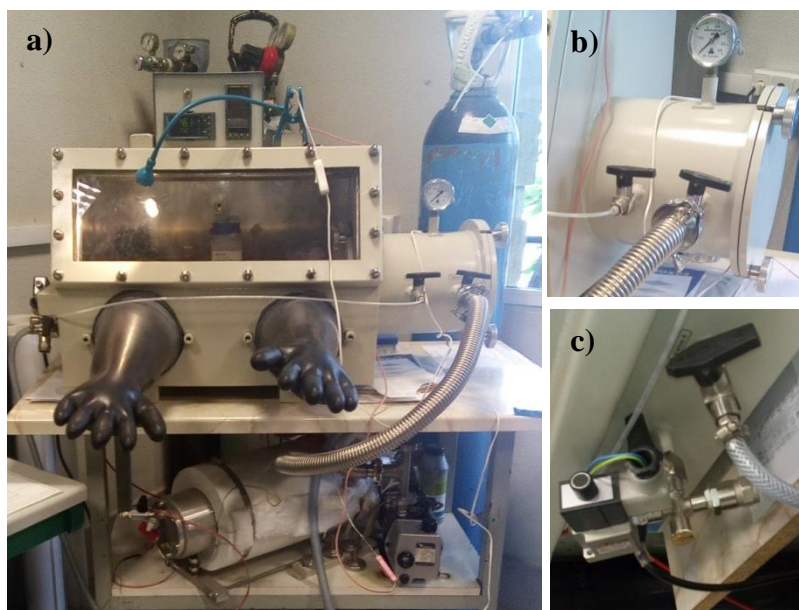


Figura 3.3. Cámara de guantes **a)** Sistema completo, cámara de guantes con el sistema de purificación de la atmosfera (bajo la cámara de guantes). Sistema de control de la presión en el interior de la cámara de guantes (sobre la cámara de guantes) **b)** Sistema de precámara conectada bomba de vacío y botella de argón **c)** Sistema de recirculación de gases inertes, electroválvula de escape.

3.2.2. Montaje de un sistema estanco para el curado de los precursores poliméricos líquidos. Sistema de molienda de los precursores precerámicos.

Para llevar a cabo el proceso de curado se parte de los precursores comerciales en estado líquido, manipulados y preparados en la cámara de guantes descrita en el apartado anterior. Para el proceso de curado se diseña un sistema estanco que se llenará en el interior de la cámara de guantes del precursor líquido. El sistema consiste en un tubo de ensayo cerrado mediante un sistema de cierre estanco. El sistema tiene un sistema de entrada y salida de gases que permite realizar el proceso de curado en una atmósfera inerte. Este sistema se expone en la figura 3.4. La figura 3.5 muestra el dispositivo montado en el laboratorio con sus distintos componentes.

Este sistema estanco, se introduce en un horno vertical en el que se llevara a cabo el proceso de entrecruzamiento. Las condiciones del proceso de entrecruzamiento para

ambos precursores es de una rampa de calentamiento a 1.5 K min^{-1} hasta 653 K . Esta temperatura final se mantendrá en isoterma durante 5 horas. El enfriamiento del precursor se realizará también a una velocidad de 1.5 K min^{-1} .

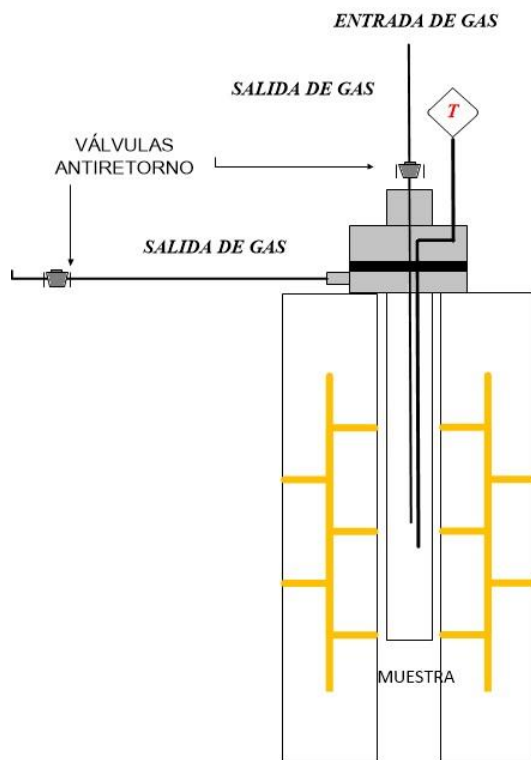


Figura 3.4. Esquema del sistema estanco para el curado de los precursores poliméricos descrito.

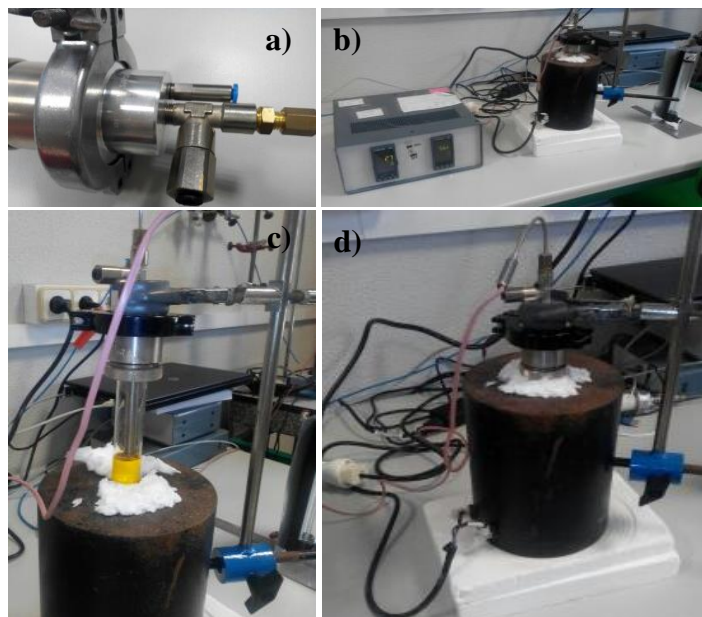


Figura 3.5. Sistema estanco para reacciones de curado del precursor polimérico . **a)** Entrada y salida de gases inertes en el sistema con válvulas antirretornos de conexión rápida. **b) c) d)** sistema de curado formado por un tubo de pyrex estanco cerrado conteniendo el precursor polimérico líquido, horno y sistema de control de la temperatura.

Tras el curado se obtiene un precursor polimérico sólido poco denso que se debe someter a un proceso de molienda poco energética para pulverizarlo. Para ello se usa un molino de bolas (Fritsch Pulverisette Analyssette laborette, Idar-Oberstein, Alemania) con una velocidad de molienda de 200 rpm y usando bolas de zirconia de 15.8 mm de diámetro (Figura 3.6).

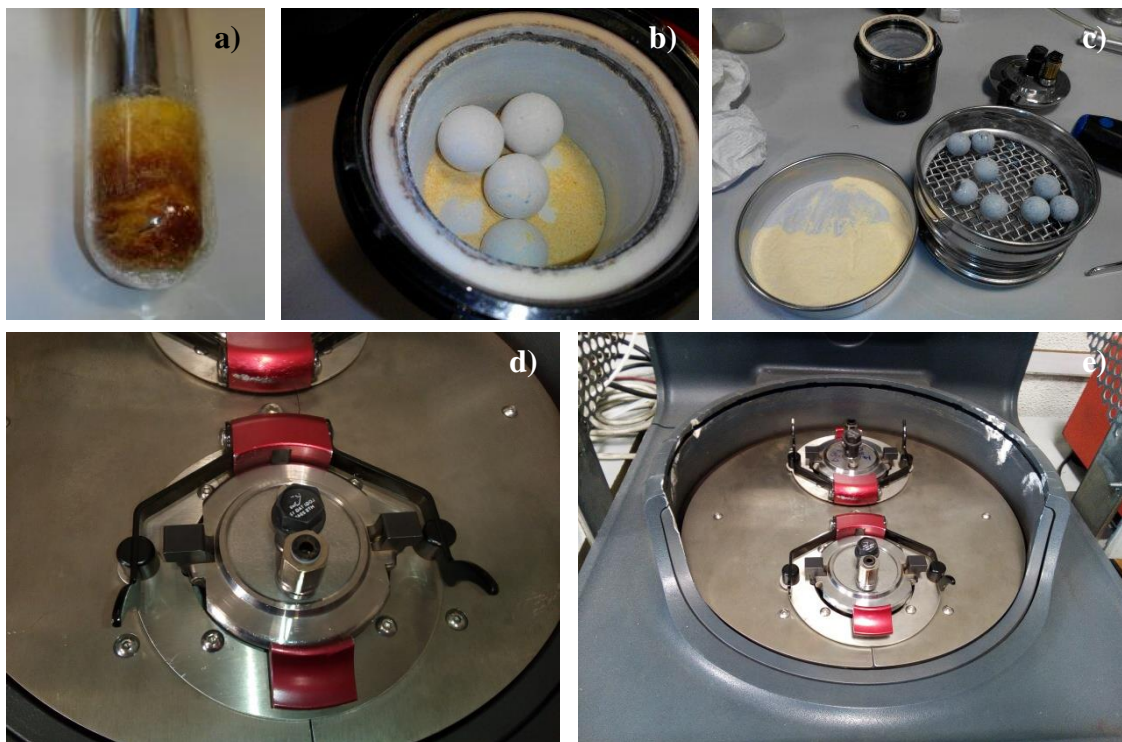


Figura 3.6. *a) Precursor polimérico precerámico sólido intermedio curado b) Jarro de molienda con bolas de zirconia c) Tamiz usado para la recuperación del precursor sólido intermedio sometido a molienda d) Jarro de molienda con sistema de seguridad y e) Molino Premium Line Pulverissete 7.*

3.2.3. Montaje de la balanza acoplada con un espectrómetro de masas (TGA+MS)

El proceso de ceramificación desarrollado en esta tesis doctoral será estudiando siguiendo tanto la variación de la masa de la muestra como identificando los gases desprendidos durante el proceso. Para ello se adaptó una balanza termogravimétrica a un sistema de espectroscopía de masas (Pfeiffer Vacuum Prisma (D-35614, Type QME 200, N° PTM28504, Asslar, Alemania). Se ha utilizado una microbalanza (CI Electronics Ltd microbalance (Salisbury, Reino Unido)) para registrar la pérdida de peso sufrida por el precursor polimérico de partida durante la descomposición del precursor. La muestra se dispone dentro de un pocillo de alúmina, situado en un tubo de cuarzo dentro de un horno Watlow VC401A06A (60V, 220W). La temperatura de la muestra se mide con un termopar tipo N, situado sobre el pocillo, en las proximidades de la muestra. Justo encima de la muestra se sitúa un capilar de inconel, calefactado con

una resistencia que mantiene una temperatura entre 150-200 °C, con el objetivo de evitar condensaciones de los gases a lo largo del capilar durante su recorrido hasta el masas. La presión de trabajo del espectrómetro de masas es de 5×10^{-5} mbar, que se consigue mediante una bomba de rotatoria de alto vacío Edwards (E2M2, 220/240V, 50-60 Hz, monofásica (2 cuerpos), A36001912, Crawley, Reino Unido), una bomba turbomolecular de ultra alto vacío Agilent Technologies Ltd. (Turbo-V81-M, 60 Vac, 1350 Hz, trifásica, Leini (Torino, Italia) dispuestas en serie y una válvula de dosificación Pfeiffer Vacuum Modelo D-35614 Asslar, Type EVN 116, N° PFI 32031 F-N° 44408184). Los gases liberados son conducidos al espectrómetro de masas mediante el acoplamiento de una bomba de paletas rotatoria Edwards modelo (RV12, 220/240V, 50-60 Hz, monofásica, número de serie A65501903, Crawley, Reino Unido) al sistema TGA+MS, que permite la succión y transporte de los mismos hasta el espectrómetro de masas. La figura 3.7 muestra el sistema completo descrito en este apartado y la figura 3.8 muestra las imágenes del montaje definitivo realizado en nuestro laboratorio durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

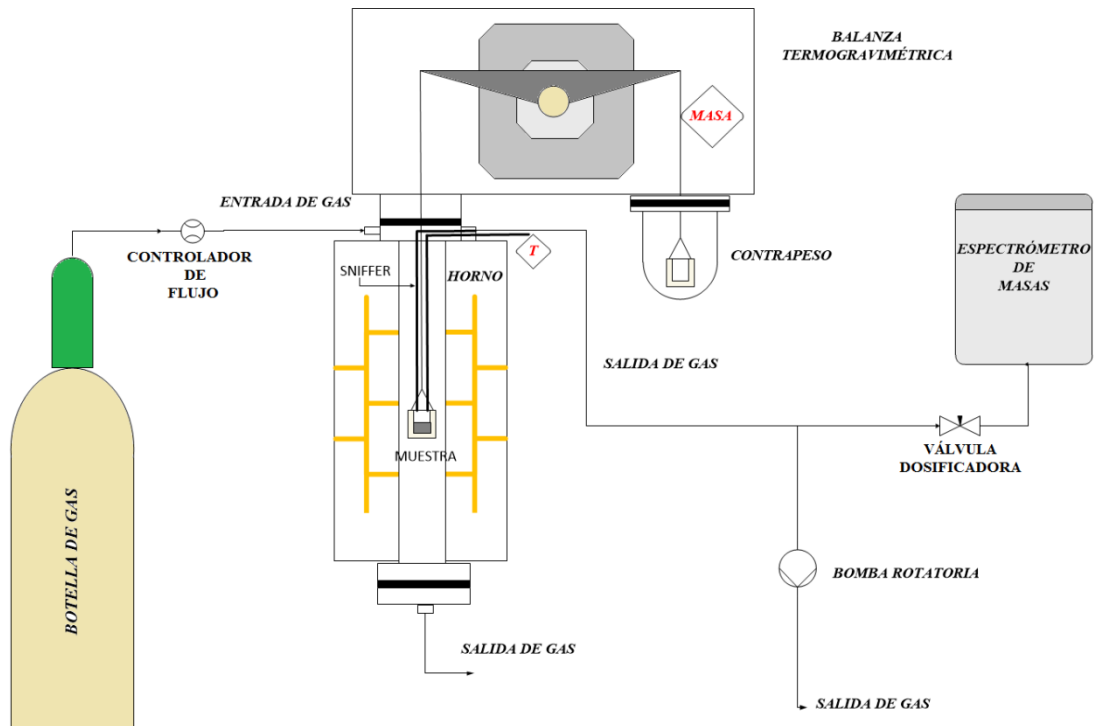


Figura 3.7. Esquema del Sistema TGA+MS diseñado y montado en el laboratorio durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

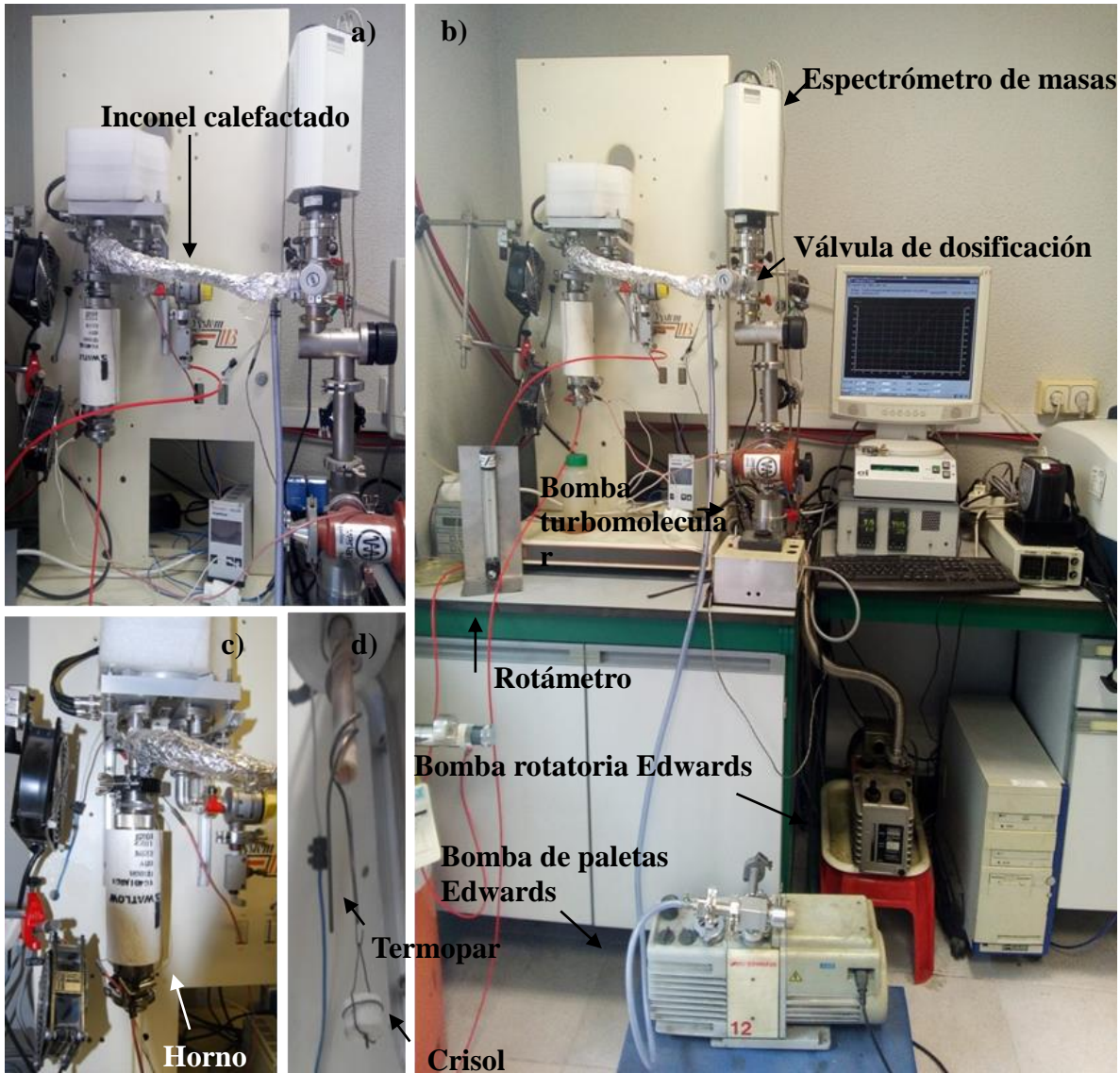


Figura 3.8. a) b) c) d) Componentes del Sistema TGA+MS para el estudio cinético del proceso de ceramificación montado en el laboratorio durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

3.2.4. Montaje de un sistema de hotpressing para la preparación de probetas para la caracterización de los materiales.

Para una adecuada caracterización de los materiales cerámicos obtenidos a partir de ambos precursores poliméricos comerciales es necesario obtener los distintos materiales cerámicos en forma de pellets o pastillas. Para ello, se realiza el diseño y montaje de un sistema de prensado en caliente en el que se permite la compactación de estos materiales mediante la aplicación simultánea de presión, temperatura, así como un control exhaustivo de la velocidad de calentamiento y enfriamiento de los materiales para evitar la rotura de las probetas. Los precursores poliméricos precerámicos sólidos obtenidos tras el proceso de curado y molienda del precursor polimérico líquido no permiten obtener pellets densos mediante prensado en frío debido a una pobre capacidad de deformación y compactación. Por tanto, es necesario el diseño de un sistema de hotpressing que combine presión y temperatura, el esquema del diseño puede observarse en la figura 3.8. El equipo se monta utilizando una máquina universal de ensayos SHIDMATZU AGS-J 10kN (Shidmatzu Corporation, Kioto, Japón), mostrada en la figura 3.9. La máquina de ensayos aplica presión uniaxial a la muestra colocada en un molde de grafito a través de unos pistones de alúmina. Todo el sistema se sitúa dentro de un tubo de cuarzo, con conexiones de gases que permite trabajar en atmósfera inerte. El tubo de cuarzo va rodeado de un horno tubular WATLOW Modelo VC402A0GA-B000R (120V, 425 W). Para el prensado en caliente se usan moldes de grafito (Mersen Ibérica, España), éstos se muestran en la figura 3.11 que además, permiten mantener una atmosfera reductora dentro del molde y evita la oxidación superficial de los compactados “verdes” iniciales. Debido a la alta conductividad térmica del grafito también se garantiza una homogeneidad de la temperatura de la muestra dentro del molde.

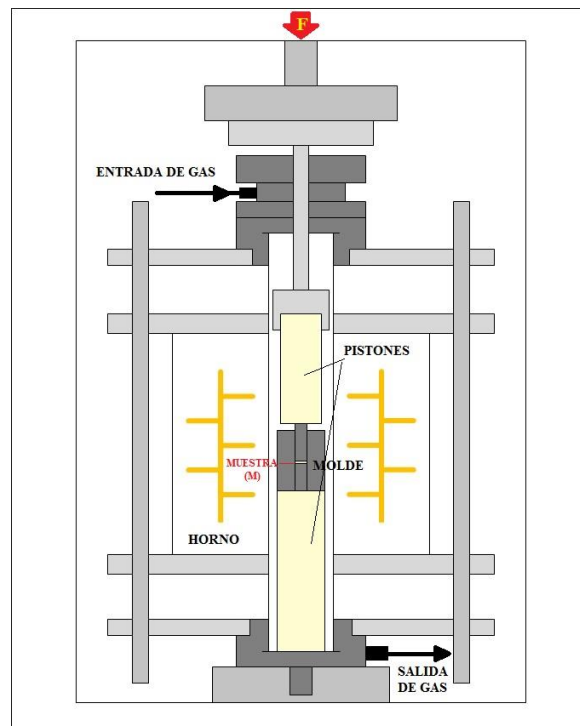


Figura 3.9. Esquema de diseño del sistema de hotpressing para la elaboración de pellets precerámicos



Figura 3.10. Sistema de hotpressing diseñado y montado en el laboratorio durante el desarrollo de esta tesis doctoral.



Figura 3.11. Moldes de grafito ($\phi = 10\text{ mm}$) usados en el proceso de prensado en caliente de los sistemas cerámicos (SiCN y SiCO).

Cada uno de los sistemas cerámicos será prensado en caliente tras determinar las condiciones de trabajo óptimas, variando temperatura y presión, de tal modo que aseguren conseguir un “verde” inicial lo más denso posible (>80% densidad relativa). Previo a la compactación, es preciso asegurarse la inertización del sistema pasando un flujo de argón a través del sistema durante 1-2 horas antes de realizar cada una de las experiencias. El calentamiento se lleva a cabo a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y manteniendo la temperatura óptima de compactación durante 1 hora. Esta velocidad de calentamiento permite conseguir una mejor homogeneización de la temperatura entre el molde y el material la cual no se llevaría a conseguiría usando velocidades de calentamientos elevadas.

3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.3.1. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y SÍNTESIS

3.3.1.1. Tratamientos térmicos

Se dispone de un horno tubular de la marca comercial CARBOLITE (Sheffield, Reino Unido) Modelo MTF 12/25B n° de serie 9/38/138/2408 (220V, 50/60 Hz, 1 fase) (T^{a} máxima 1200°C) estanco para evitar la oxidación de las cerámicas mediante el proceso de ceramificación (figura 3.12).



Figura 3.12. Horno tubular de alta temperatura (T^a máxima 1200°C)

Este horno se utiliza para la ceramificación de los materiales cerámicos tanto en polvo como en pastillas hasta una temperatura final previa de 1000°C. El tratamiento se realiza en flujo de argón (135 mL/min) y usando velocidades de calentamiento de 10°C/min y manteniendo el material cerámico a 1000°C durante una hora de isoterma.

Una vez obtenidos los polvos o pastillas previos ceramificados a 1000°C, en algunos casos son sometidos a un posterior tratamiento a temperaturas superiores. Para ellos se usa un horno tubular ICM 1360, Modelo RHT-180-50-IH (AGNI GmbH) mostrado en la figura 3.13, que permite alcanzar una temperatura máxima de 1800°C. El tubo del horno es un tubo de alúmina de 50 mm con un sistema de cierre conectado a un sistema de flujo de gases de que permite tanto el uso de atmósfera inerte como reactiva. El tubo de alúmina es refrigerado mediante ventilación de aire para evitar el deterioro de las juntas de cierre.



Figura 3.13. Horno tubular de alta temperatura (T^a máxima 1800°C) utilizado en el proceso de ceramificación de los pellets cerámicos (SiCN y SiCO).

El programa de calentamiento llevado a cabo en cada uno de los pellets y los polvos cerámicos será el siguiente:

- Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400°C (10°C/min)
- Calentamiento desde 400°C hasta 1200°C y 1400°C (5°C/min)
- Isotherma de 1 h en temperatura final (1200°C y 1400°C)
- Enfriamiento desde Temperatura final hasta 400°C (5°C/min)
- Enfriamiento desde 400°C hasta temperatura ambiente (Enfriamiento natural del horno)

Las cerámicas finales se han obtenido a distintas temperaturas finales de ceramificación, 1200°C y 1400°C, con las mismas condiciones de programa de calentamiento y atmósfera inerte mediante flujo de argón (120 mL/min) y con un tiempo de isoterma a la temperatura de sinterización de 1 hora.

Este horno de alta temperatura se ha utilizado también para el desarrollo del estudio de la estabilidad a la oxidación de los polvos cerámicos obtenidos previamente en el horno tubular.

3.3.1.2. Preparación metalográfica

La caracterización microestructural mediante microscopía (óptica y electrónica de barrido (SEM)) de las pastillas cerámicas requiere de una preparación metalográfica previa para obtener una superficie especular y plana de las mismas y libres de defectos y rugosidades. Esta preparación se conoce como “pulido a espejo” y permite una observación óptima de la superficie de la muestra mediante microscopía evitando dispersiones del haz de luz (microscopio óptico) o del haz de electrones (microscopio electrónico de barrido).

Para esta preparación metalográfica, se usaron los siguientes dispositivos:

- ✓ Encapsuladora de la marca comercial REMET modelo Evolution IPA 30E ($\phi=30$ mm, $T^a < 200^\circ\text{C}$). Para el encapsulamiento de las muestras se usó una resina termoplástica transparente REMET TPT002 con una temperatura de fusión de $130\text{-}160^\circ\text{C}$. El proceso de encapsulamiento se realizó a una temperatura de 165°C durante 8 minutos aplicando una presión de 4 bares. La resina termoplástica puede ser posteriormente retirada utilizando etanol.
- ✓ Pulidora de la marca comercial REMET automática modelo LS2 ($\text{rpm} \leq 300$; $P \leq 4$ bar). El desbastado y posterior pulido a espejo de las muestras encapsuladas se ha realizado mediante un proceso secuencial de tres etapas de lijado utilizando discos diamantados de granulometrías de 200, 400 y 600 μm (Remet I200200, Remet I400200 y Remet I600200) y tres etapas de pulido empleándose paños especiales con suspensiones diamantadas de 10-20 μm (Arfex 20, Paño R200), 4-8 μm (Arfex 8, Paño RR200) y 0-2 μm (Arfex 2, Paño M200), respectivamente. Los tiempos son controlados en cada una de las etapas mediante inspección ocular debido a la gran variedad de tipo de materiales que vamos a pulir.

3.3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método de análisis térmico cuantitativo que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar un cambio energético en un proceso estudiado y el calor involucrado en el mismo. Esta técnica es una herramienta útil en el estudio de transiciones de primer orden (fusión, solidificación, cristalización), estudios de polimorfismos, identificación de polímeros, estudios de polímeros (curado o crosslinking, transiciones vítreas, fusión, grado de cristalinidad), estudios de oxidaciones, determinación de purezas en un compuesto químico, determinación de capacidad calorífica, estudios cinéticos de descomposición de compuestos químicos, estudios de desnaturalización y conformacionales de proteínas.

Se cuenta con el equipo DSC 200 (TA Instruments, Crawley, Reino Unido) (Figura 3.13.). Con este equipo se puede trabajar en un rango de temperatura desde -90 °C a 725 °C, ya que este equipo comercial dispone de una unidad externa de un sistema de cooler RSC-90, que permite trabajar en un rango de temperatura desde -90 °C a 550 °C, además de la unidad interna de refrigeración del mismo FACS, que permite optar por un rango de temperatura de trabajo desde temperatura ambiente a 725 °C.

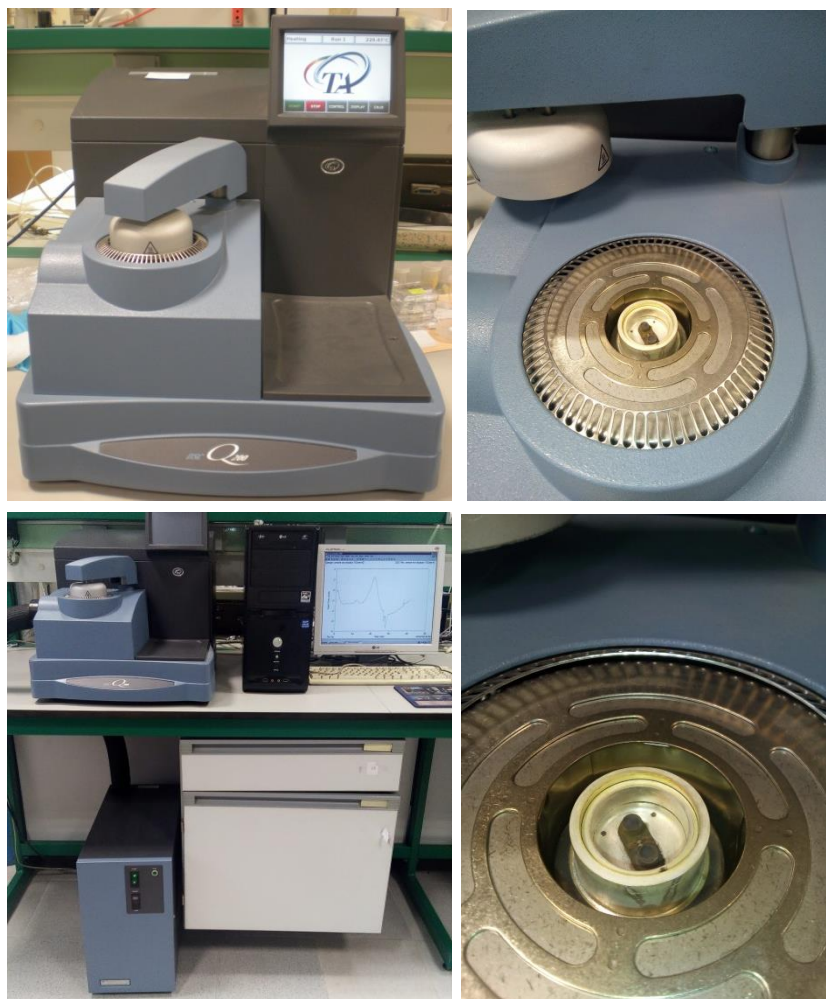


Figura 3.14. Calorímetro de diferencial de barrido. DSC Q200 (TA Instruments, Crawley, Reino Unido).

Mediante calorimetría diferencial de barrido se desarrolla el análisis cinético del proceso de entrecruzamiento de ambos precursores poliméricos (CERASET y TTCS) desarrollado en el *Capítulo 5* de esta tesis doctoral. Además se utilizará esta técnica para determinar la capacidad calorífica de los polvos ceramificados a 1000°C, 1200°C y 1400°C obtenidos a partir de ambos precursores poliméricos.

3.3.2.2. Análisis térmico simultáneo (STA)

La técnica de análisis térmico simultáneo permite el registro de las señales de calor y masa experimentados por la muestra durante el tratamiento térmico al que es sometido. Se cuenta con el equipo STA Q600 (TA Instruments, Crawley, Reino Unido)

(Figura 3.15.). Con este equipo se puede trabajar en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 1400 °C. Durante el tratamiento térmico se pueden utilizar distintas atmósferas gaseosas (Ar, N₂, He, etc) pudiéndose obtener ambientes inertes necesarios para el estudio de este tipo de muestras.

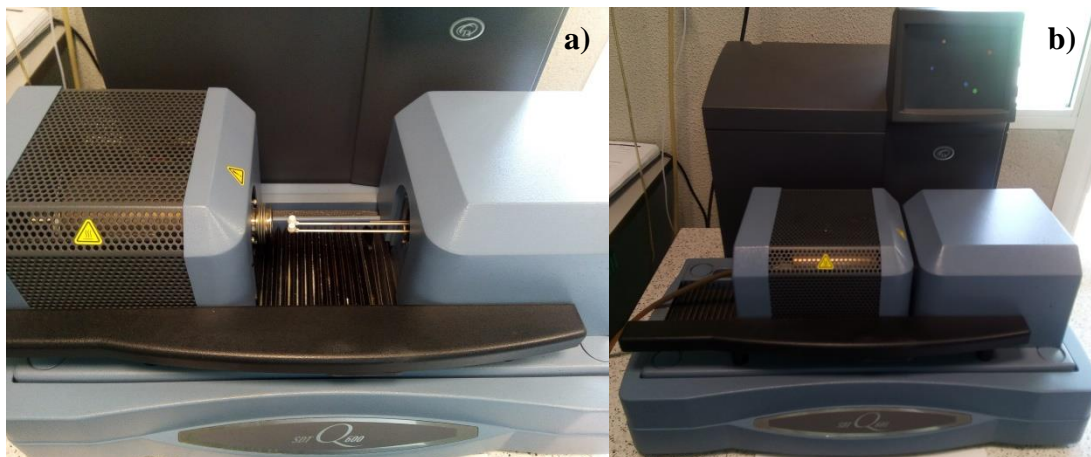


Figura 3.15. a) b) Calorímetro de diferencial de barrido. DSC Q200 (TA Instruments, Crawley, Reino Unido).

3.3.2.3. Análisis elemental

Se ha llevado a cabo la determinación de carbono, oxígeno y nitrógeno de las distintas muestras cerámicas mediante análisis elemental. Esta técnica se basa en la combustión completa de la muestra cerámica en una atmósfera de oxígeno puro. Con esta combustión se descompone la muestra y los gases desprendidos durante esta combustión son separados mediante trampas de gases y cuantificados por detectores de IR (CO₂, H₂O, SO₂) y de conductividad térmica (N₂).¹⁻² Los analizadores utilizados para estos análisis elementales fueron el analizador **LECO C-200 Carbon analyser** y **LECO TC-600 Oxygen-nitrogen determinator**.

3.3.2.4. Determinación de la Densidad mediante el método de Arquímedes

Para llevar a cabo el cálculo de la densidad de las pastillas cerámicas se realizan dos tipos de medidas. Por un lado, se medirá la masa de la pastilla en aire y por otro lado, se medirá el empuje provocado cuando éstas son introducidas en el fluido. En nuestro caso, el fluido utilizado es agua ($\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$). Para calcular las densidades de las pastillas sólidas, se utiliza la expresión de equilibrio de Arquímedes:

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{m_{\text{seco}}}{m_{\text{húmedo}} - m_{\text{sumergido}}} \quad (3.1)$$

Cabe destacar que durante las medidas gravimétricas realizadas en la balanza cuando las pastillas sólidas son sumergidas en el fluido, éstas no experimentan fluctuaciones importantes en la medida por lo que no es necesario realizar ninguna modificación en la ecuación de equilibrio de Arquímedes introduciendo factores de corrección referentes a la porosidad abierta de las muestras, cuya existencia provocaría errores en la densidad determinada mediante esta técnica.

Las densidades de las pastillas o pellets ceramificados a partir de los precursores poliméricos comerciales CERASET y TTCS se calcularon mediante el método de Arquímedes empleando el Kit de Mettler Toledo acoplado a una balanza analítica de precisión modelo AB204-S de la marca comercial Mettler Toledo (Figura 3.16).



Figura 3.16. a) Balanza analítica de precisión Mettler Toledo modelo AB204-S con b) kit de medida de densidad por Arquímedes.

3.3.2.5. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersa en determinadas direcciones del espacio que vienen establecidas por las distancias interplanares de la estructura cristalina.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (ecuación 3.2), que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre los haces de Rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (3.2)$$

La técnica de caracterización mediante difracción de rayos X nos permite la identificación de las distintas fases cristalinas en una muestra policristalina, en la que el diagrama de difracción obtenido será la superposición de todos los patrones de difracción de las fases individuales presentes en la misma debido a que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico, patrón de difracción. Es posible la identificación de las distintas fases cristalinas presentes tanto cualitativa como cuantitativamente, ya que es posible la determinación de la concentración relativa de cada una de ellas. El estudio detallado de las posiciones, intensidades y perfiles de los picos de difracción permite la obtención de los parámetros reticulares, tamaño de cristalito, etc. En nuestro caso, solo nos interesará la identificación de la presencia de fases cristalinas en los sistemas cerámicos, ya que se realiza un estudio comparativo de cómo va evolucionando la cristalinidad de las muestras cerámicas obtenidas a distintas temperaturas de ceramificación.

El difractómetro utilizado en para la caracterización de las muestras es de marca comercial PANalytical X'pert PRO (figura 3.17) cuya fuente de radiación es de Cu K_α (λ=1.540530 Å) (40 kV, 40 mA) equipado con un goniómetro en configuración θ/θ, un filtro para radiación secundaria Cu K_β y un sistema de adquisición de datos X'Celerator. Se ha llevado a cabo un barrido en un amplio rango 2θ desde 10° hasta 90° a una

velocidad de paso de 0.05°/s y un tiempo de adquisición en cada paso de 300 segundos en el caso de los polvos ceramificados de CERASET y TTCS, un rango de 2θ desde 10° hasta 50° a una velocidad de paso de 0.02 °/s y un tiempo de adquisición en cada paso de 2000 segundos en el caso de los polvos oxidados de CERASET y un rango de 2θ desde 10° hasta 90° a una velocidad de paso de 0.05 °/s y un tiempo de adquisición en cada paso de 300 segundos en el caso de las pastillas de las cerámicas obtenidas a distintas temperaturas (1000 °C, 1200 °C y 1400°C).



Figura 3.17. *Difractómetro PANalytical X'Pert*

Para la identificación de las distintas fases cristalinas, se empleó el software X'pert HighScore Plus y la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

3.3.2.6. Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica de alta resolución que proporciona información química y estructural. Se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. Una pequeña cantidad de la luz incidente es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son características del material estudiado, e independientes de la frecuencia de la luz incidente. La luz que mantiene la misma frecuencia que el haz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta

ninguna información sobre la composición de la muestra analizada mientras que la luz dispersada a distinta frecuencia que el haz incidente se conoce como dispersión Raman y es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra estudiada. Las nuevas frecuencias son conocidas como frecuencias Raman y son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. Las variaciones de las frecuencias observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien definidas en función de las masas de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de una molécula le corresponderá un valor determinado de energía molecular. Cada material tiene un conjunto de valores característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman, tabulados éstos en bibliografía (Bandas Raman características). Se trata de una técnica de caracterización que no necesita ningún tipo de preparación especial de la muestra y se realiza directamente sobre el material a analizar. Esta técnica no implica ninguna alteración en la superficie de la muestra por lo que se trata de una técnica de caracterización no destructiva.

Para la caracterización de los materiales mediante esta técnica se usa un espectrómetro de marca comercial **LabRAM HORIBA JOBIN YVON** dotado de un microscopio óptico confocal y tres longitudes de excitación (785 cm^{-1} (láser rojo), 514 cm^{-1} (láser verde), y 325 cm^{-1} (luz UV)) (figura 3.18). En las caracterizaciones llevadas a cabo utilizamos como haz de excitación el correspondiente al láser verde (con longitud de onda 514 cm^{-1}).

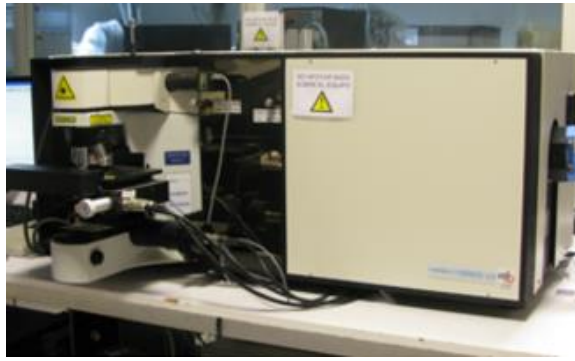


Figura 3.18. Espectrómetro Raman LabRAM HORIBA JOBIN YVON dotado de un microscopio óptico confocal y tres longitudes de excitación (785 cm^{-1} (láser rojo), 514.5 cm^{-1} (láser verde), y 488 cm^{-1} (luz UV)) (ICMSE-CSIC)

En nuestro caso, se usó la técnica de Espectroscopía Raman para realizar el seguimiento de la evolución del carbono presente en la estructura de las cerámicas preparadas a distintas temperaturas, en especial en la relación de los enlaces C-C con hibridación sp^2 y sp^3 , a los cuales es sensible la técnica de Raman. Con el aumento de la temperatura de tratamiento de las cerámicas obtenidas por descomposición de los precursores, el carbono libre, amorfo inicialmente, va cristalizando y evolucionando a la forma más ordenada (enlaces sp^2). Con la aplicación de la espectroscopía Raman, se puede estudiar la evolución de las bandas D y G del carbono (1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} aproximadamente). Estas bandas podrán cambiar de posición, anchura e intensidad dependiendo de la organización estructural de los *clusters* de carbono en la estructura cerámica así como el ratio de las intensidades de ambas bandas I_D/I_G , que representa el ratio entre enlaces sp^2 y sp^3 (sp^2/sp^3). Mediante la ecuación de Ferrari y Robertson (ecuación 3.3),³⁻⁴ es posible calcular el tamaño de los clusters de carbono presente en la estructura cerámica:

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda)L_a^2 \quad (3.3)$$

donde $C'(\lambda)$ es una constante para cada una de las longitudes de ondas según el tipo de láser utilizado en la técnica, en el caso de láser verde esta constante tiene el valor de 0.0055 \AA^{-2} .

El rango de medida utilizado en la caracterización de todas las muestras cerámicas mediante esta técnica fue entre 100 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . Las condiciones usadas en la adquisición de los espectros Raman, en ambos tipos de sistemas cerámicos, son:

- Tiempo de adquisición de 10 segundos
- Ciclos de 10 repeticiones
- *Hole* de 100 nm.

Para la obtención de los espectros no se usa ningún filtro.

3.3.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM). Energía dispersiva de electrones (EDXS)

La microscopía electrónica de barrido o SEM, se basa en el principio de la microscopía óptica pero sustituyendo el haz de luz por un haz de electrones. Su funcionamiento consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra. La muestra debe ser conductora, por lo que si ésta no lo es debe ser recubierta por una capa muy fina de oro o carbón mediante sputtering o pulverización catódica, lo que le otorga propiedades conductoras. En nuestro caso, algunas de las muestras no son conductoras, por lo que se le depositará una capa fina de oro mediante un equipo de sputter de la marca comercial TELSTAR EMITECH K550 (Kent, UK), cuyas especificaciones son las siguientes:

- Vacío alcanzado: 0.1- 0.05 Torr
- Voltaje de sputtering: 100- 150 V
- Corriente: 0- 50 mA
- Deposición: 0- 50 nm/min

En la caracterización de las muestras cerámicas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, se ha realizado la observación de la misma mediante::

- Emisión de *electrones secundarios*: son aquellos de baja energía y son emitidos por los átomos constituyentes de la muestra (los átomos más cercanos y superficiales) como consecuencia de la colisión con el haz incidente y proporcionan una imagen topográfica ampliada de la misma (en escala de grises).

- Emisión de *Rayos X*: es característica de los distintos elementos que constituyen el material y permite la identificación cualitativa y semicuantitativa de los elementos presentes en la muestra (XEDS)

Estas emisiones pueden ser adquiridas y contabilizadas por una serie de detectores situados en la proximidad de la muestra que recogen la energía y la transforman en imágenes y datos, proporcionando información química y microestructural de las muestras. Los detectores utilizados para la caracterización de las muestras cerámicas son los siguientes:

- Detector de electrones secundarios (SEI, *Secondary Electron Image*) con el que se obtienen imágenes de alta resolución.
- Detector de energía dispersiva (EDS- *Energy Dispersive Spectrometer*)

Una de las ventajas de la técnica de caracterización mediante microscopía electrónica de barrido es la escasa cantidad de muestra necesaria para el análisis y caracterización, por lo que se considera un ensayo no destructivo.

La microscopía SEM se empleó para realizar una caracterización microestructural, morfológica y química de las cerámicas avanzadas en polvo y de las superficies pulidas de las cerámicas obtenidas en pastillas. Algunas de las muestras ceramificadas a bajas temperaturas no eran conductoras por lo que fue necesaria la metalización de las muestras con oro. El microscopio utilizado para el desarrollo de la caracterización de las muestras cerámicas es de la marca comercial Hitachi modelo S-4800 SEM-FEG (figura 3.19), provisto de una fuente de electrones de emisión de campo y equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados, así como de un detector **Quantax (Bruker)** para análisis semicuantitativo por XEDS. El voltaje de aceleración usado para obtener las micrografías ha sido de 5-10 kV (según la conductividad de las muestras), mientras que los espectros de XEDS se han adquirido usando un voltaje de aceleración de 20 kV, con tiempos de mapeos hasta de 30 minutos para la obtención de buenas resoluciones en las distribuciones de los elementos en el material estudiado.

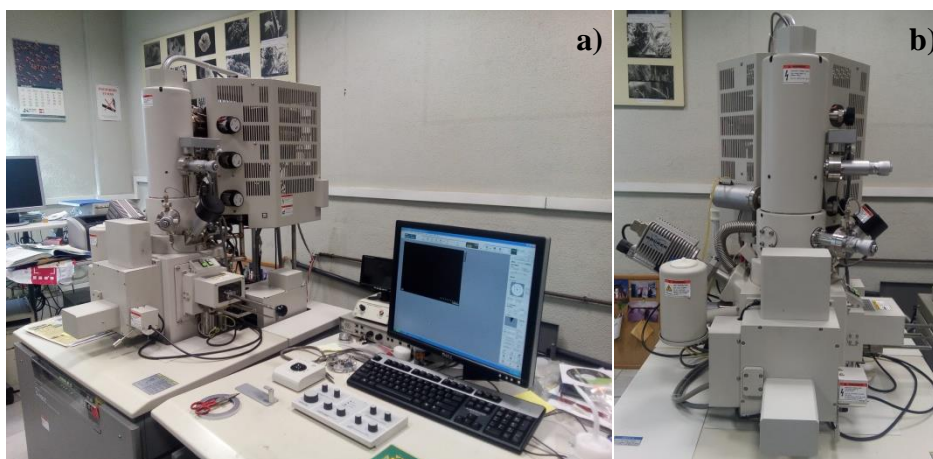


Figura 3.19. Microscopio electrónico de barrido SEM Hitachi S-4800 SEM-FEG.

3.3.2.8. Espectroscopía de impedancia compleja

La caracterización eléctrica se realizó mediante espectroscopía de impedancia compleja. Dicha caracterización, se lleva a cabo en un equipo de la marca comercial Newton N4L PSM 1735, tal y como se muestra en la figura 3.20, con las siguientes especificaciones:

- Rango de corriente de entrada (input): 10 V, 3 V, 1 V, 300 mV, 100 mV, 30 mV, 10 mV, 3 mV, 1 mVpk
- Rango de frecuencia: 10 μ Hz a 35 MHz
- Rango de medida de inductancia: 100 μ Hz a 10 kHz
- Rango de medida de capacitancia: 10 pF a 1000 μ F
- Rango de medida de resistencia: 10 m Ω a 100 M Ω

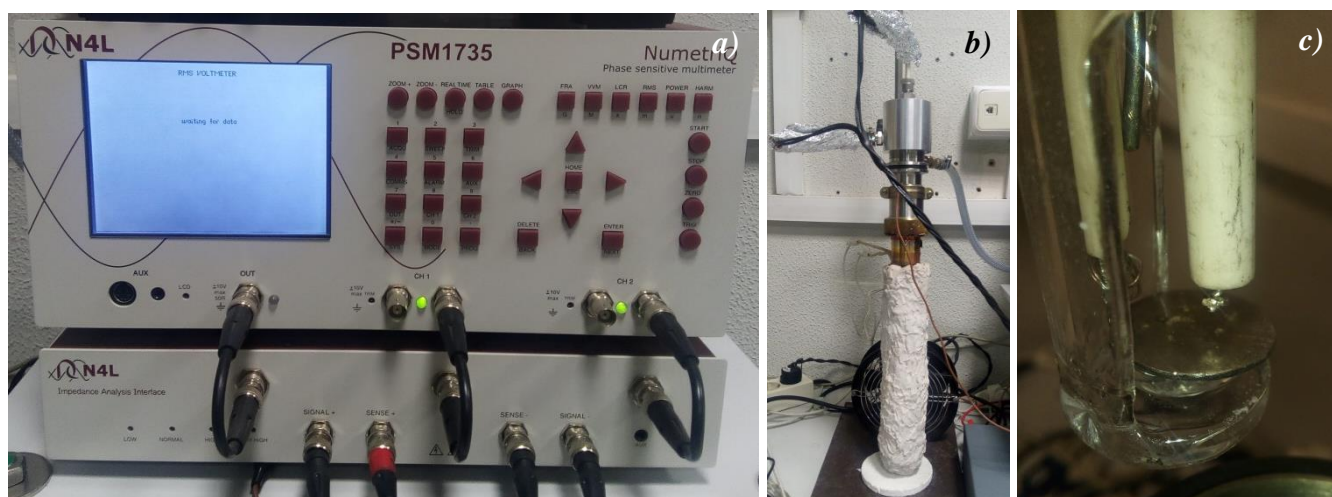


Figura 3.20. *Equipo comercial de espectroscopía de impedancia compleja Newton N4L Mod. PSM 1735, b) horno acoplado al sistema de medida y c) sistema de medida mediante electrodos de platino (platillo y punzón).*

El sistema de medida se trata de un sistema de dos electrodos de platino. El electrodo inferior se trata de un platillo de platino sobre el que se apoyará la muestra cerámica a analizar, mientras que el electrodo superior se trata de una punta que apoya sobre la muestra. El electrodo superior (punta de platino) está protegido en un vástago de alúmina para evitar el contacto de ambos electrodos produciéndose cortocircuito en la medida. Para llevar a cabo el control de la temperatura de medida, se dispone en el sistema de un termopar de tipo N en la proximidad de la muestra. El sistema es estanco para evitar la oxidación superficial de las muestras durante el calentamiento de las mismas y con un sistema de entrada y salida de gases por si son necesarias las medidas de impedancia eléctricas a distintas atmósferas (método de conducción eléctrica de un material). Para realizar las medidas en temperaturas subambientes, el sistema se encuentra conectado a un sistema de vacío mediante una bomba rotatoria. El sistema para las mediciones a temperaturas criogénicas se trata de un tubo de cuarzo cerrado obteniéndose un sistema estanco que se introducirá en un vaso dewar con la mezcla criogénica. Para la realización de las medidas a temperaturas subambientes, es necesaria la preparación de mezclas para la obtención de distintos puntos de medidas (hielo, mezcla de hielo y sal, nitrógeno líquido, mezcla de nitrógeno líquido con etanol, mezcla de nitrógeno líquido con acetona, mezcla de nitrógeno líquido con etanol y acetona) descritas en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Mezclas realizadas para la obtención de distintos puntos de medida a temperaturas subambientales.

<i>Mezclas realizadas</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
<i>Hielo</i>	<i>0°C a 2°C</i>
<i>Hielo y sal</i>	<i>-2°C a -9°C</i>
<i>N₂ líquido y etanol</i>	
<i>N₂ líquido y acetona</i>	
<i>N₂ líquido, acetona y etanol</i>	
<i>N₂ líquido</i>	<i>-195.8°C a -150°C</i>

Se han caracterizado mediante esta técnica de espectroscopía impedancia compleja las pastillas obtenidas mediante el precursor polimérico CERASET ceramificadas a 1000°C, 1200°C y 1400°C y las pastillas obtenidas mediante el precursor polimérico TTCS ceramificadas a 1000°C y 1200°C. Previamente, se ha depositado en ambas caras de las pastillas cerámicas una capa de oro conductora ($\sim 1 \Omega$) en cada una de sus dos caras como electrodos con el sputter de la marca comercial TELSTAR EMITECH K550 (Kent, UK) descrito con anterioridad en el Apartado 3.3.2.7, tal y como se muestra en la figura 3.21 y 3.22, para la posterior caracterización eléctrica de las muestras:



Figura 3.21. Pastillas cerámicas con la disposición de oro en ambas caras (electrodos).



Figura 3.21. Sputter de oro TELSTAR EMITECH K550 utilizado para la deposición del mismo en ambas caras de las pastillas sinterizadas.

3.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS CINÉTICO

3.4.1. Conceptos básicos

En este proyecto de tesis doctoral se le ha otorgado una gran importancia a los aspectos cinéticos que gobiernan los dos procesos de transformación que componen la síntesis de las cerámicas derivadas de polímero: el proceso de curado con el que se convierte en precursor líquido en una resina sólida (*Capítulo 4*) y la posterior descomposición del precursor para dar lugar al material cerámico, también denominado ceramificación (*Capítulo 5*). Por ello, es necesario introducir de forma detallada una serie de conceptos teóricos así como una descripción de los distintos métodos que se van a emplear para el estudio. Adicionalmente, estas herramientas también se utilizarán para realizar una descripción de una de las aplicaciones funcionales más interesantes en estos materiales, como es su notable resistencia a la oxidación (*Capítulo 8*).

El objetivo de un estudio cinético consiste en modelizar un proceso químico-físico de tal manera que sea posible la reconstrucción o predicción de curvas experimentales. Para ello, es necesario determinar a partir de los datos experimentales de los valores de E_a (energía de activación aparente), A (factor pre-exponencial) y de

$f(\alpha)$ (modelo cinético) los cuales son denominados *tripleto cinético*.⁵⁻⁸ La determinación de estos tres parámetros es necesaria para describir la cinética de cualquier proceso en estado sólido de tal manera que puedan predecirse el comportamiento del proceso en condiciones distintas a las condiciones experimentales. Existe una extensa bibliografía en la que se describen multitud de métodos para realizar este análisis, buena parte de los cuales requieren que los datos experimentales se hayan obtenido bajo unas determinadas condiciones de calentamiento (programa lineal, isotermas, velocidad controlada, etc.).⁹⁻

21

La velocidad de reacción, da/dt , de una reacción en estado sólido puede ser descrita por la siguiente ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (3.4)$$

donde A es el factor preexponencial, R es la constante de gases ideales, E es la energía de activación, α es la fracción reaccionada, T es la temperatura a la que se encuentra la reacción en el instante t y $f(\alpha)$ representa la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de avance de la misma (α) y se relaciona habitualmente con el mecanismo físico que rige el proceso. El modelo cinético $f(\alpha)$ es una expresión algebraica que generalmente se asocia con un modelo físico que describe la cinética de la reacción en estado sólido.

La determinación del *tripleto cinético* permite un conocimiento del proceso tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista práctico. En el campo teórico, los tres parámetros del *tripleto cinético* tienen un significado físico que nos permitirá interpretar teóricamente los datos experimentales del proceso en estudio. Así, la energía de activación se asocia a la barrera energética que debe superarse para que se produzca la reacción mientras que el factor preexponencial se relaciona con la frecuencia vibracional del complejo activado²² o del enlace que se rompe en la cadena limitante.²³ El modelo cinético, $f(\alpha)$, hace referencia al mecanismo seguido por el proceso. Es una expresión algebraica que describe la dependencia de la velocidad de

reacción con el grado de avance de la misma y se relaciona habitualmente con el mecanismo físico que rige el proceso. Se han propuesto en bibliografía diferentes funciones para describir los distintos mecanismos que aparecen más frecuentemente en las reacciones en estado sólido. Estos modelos físicos consideran diferentes formas geométricas para las partículas (esféricas, cilíndricas o planas), así como las distintas fuerzas impulsoras para el proceso (crecimiento de interfase, difusión, nucleación y crecimiento de núcleos y escisión de cadenas).²⁴⁻²⁵ En la tabla 3.3 se resumen las distintas funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ asociadas a las reacciones más frecuentes de estado sólido, clasificadas según el tipo de fenómeno físico (contracción de interfase, nucleación, difusión y escisión de cadenas).

Tabla 3.3. Funciones $f(\alpha)$ correspondientes a los modelos cinéticos más habituales en bibliografía.

<i>Mecanismo</i>	<i>Símbolo</i>	<i>$f(\alpha)$</i>	<i>$g(\alpha)$</i>
<i>Crecimiento de la interfase (2D) (Contracción área)</i>	R2	$(1 - \alpha)^{1/2}$	$2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
<i>Crecimiento de la interfase (3D) (Contracción volumen)</i>	R3	$(1 - \alpha)^{2/3}$	$3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
<i>Proceso de nucleación con la formación de núcleos (1D) (Ecuación de Avrami-Erofeev $n=1$)</i>	F1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
<i>Proceso de nucleación con la formación de núcleos (2D y 3D) (Ecuación de Avrami-Erofeev $n \neq 1$.)</i>	An	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
<i>Difusión 2D</i>	D2	$1/[- \ln(1 - \alpha)]$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
<i>Difusión 3D (Ecuación de Jander)</i>	D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
<i>Difusión 3D (Ecuación de Ginstling-Brounshtein)</i>	D4	$\frac{3}{2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]}$	$[(1 - \frac{2\alpha}{3}) - (1 - \alpha)^{2/3}]$
<i>Escisión de cadena $L=2$</i>	L2	$2(\alpha^{1/2} - \alpha)$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
<i>Escisión de cadena $L>2$</i>	L3-L8	Sin solución analítica	Sin solución analítica

Desde un punto de vista aplicado, el conocimiento del *tripleto cinético* permitirá realizar una descripción matemática del proceso de tal manera que permita la simulación de curvas experimentales, así como la predicción del comportamiento de la reacción en condiciones diferentes a las utilizadas para el desarrollo del estudio cinético e incluso la predicción del tiempo necesario para alcanzar una conversión (α) concreta del reactivo. En los subapartados posteriores se va a realizar una descripción pormenorizada de los métodos de análisis utilizados en esta tesis doctoral.

3.4.2. Método isoterma

El método más usual para determinar los parámetros cinéticos de un proceso químico consiste en analizar una serie de curvas experimentales realizadas en condiciones isotermas a distintas temperaturas. Así, la ecuación cinética general que describe la velocidad de reacción en condiciones isotermas viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (3.5)$$

donde t es el tiempo, α es el grado de conversión que varía desde cero antes de que comience el proceso, hasta uno cuando ya ha terminado y $f(\alpha)$ es el modelo cinético que rige el proceso químico objeto de estudio (expuestos en la tabla 3.3). El grado de conversión nos da una medida del progreso de una reacción en función del tiempo o de la temperatura y se puede definir con la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (3.6)$$

donde m_0 es el peso inicial, m_t es el peso a un tiempo t y m_∞ es el peso final de muestra.

Además, la constante de velocidad depende de la temperatura de acuerdo con la ley de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (3.7)$$

siendo A el factor preexponencial, E la energía de activación y R es la constante de los gases ideales.

En condiciones isothermas el término k es constante, y la ecuación (3.5) se puede integrar resultando la siguiente expresión:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = k \int_0^t dt \quad (3.8)$$

que puede ser expresada de la siguiente forma:

$$g(\alpha) = kt \quad (3.9)$$

Las funciones $g(\alpha)$ están tabuladas en bibliografía para cada uno de los modelos cinéticos que pueden regir un proceso de reacción en estado sólido y aparecen en la tabla 3.3.

De acuerdo con la ecuación 3.9, al representar $g(\alpha)$ con respecto al tiempo para cada una de las temperaturas experimentales, se obtendrá una línea recta cuando el modelo cinético escogido sea el correcto. De la pendiente de dicha recta se obtiene la constante de velocidad k . El siguiente paso es la representación de forma logarítmica de los distintos valores de k para cada una de las temperaturas a las que se ha realizado los experimentos isothermos en función de la inversa de la temperatura (forma logarítmica de la ecuación 3.7). La energía de activación se obtiene, por tanto, a partir de la pendiente de esta recta resultante y el factor preexponencial, A , se calculará a partir del corte con la ordenada.

En el método isoterma es muy importante definir el grado de avance inicial, pues, en muchos casos, es casi imposible alcanzar un estado estacionario antes de que comience el proceso químico; pues, aunque la muestra sea calentada de forma muy rápida hasta la temperatura seleccionada, la reacción química comenzará durante el calentamiento de la muestra, y el tiempo t_0 de la T_{isoterma} será distinto a cero. En los estudios realizados en esta tesis doctoral se ha tenido muy en cuenta esta limitación.

3.4.3. Método no isoterma: Programa lineal de calentamiento

Los datos experimentales registrados bajo condiciones de programa lineal de calentamiento permiten obtener valores α -T (o tiempo) en un amplio rango de temperaturas.

Considerando que en condiciones de programa lineal de calentamiento, la velocidad de calentamiento viene dada por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.10)$$

la ecuación (3.4) se puede reescribir como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (3.11)$$

3.4.4. Análisis isoconversional

Los métodos isoconversionales se emplean para determinar la energía de activación en función de la fracción reaccionada de tal manera que no se requiere un conocimiento previo del modelo cinético $f(\alpha)$ que domina el proceso.^{8, 26-28} En esta tesis, nos centramos en el método isoconversional de Friedman, que es un método diferencial muy utilizado que proporciona valores precisos de las energías de activación, incluso si éstas fueran una función de la fracción reaccionada.²⁹ Este método se basa en la premisa de que el modelo cinético $f(\alpha)$ no varía a lo largo del proceso de reacción. En el caso de que esto ocurriera, del análisis de los datos experimentales resultaría un valor de energía de activación variable en función de α , lo que podría deberse a la existencia de un proceso complejo, constituido por varias etapas cada una descrita por unos parámetros cinéticos distintos. Por tanto, en dichas situaciones será necesario plantear un análisis riguroso, o intentar mejorar el control de las condiciones experimentales para poder identificar posibles motivos que provocan esas variaciones en la energía de activación e identificar los distintos procesos simultáneos y la contribución de éstos al proceso complejo global.

Escribiendo la ecuación (3.4) en forma logarítmica:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E}{RT} \quad (3.12)$$

La energía de activación para un valor constante de α puede determinarse a partir de la pendiente de la representación de la parte izquierda de la ecuación (3.12) frente a la inversa de la temperatura.

3.4.5. Análisis cinético combinado

El análisis cinético combinado es una metodología para el cálculo de los parámetros cinéticos que consiste en ajustar de manera simultánea todos los datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones de calentamiento a un mismo triplete cinético.

Escribiendo de forma logarítmica la ecuación (3.4) y reordenando los términos se tiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3.13)$$

La representación de la parte izquierda de la ecuación frente a la inversa de la temperatura llevará a una línea recta si el modelo cinético asumido $f(\alpha)$ es el correcto para el análisis.³⁰⁻³¹ La intersección de la recta con la ordenada en el origen corresponde al factor pre-exponencial mientras que la activación energía se obtiene de la pendiente de la línea recta. Debido a que no se realiza ninguna suposición sobre el tratamiento térmico se hace en la ecuación (3.13), los parámetros cinéticos obtenidos deben ser independientes del tratamiento térmico. Por lo tanto, cualquier conjunto de curvas experimentales registradas en diferentes condiciones térmicas se puede analizar simultáneamente.^{10, 32} Es importante señalar que los modelos cinéticos propuestos en bibliografía (Tabla 3.3.) han sido diseñados para condiciones de idealidad y para una homogeneidad tanto en morfología como en el tamaño de partícula del reactivo de partida,¹⁰ esto difícilmente va a cumplirse en la práctica real, ya que cabe esperar una

cierta heterogeneidad en la muestra de partida así como variaciones con respecto a las condiciones ideales (tamaño y morfología en la muestra). Por todo esto, cabe esperar que los datos experimentales van a presentar desviaciones con respecto a los resultados que se obtendrían si las condiciones fueran ideales.^{11, 30, 33-35} Esto puede provocar que los datos experimentales no se ajusten a ninguno de los modelos cinéticos ideales propuestos (Tabla 3.3.). Con el fin de determinar el modelo cinético, $f(\alpha)$, se emplea un procedimiento de optimización. En este procedimiento se usa una ecuación general capaz de ajustar todos los modelos cinéticos propuestos, teniendo en cuenta también desviaciones por heterogeneidad en la muestra.

La ecuación utilizada para ello es la ecuación modificada de Sestak-Bergen, que se expresa:

$$f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (3.14)$$

El procedimiento de optimización consiste en el ajuste de los parámetros c , n y m . Introduciendo la ecuación modificada (ecuación (3.14)) en la ecuación (3.13), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{(1 - \alpha)^n \alpha^m}\right) = \ln cA - E/RT \quad (3.15)$$

Haciendo uso de una herramienta de cálculo programada con el software Mathcad, se establece como una función objetivo para la optimización el coeficiente de correlación lineal de Pearson entre la parte izquierda de la ecuación y la inversa de la temperatura. El programa proporciona los valores de n y m para los cuales el valor de la función objetivo es máxima. Sin embargo, cabe señalar que el enfoque de análisis combinado asume que la reacción es descrita por un único conjunto de parámetros cinéticos y , en consecuencia, por una sola energía de activación. Por lo tanto, un proceso complejo primero debe separarse en sus procesos individuales simples para que el método pueda ser aplicado correctamente. En la siguiente figura (figura 3.24), se

muestra las representaciones de los modelos ideales propuestos en bibliografía con los valores correspondientes de los parámetros n y m , expresados en la tabla 3.3.

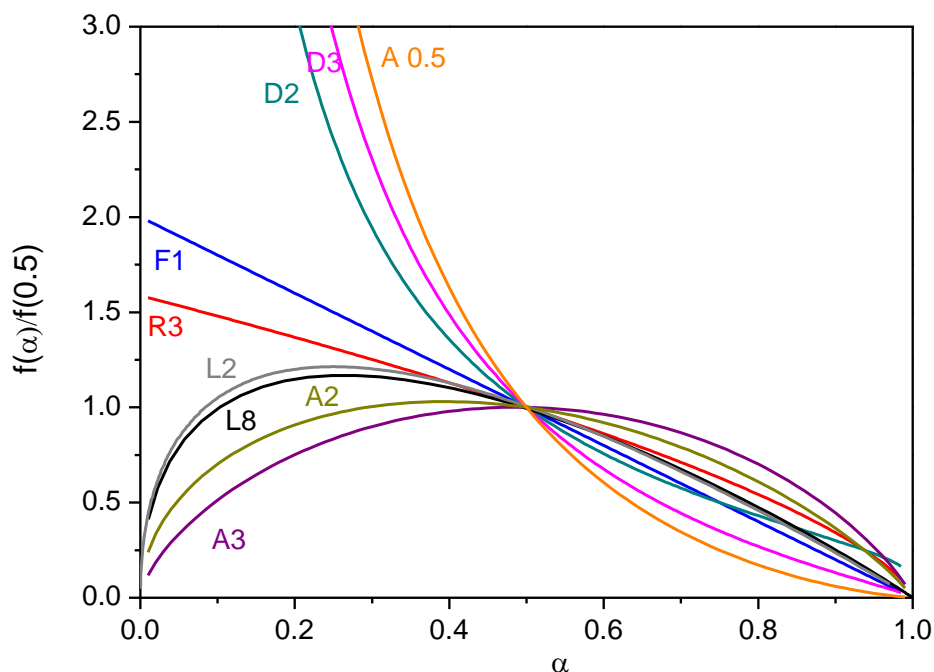


Figura 3.24. Comparación de la $f(\alpha)$ funciones normalizado en $\alpha = 0,5$ correspondiente a una selección de los modelos cinéticos ideales incluidos en la Tabla 3.3.

3.4.6. Métodos de análisis de procesos complejos mediante deconvolución de la curva experimental global

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral, en los análisis cinéticos que se han desarrollado para estudiar los procesos de curado y ceramificación de ambos precursores poliméricos comerciales, ha sido necesario aplicar métodos de deconvolución de las curvas termogravimétricas registradas debido a que en buena parte de los casos se trata de procesos complejos compuestos por más de una etapa. En tales casos los métodos descritos hasta ahora no son válidos puesto que asumen que el proceso global puede describirse mediante un único triplete cinético. Por ello, es necesario descomponer del proceso global en los procesos individuales constituyentes de modo que puedan estudiarse de manera independiente.

La metodología más habitual para realizar la deconvolución de procesos consiste en el uso de funciones gaussianas o lorentzianas para ajustar la derivada de la curva termogravimétrica experimental (DTG).³⁶⁻³⁸ Sin embargo, estudios recientes han demostrado que tales funciones simétricas son inadecuadas para ajustar curvas cinéticas debido al hecho de que éstas son intrínsecamente asimétricas.³⁹ Dado que la forma de la curva diferencial experimental está relacionada con el modelo cinético que describe el proceso,⁴⁰ el ajuste de los datos experimentales a una función simétrica fuerza involuntariamente un modelo, condicionando y falseando los parámetros cinéticos resultantes del ajuste.³⁹ Para evitar este problema, Perejón et al. han propuesto recientemente como alternativa el uso de la función de Frasier-Suzuki como función de ajuste³⁹ para el estudio de este tipo de procesos complejos. Esta función es capaz de ajustar todos los modelos cinéticos propuestos en la bibliografía y se describe mediante la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = a_0 \exp \left[-\ln 2 \left[\frac{\ln(1+2a_3 \frac{T-a_1}{a_2})^2}{a_3} \right] \right] \quad (3.16)$$

donde a_0 es la amplitud, a_1 es la posición, a_2 es la anchura media y a_3 es la asimetría de cada una de las funciones que ajusta el proceso global complejo.

Para la realización de la deconvolución del proceso global se utiliza el software Peakfit V4.12 mediante el ajuste de la curva termogravimétrica diferencial experimental (DTG) usando funciones Frasier-Suzuki como funciones de ajustes introducidas en el software como “user-defined functions”.

3.4.7. Métodos de análisis de procesos complejos mediante regresión no lineal.

Este método de análisis de un proceso de reacción complejo se basa en un procedimiento de optimización iterativa para la búsqueda de las distintas etapas independientes. Partiendo de estas hipótesis, se considera que la velocidad de reacción total en cada instante debe resultar la suma de las reacciones de cada etapa, y por tanto debe cumplirse la ecuación siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = [L_1 c_1 A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \alpha_1^{m_1} (1 - \alpha_1)^{n_1} + L_2 c_2 A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \alpha_2^{m_2} (1 - \alpha_2)^{n_2}] \quad (3.17)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al primer y segundo proceso, respectivamente, L_1 y L_2 se corresponden con la fracción de material que reacciona a través del proceso 1 y 2, respectivamente. Es evidente que L_1 y L_2 deben cumplir las siguientes relaciones:

$$L_1 + L_2 = 1 \quad (3.18.a)$$

$$L_1 \alpha_1 + L_2 \alpha_2 = \alpha \quad (3.18.b)$$

Todos los parámetros de la ecuación (3.17) se pueden obtener mediante un método de aproximación iterativa de las curvas experimentales con las producidas a partir de las ecuaciones (3.17), (3.18.a) y (3.18.b). Así, un algoritmo de ajuste de mínimos cuadrados no lineal sirve para optimizar de forma iterativa los valores que deben tomar los distintos parámetros variables (L_1 , L_2 , A_1 , A_2 , E_1 , E_2 , M_1 , M_2 , n_1 y n_2) de tal modo que se minimicen los valores de la función objetivo F , indicada a continuación:

$$F = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} \frac{1}{M_j} \left(\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{j,i}^{experimental} - \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{j,i}^{calculada} \right)^2 \quad (3.19)$$

donde N es el número total de curvas experimentales, j es el índice que identifica cada curva experimental, i es el índice que identifica cada punto experimental dentro de cada curva, M_j es el número total de puntos experimentales de cada una de las curvas

experimentales j , $(d\alpha/dT)_{j,i}^{\text{experimental}}$ es el valor de la derivada correspondiente al punto experimental j i , y $(d\alpha/dT)_{j,i}^{\text{calculada}}$ es el valor obtenido para punto j , i mediante optimización. Las curvas experimentales incluidas en la figura 4.4 se han analizado todas de forma simultánea, mediante este procedimiento. Este proceso de optimización se ha realizado mediante la herramienta Solver del software Excel.⁴¹

3.5. REFERENCIAS

1. Harris, H., *Análisis Químico Cuantitativo*; REVERTE, 2001.
2. Skoong, D. A., *Principios De Análisis Instrumental*; McGraw- Hill/ Interamericana de España D. L., 2000.
3. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *61*, 14095-14107.
4. Ferrari, A. C., Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
5. Criado, J. M.; Perez-Maqueda, L. A.; Gotor, F. J.; Malek, J.; Koga, N., A Unified Theory for the Kinetic Analysis of Solid State Reactions under Any Thermal Pathway. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, *72*, 901-906.
6. Criado, J. M.; PerezMaqueda, L. A., Scta and Kinetics. In *Sample Controlled Thermal Analysis: Origins, Goals, Multiple Forms, Applications and Future*, Sorensen, O. T.; Rouquerol, J., Eds. Kluwer: Dordecht, 2003; Vol. 3, pp 55-88.
7. Perez-Maqueda, L. A.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Criado, J. M., Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: Precision of the Activation Energy Calculated by Integral Methods. *International Journal of Chemical Kinetics* **2005**, *37*, 658-666.
8. Criado, J. M.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Perez-Maqueda, L. A., Critical Study of the Isoconversional Methods of Kinetic Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, *92*, 199-203.
9. Svoboda, R.; Málek, J., Applicability of Fraser–Suzuki Function in Kinetic Analysis of Complex Crystallization Processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2012**, *111*, 1045-1056.
10. Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Sanchez-Jimenez, P. E., Combined Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: A Powerful Tool for the Simultaneous Determination of Kinetic Parameters and the Kinetic Model without Previous Assumptions on the Reaction Mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 12456-12462.
11. Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Gotor, F. J.; Malek, J., Advantages of Combined Kinetic Analysis of Experimental Data Obtained under Any Heating Profile. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2862-2868.
12. Khawam, A.; Flanagan, D. R., Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective. *J. Pharm. Sci.* **2006**, *95*, 472-498.
13. Budrugaec, P.; Segal, E.; Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M., The Use of the Ikp Method for Evaluating the Kinetic Parameters and the Conversion Function of the Thermal Dehydrochlorination of Pvc from Non-Isothermal Data. *Polym. Degrad. Stabil.* **2004**, *84*, 311-320.
14. Budrugaec, P., Some Methodological Problems Concerning the Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data for Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polymers and Polymeric Materials. *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, *89*, 265-273.
15. Burnham, A. K.; Braun, R. L., Global Kinetic Analysis of Complex Materials. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 1-22.
16. Gao, Z. M.; Wang, H. X.; Nakada, M., Iterative Method to Improve Calculation of the Pre-Exponential Factor for Dynamic Thermogravimetric Analysis Measurements. *Polymer* **2006**, *47*, 1590-1596.
17. Khawam, A.; Flanagan, D. R., Complementary Use of Model-Free and Modelistic Methods in the Analysis of Solid-State Kinetics. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10073-10080.
18. Malek, J.; Mitsuhashi, T.; Criado, J. M., Kinetic Analysis of Solid-State Processes. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 1862-1871.

19. Lee, Y. F.; Dollimore, D., The Identification of the Reaction Mechanism in Rising Temperature Kinetic Studies Based on the Shape of the Dtg Curve. *Thermochim. Acta* **1998**, *323*, 75-81.
20. Maitra, S.; Bandyopadhyay, N.; Das, S.; Pal, A. J.; Pramanik, M. J., Non-Isothermal Decomposition Kinetics of Alkaline Earth Metal Carbonates. *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, *90*, 1299-1303.
21. Criado, J. M.; Gotor, F. J.; Ortega, A.; Real, C., The New Method of Constant Rate Thermal-Analysis (Crta) - Application to Discrimination of the Kinetic-Model of Solid-State Reactions and the Synthesis of Materials. *Thermochim. Acta* **1992**, *199*, 235-238.
22. Vyazovkin, S., Model-Free Kinetics - Staying Free of Multiplying Entities without Necessity. *J. Therm. Anal. Cal.* **2006**, *83*, 45-51.
23. Galwey, A. K.; Brown, M. E., Solid-State Decompositions - Stagnation or Progress? *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, *60*, 863-877.
24. Khawam, A.; Flanagan, D. R., Solid State Kinetic Models_Basics and Mathematical Fundamentals. *The journal of physical chemistry. B* **2006**, *2006*, 14.
25. Vyazovkin, S., Model Free Kinetics Staying Free of Multiplying Entities without Necessity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, *83*, 7.
26. Friedman, H. L., Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry . Application to Phenolic Plastic. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* **1964**, 183-&.
27. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Isoconversional Method to Explore the Mechanism and Kinetics of Multi-Step Epoxy Cures. *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, *20*, 3.
28. Vyazovkin, S.; Wight, C. A., Model-Free and Model-Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. *Thermochimica Acta* **1999**, *341*, 53-68.
29. Golebiewski, J.; Galeski, A., Thermal Stability of Nanoclay Polypropylene Composites by Simultaneous Dsc and Tga *Composites Sci. Tech.* **2007**, *67*, 3442-3447.
30. Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Malek, J., Combined Kinetic Analysis for Crystallization Kinetics of Non-Crystalline Solids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *320*, 84-91.
31. Blumstei, A., Polymerization of Adsorbed Monolayers .2. Thermal Degradation of Inserted Polymer. *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1965**, *3*, 2665-&.
32. Burnside, S. D.; Giannelis, E. P., Synthesis and Properties of New Poly(Dimethylsiloxane) Nanocomposites. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 1597-1600.
33. Cooper, E. A.; Mason, T. O., Mechanism of La₂cuo₄ Solid-State Powder Reaction by Quantitative Xrd and Impedance Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78*, 857-864.
34. Koga, N.; Criado, J. M., Kinetic Analyses of Solid-State Reactions with a Particle-Size Distribution. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81*, 2901-2909.
35. Zhu, Y. T.; Stan, M.; Conzone, S. D.; Butt, D. P., Thermal Oxidation Kinetics of Mosi₂-Based Powders. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 2785-2790.
36. Bernard, S. F., K.; Cornu, D.; Miele, P.; Laurent, P., Kinetic Modeling of the Polymer-Derived Ceramics Route: Investigation of the Thermal Decomposition Kinetics of Poly[B-(Methylamino)Borazine] Precursors into Boron Nitride. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 9048-9060.
37. Wang, X.; Wu, J.; Li, Y.; Zhou, C.; Xu, C., Pyrolysis Kinetics and Pathway of Polysiloxane Conversion to an Amorphous Sioc Ceramic. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2013**, *115*, 55-62.
38. Soraru, G. D.; Pederiva, L.; Latournerie, J.; Rishi, R., Pyrolysis Kinetics for the Conversion of a Polymer into an Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 2181-2187.

39. Perejon, A.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Criado, J. M.; Perez-Maqueda, L. A., Kinetic Analysis of Complex Solid-State Reactions. A New Deconvolution Procedure. *The journal of physical chemistry. B* **2011**, *115*, 1780-91.
40. Sánchez-Jiménez, P. E.; Rodríguez-Laguna, M. d. R.; Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M., Comments on "Pyrolysis Kinetics of Biomass from Product Information" (Applied Energy 110 (2013) 1–8) Regarding the Inability to Obtain Meaningful Kinetic Parameters from a Single Non-Isothermal Curve. *Applied Energy* **2014**, *125*, 132-135.
41. Sánchez-Jiménez, P. E.; Perejón, A.; Criado, J. M.; Diánez, M. J.; Pérez-Maqueda, L. A., Kinetic Model for Thermal Dehydrochlorination of Poly(Vinyl Chloride). *Polymer* **2010**, *51*, 3998-4007.

CAPÍTULO 4:
ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CURADO

4.1. INTRODUCCIÓN

Tal y como se adelantó en la introducción general, el proceso de síntesis de PDCs requiere en muchos casos de un curado previo de la resina comercial polimérica en estado líquido con el objeto de obtener un sólido intermedio. Durante el proceso de curado se crean una serie de nuevos enlaces entre las cadenas poliméricas que conforman el precursor polimérico. Esta reticulación o entrecruzamiento de las cadenas conlleva la conversión de la estructura lineal o cíclica del precursor polimérico en una red compleja tridimensional estable, lo que se traduce en un incremento significativo del peso molecular. Esto previene la volatilización de los componentes de bajo peso molecular durante el posterior proceso de ceramificación y, por consiguiente, permite obtener mayores rendimientos al disminuirse la masa perdida durante la transformación del precursor. El polímero ya curado es un sólido indeformable. El proceso de curado de un precursor polimérico puede llevarse a cabo mediante vía catalítica, térmica o tratamientos con radiación UV. La importancia del proceso de curado es tal que un elevado número de autores trabajan en el diseño de precursores pre-cerámicos con alto peso molecular y capacidades de entrecruzamiento mejoradas que aseguren altos rendimientos cerámicos.¹⁻⁴ Esto es de especial importancia en aplicaciones que requieren cerámicas densas o en procesos de conformado de piezas, ya que estas aplicaciones requieren una reducción de las contracciones y los defectos aparecidos en los materiales cerámicos en el proceso posterior de ceramificación como resultado de la pérdida de masa y la densificación.²

Por tanto, la composición química y las propiedades finales de la cerámica derivada de polímero dependen no solo de la composición química del precursor polimérico inicial y las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la transformación polímero-cerámica, sino también de las condiciones del proceso de curado.^{2, 5-12} Así, un control adecuado de dicho proceso permitiría adaptar la composición y la estructura de la cerámica final para obtener las propiedades adecuadas a la aplicación deseada. (propiedades funcionales, eléctricas, mecánicas, propiedades físico-químicas, resistencia a oxidación, resistencia térmica, etc).^{2, 11, 13} Una manera de conseguir herramientas para controlar el proceso de curado es mediante una descripción detallada de su cinética, la cual proporciona adicionalmente información valiosa para la comprensión de la relación procesado-estructura-propiedades de las cerámicas finales. A pesar de su interés, hasta

ahora, la mayoría de los estudios cinéticos realizados en el campo de las PDCs se han centrado en el estudio del proceso de ceramificación, transformación desde el precursor polimérico pre-cerámico intermedio hasta la cerámica avanzada final,¹⁴⁻¹⁸ habiendo escasos estudios cinéticos de las reacciones de curado de los precursores poliméricos.¹⁹⁻²² Los procesos de curado de resinas, siliconas, polímeros, composites son estudiados normalmente mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).²²⁻⁴⁰ Esta metodología permite el registro de los diferentes perfiles de calor desprendido durante la reacción de curado del precursor polimérico, normalmente exotérmica. Sin embargo, debido a la alta complejidad del proceso, la inestabilidad de precursor de polímero en atmósfera ambiente y la gran cantidad de gases liberados durante el proceso de curado, esta técnica presenta dificultades al aplicarse al curado de los precursores precerámicos más comunes. Para sortear estos problemas, otros autores han realizado el estudio del proceso de entrecruzamiento mediante métodos reológicos,⁴¹⁻⁴⁸ los cuales proporcionan información sobre el proceso de gelificación del polímero, es decir, la variación de elasticidad y la viscosidad con el tiempo y/o temperatura durante el curado. Cabe destacar la problemática de estudiar estos precursores poliméricos mediante los métodos reológicos, que provocan daños en el equipo debido a la solidificación del polímero dentro de la celda de medida.

En este capítulo se presenta un análisis cinético detallado del proceso de curado de dos precursores poliméricos, 1, 3, 5, 7- tetramethyl -1, 3, 5, 7-tetravinylcyclotetrasiloxane, TTCS (Gelest, EE.UU.) y polyureavinylsilazane, CERASET (Clariant Corp., PA, USA). Este estudio cinético tiene como objetivo principal la identificación de las etapas contribuyentes en el proceso global de curado y su correlación con las reacciones propuestas en bibliografía, las cuales son bien conocidas en el caso de los precursores poliméricos comerciales polisilazanos⁴⁹⁻⁵⁰⁴⁹⁻⁵⁰ y polisiloxanos.^{13, 14, 3, 51-56 3, 51, 54-55} Una mejor descripción de la cinética de estos procesos permite profundizar en el conocimiento del proceso de entrecruzamiento. Además, el conocimiento del triplete cinético otorga la capacidad de poder predecir y extrapolar el comportamiento de los precursores poliméricos estudiados durante este proceso a otras condiciones experimentales, conocer el tiempo de reacción de los mismos a velocidades de calentamiento concretas y el grado de entrecruzamiento o curado de los mismos a unas determinadas condiciones de velocidad de calentamiento o temperatura de trabajo. Esto permitiría determinar las condiciones de procesamiento óptimas para obtener un

material cerámico con las propiedades adecuadas de acuerdo con la aplicación a las cuales estén destinadas las cerámicas avanzadas obtenidas. Además, el procedimiento aquí mostrado se podría extender fácilmente a cualquier otro precursor polimérico inicial, independientemente de la composición del mismo siguiendo la metodología de estudio detallada en este capítulo.

El estudio cinético del proceso de curado de estos dos precursores se ha llevado a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para sortear los problemas mencionados, se hará uso de una cámara de guantes en la manipulación del precursor polimérico. Adicionalmente, los crisoles donde tendrá lugar la reacción son herméticos y de acero inoxidable de modo que se evita la interferencia en las señales producida por la evaporación de los gases desprendidos durante las reacciones de entrecruzamiento. Los perfiles de calor intercambiado se utilizarán para determinar las etapas contribuyentes al proceso global de curado y se estudiarán mediante las herramientas de análisis cinético descritas en el Capítulo 3, con el objeto de obtener los parámetros cinéticos que gobiernan estas reacciones.^{21, 57-61}



Figura 4.1. Esquema general en el proceso de obtención de una cerámica avanzada (PDC).

4.2. ANÁLISIS CINÉTICO DE CURVAS CALORIMÉTRICAS

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha utilizado ampliamente en el estudio de transformaciones físicas y reacciones químicas de materiales poliméricos y resinas.^{22-37, 39-40, 62} Esta metodología implica la asunción de una serie de premisas:

- El flujo de calor medido (dH/dt) es proporcional a la velocidad de reacción ($d\alpha/dt$).
- El calor total (ΔH_{total}) detectado durante una reacción es idéntico al calor desprendido por reacciones de curado.
- La suposición que durante el proceso de entrecruzamiento en el que se produce la reticulación de las cadenas poliméricas del precursor, no existen otros eventos entálpicos, tales como evaporaciones de disolventes, componentes volátiles y no existe relajación entálpica ni cambios significativos en la capacidad de calor con la conversión de la muestra estudiada debido a la se usa para el estudio crisoles cerrados de presión. En la práctica, ésta ha sido demostrada ser una buena suposición.

$$\frac{dH}{dt} \propto \frac{d\alpha}{dt} \quad (4.1)$$

En cuanto a la cinética en procesos de curado de materiales poliméricos, se asume generalmente que la velocidad de reacción puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (4.2)$$

donde A es el factor preexponencial, R es la constante de gases ideales, E es la energía de activación, α es la fracción reaccionada, T es la temperatura a la que se encuentra la reacción en el instante t y $f(\alpha)$ representa el modelo cinético. Hay dos modelos típicos en procesos de curado en materiales poliméricos, procesos de orden n y procesos de reacciones autocatalíticas. Para modelos cinéticos en procesos de orden n , la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de material sin reaccionar (concentración de reactante), expresado como;

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (4.3)$$

En el caso de experimentos realizados mediante calorimetría diferencial de barrido, para el cálculo de α , basándonos en la suposición expresada en la ecuación 4.1, en la que se expresa la proporcionalidad del flujo de calor con la velocidad de reacción, se divide el área bajo la curva de flujo de calor frente al tiempo que es la señal experimental directamente registrada por el calorímetro, en el rango considerado por el área total bajo la curva, tal y como se describe en la figura 4.2. Así, α se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{TOTAL}} \quad (4.4)$$

donde ΔH_t es la entalpía parcial en un determinado momento del proceso y ΔH_{TOTAL} es la entalpía total del proceso (calor total de reacción).

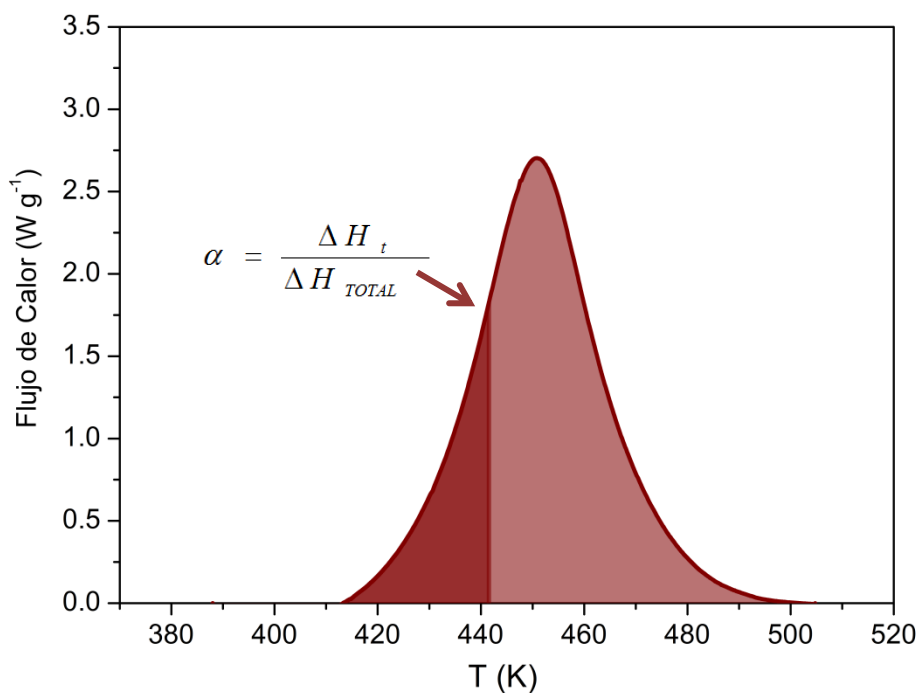


Figura 4.2. Procedimiento de cálculo del grado de curado α en las curvas experimentales realizadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4.3. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CROSSLINKING DEL PRECURSOR POLIMÉRICO TTCS (1, 3, 5, 7 TETRAMETIL- 1, 3, 5, 7 TETRAVINYL CYCLOTETRASILOXANE)

En este apartado se desarrolla el estudio cinético del proceso de crosslinking del precursor polimérico comercial 1, 3, 5, 7-Tetramethyl-1, 3, 5, 7-tetravinylcyclotetrasiloxane, TTCS (Gelest, EE.UU.). Este precursor polimérico líquido se ha mezclado con el agente iniciador, Bis (1-metil-1-feniletil) de peróxido (dicumilperóxido). Esta mezcla se ha realizado añadiendo un 1% P/p de iniciador al precursor líquido comercial. De nuevo, todo lo relacionado con la manipulación del precursor y el llenado de los crisoles se realiza en atmósfera inerte en una cámara de guantes.

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en condiciones idénticas a las descritas para el precursor CERASET, bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/min y con las muestras encapsuladas en crisoles herméticos de acero inoxidable. Las experiencias se han realizado siguiendo programas de calentamientos lineales a diferentes velocidades (2, 5, 10, 12, 15 y 20 K min^{-1}).

La figura 4.3 muestra el conjunto de experimentos realizados, flujo de calor (W/g)-T (K) registrados por el DSC Q200. En esta figura, se observa el desplazamiento del máximo del pico del flujo de calor a temperaturas más altas al incrementar la velocidad de calentamiento. Esto implica, por tanto, que el proceso de curado del precursor TTCS es también un proceso controlado por cinética. La entalpías que describen el proceso de curado, obtenidas integrando el área bajo la curva, son aproximadamente las mismas independientemente de la velocidad de calentamiento, indicando que en todos los casos la reacción se ha completado. Las entalpías se incluyen en la tabla 4.1 junto con la temperatura a la que se produce el máximo de la curva calorimétrica ($T_{MÁX}$).

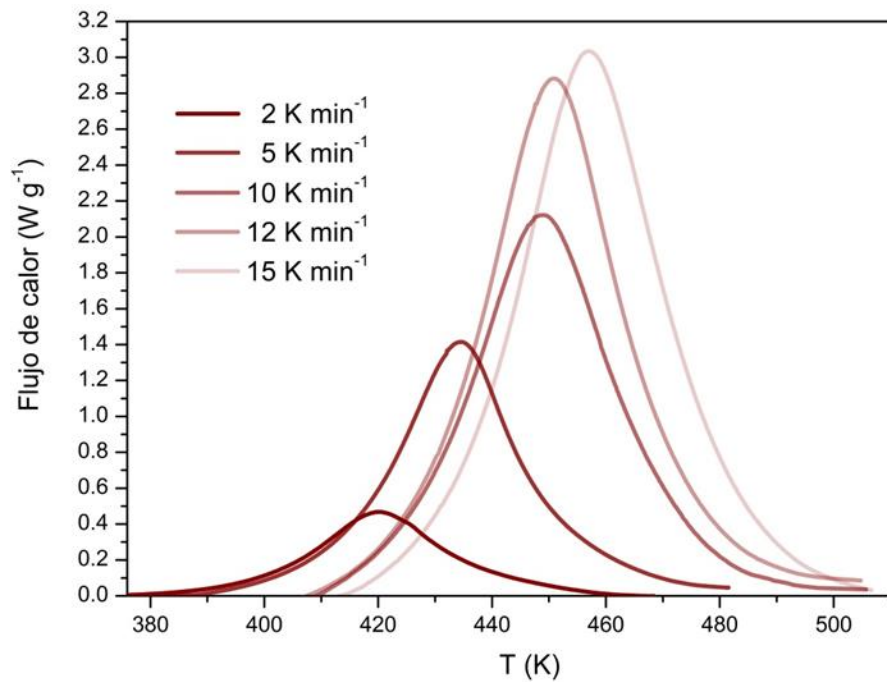


Figura 4.3. Curvas experimentales registradas por el equipo comercial DSC 200 (Flujo de Calor ($W g^{-1}$)- T (K)) realizadas mediante programa de calentamiento lineal (2, 5, 10, 12 y $15 K min^{-1}$).

Tabla 4.1. Resultados de entalpía de calor total (ΔH_{total}) y temperatura máxima de pico (T_p) para cada velocidad de calentamiento β estudiadas.

β ($K min^{-1}$)	ΔH_{TOTAL} ($KJ mol^{-1}$)	$T_{MÁX}$ (K)
2	0.4299	420.02
5	0.4730	434.46
8	0.4138	448.85
10	0.4420	450.77
12	0.4248	457.00

La figura 4.4 muestra el conjunto de curvas de α -T, construidas siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad en la sección previa a partir de los datos experimentales.

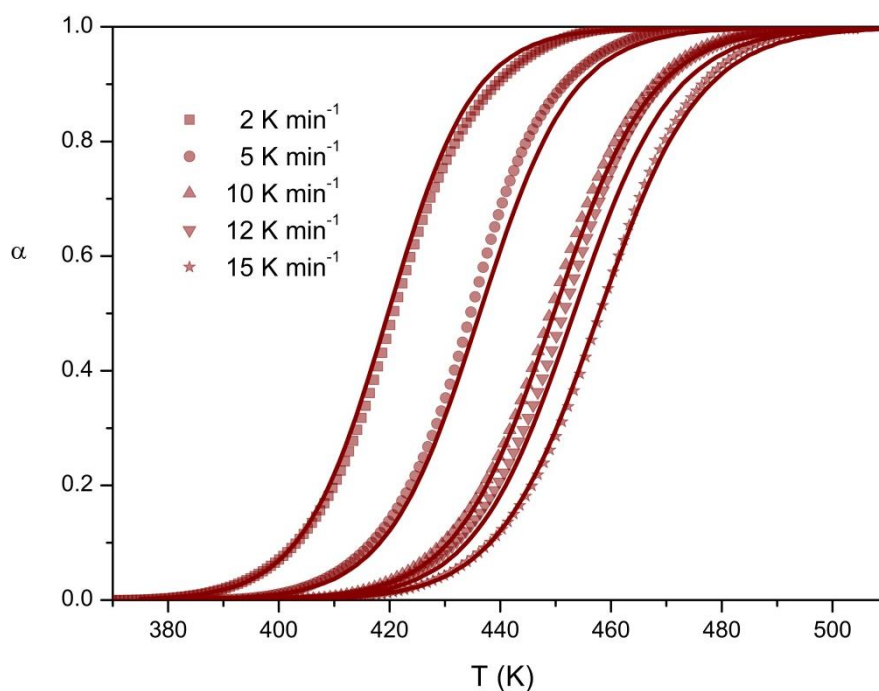


Figura 4.4. Curvas correspondientes al grado de avance de la reacción (α) del proceso global de crosslinking del precursor TTCS en condiciones de programa lineal (2, 5, 10, 12 y 15 $K\ min^{-1}$). Los símbolos representan las curvas experimentales. Las líneas continuas representan las curvas simuladas con los parámetros calculados.

La Figura 4.5 muestra la energía de activación aparente calculada en función de la conversión del precursor calculada mediante el método de análisis isoconversional de Friedman, obtenidas utilizando para ello todas las curvas experimentales incluidas en la figura 4.4. Se observa que desde valores iniciales de α hasta valores de 0,75, la energía de activación se mantiene casi constante en un valor cercano a $75\ kJ\ mol^{-1}$, mientras que los valores más altos de α (para valores de α superiores a 0,75) la energía de activación aumenta ligeramente hasta $85\ kJ\ mol^{-1}$, lo que puede atribuirse a una disminución de la movilidad de las cadenas poliméricas a medida que va avanzando el proceso de entrecruzamiento de las mismas. La tabla 4.2 contiene en forma de tabla los valores de E_a obtenidos. Puesto que la variación observada es muy pequeña y está circunscrita a los extremos superiores de conversión, por encima de 0.75, se va a asumir durante el estudio que en este caso el curado puede describirse mediante una única etapa.

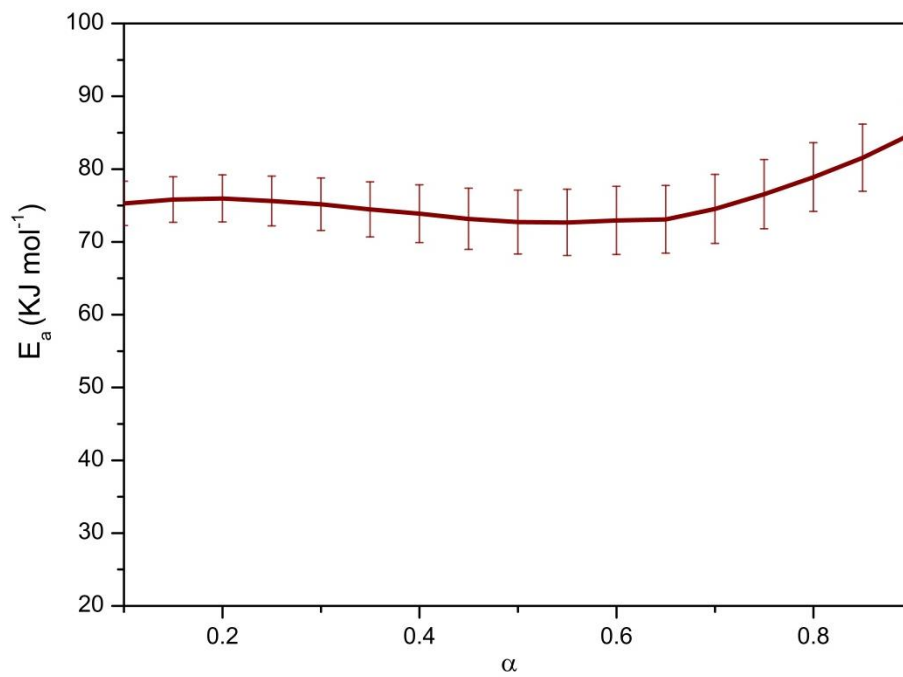


Figura 4.5. Energía de activación en función del grado de avance de la reacción obtenida mediante el método isoconversional (método de Friedman) para el proceso de curado de TTCS.

Tabla 4.2. *Energía de activación (KJ mol⁻¹) en función del grado de avance de la reacción obtenida mediante el método isoconversional de Friedman para el proceso de curado de TTCS.*

α	r	E_a (KJ mol ⁻¹)
0.1	-0.991	75.3 ± 0.6
0.2	-0.991	75.9 ± 0.6
0.3	-0.990	75.2 ± 0.7
0.4	-0.984	73.9 ± 0.8
0.5	-0.981	72.7 ± 0.9
0.6	-0.978	72.9 ± 0.9
0.7	-0.978	74.5 ± 0.9
0.8	-0.981	78.9 ± 0.9
0.9	-0.986	84.8 ± 0.9

La figura 4.6 incluye las curvas $d\alpha/dt$ -T experimentales registradas a las velocidades de calentamiento de 2, 5, 10, 12 y 15 K min⁻¹, que se obtiene por derivación de la curva integral correspondiente en la figura 4.4. En esta figura se puede observar que, efectivamente, el proceso de curado del precursor polimérico TTCS parece un proceso simple, compuesto por una sola etapa.

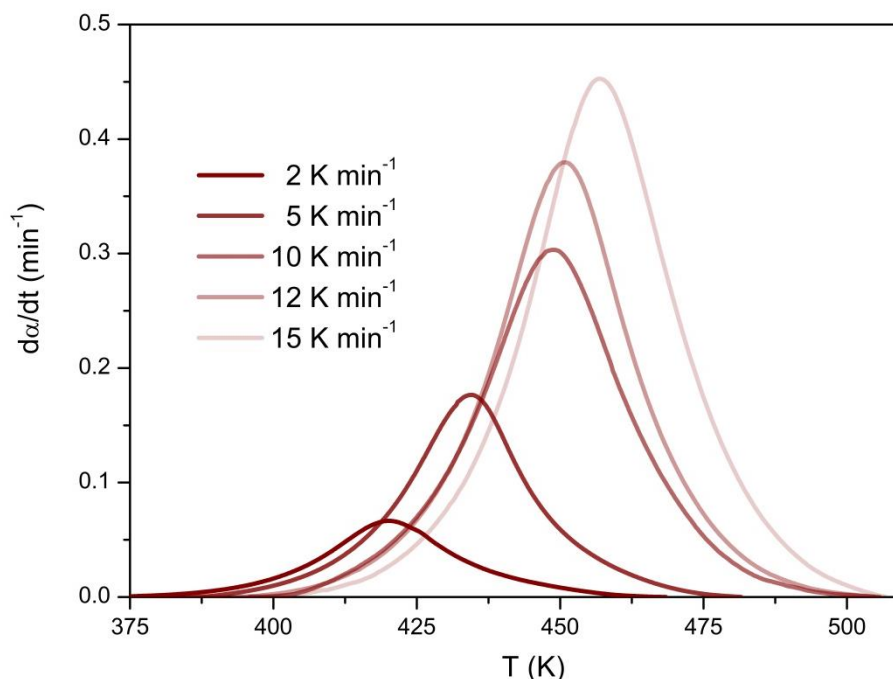


Figura 4.6. Curvas diferenciales del proceso global de curado del precursor TTCS en condiciones de programa lineal (2, 5, 10, 12 y 15 K min^{-1}).

La Figura 4.7 muestra los resultados obtenidos mediante análisis combinado (detallado en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Métodos de análisis cinético*). Recordando los conceptos más importantes, el análisis cinético combinado es una metodología para el cálculo de los parámetros cinéticos que consiste en ajustar de manera simultánea todos los datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones de calentamiento a un mismo triplete cinético. Se utiliza la ecuación 4.5:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4.5)$$

La representación de la parte izquierda de la ecuación frente a la inversa de la temperatura llevará a una línea recta si el modelo cinético asumido $f(\alpha)$ es el correcto para el análisis. Con el fin de determinar $f(\alpha)$, se emplea un procedimiento de optimización. En este procedimiento se usa una ecuación general (4.6) capaz de ajustar todos los modelos cinéticos propuestos, teniendo en cuenta también desviaciones por heterogeneidad en la muestra. La ecuación utilizada para ello es la ecuación modificada de Sestak-Bergen, que se expresa:

$$f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (4.6)$$

El procedimiento de optimización consiste en el ajuste de los parámetros c , n y m . Introduciendo la ecuación modificada (ecuación (4.6)) en la ecuación (4.5), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{(1 - \alpha)^n \alpha^m}\right) = \ln cA - E/RT \quad (4.7)$$

Haciendo uso de una herramienta de cálculo programada con el software Mathcad, se establece como una función objetivo para la optimización el coeficiente de correlación lineal de Pearson entre la parte izquierda de la ecuación y la inversa de la temperatura. El programa proporciona los valores de n y m para los cuales el valor de la función objetivo es máxima. Sin embargo, cabe señalar que el enfoque de análisis combinado asume que la reacción es descrita por un único conjunto de parámetros cinéticos y, en consecuencia, por una sola energía de activación. Por lo tanto, un proceso complejo primero debe separarse en sus procesos individuales simples para que el método pueda ser aplicado correctamente. Representando el miembro de la parte izquierda de la ecuación correspondiente frente a la inversa de la temperatura.

Se obtiene esta representación a partir del ajuste simultáneo de todas las curvas obtenidas a distintas velocidades de calentamiento. Claramente se observa que los datos experimentales en todo el rango de conversión α se ajustan perfectamente a una línea recta. El hecho de que todas las curvas experimentales sean ajustadas a una línea recta es indicativo que el modelo cinético definido es un modelo óptimo y que se describe como un único proceso simple.

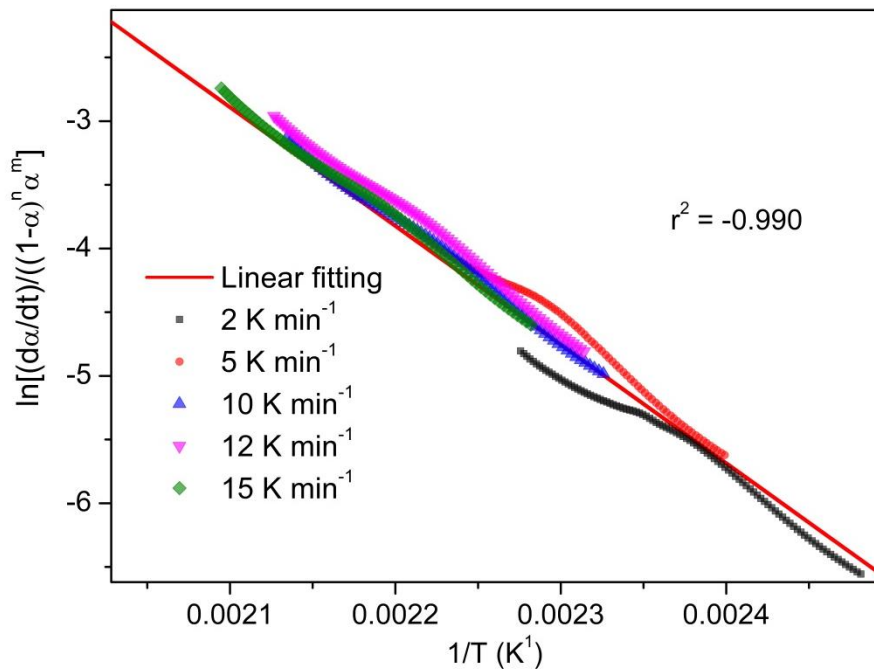


Figura 4.7. Resultados del Ajuste lineal obtenido mediante el método de análisis combinado para al proceso de curado del precursor TTCS.

Las energías de activación calculadas (E), los factores preexponenciales (A), coeficientes de correlación r y los valores n y m resultantes del proceso de optimización se incluyen en la tabla 4.3. Los valores de energía de activación obtenidos mediante el método de análisis combinado son muy próximos a los valores estimados utilizando el método de análisis isoconversional de Friedman ($\alpha \approx 75 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dado que la función de conversión $f(\alpha)$ estimada por el análisis cinético combinado no presenta ningún significado físico por sí mismo, por tanto, es necesario compararla con un conjunto de modelos cinéticos teóricos propuestos. En la figura 4.8 se realiza una comparación con algunos de los modelos más habituales propuestos en bibliografía.

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos del método de análisis combinado.

	Proceso
A (min⁻¹)	1.05x10 ⁹
error A (min⁻¹)	1.140x10 ⁸
E (KJ/mol)	77.5
error E (KJ/mol)	0.4
n	1.355
m	0.534
L	1

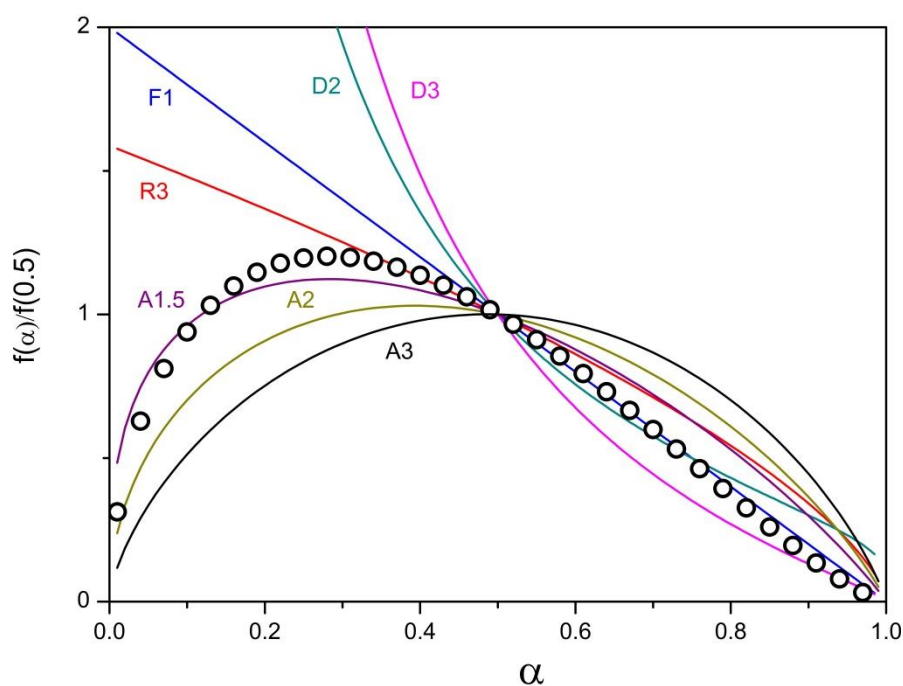


Figura 4.8. Comparación de las funciones $f(\alpha)$ normalizadas en $\alpha = 0,5$ correspondientes a algunos de los modelos cinéticos ideales más comunes (líneas continuas) con los modelos cinéticos (símbolos) deducidos mediante el método de análisis combinado (\circ).

El proceso de entrecruzamiento del precursor TTCS, se aproxima de nuevo a un mecanismo de nucleación, en este caso de tipo $A_{1.5}$. El menor exponente del orden de Avrami se relaciona con una etapa de aceleración más acusada tras la nucleación inicial, de tal modo que se alcanza el máximo de velocidad de reacción a valores menores de la conversión si se compara con los obtenidos para el otro precursor.

4.4. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE 'CROSSLINKING' DEL PRECURSOR POLIMÉRICO CERASET (POLYUREAVYNILSILAZANE)

En este apartado se presentan los resultados obtenidos del estudio del proceso de curado del precursor polimérico comercial, polyureamethylvinylsilazane (CERASET). Se ha realizado la mezcla del precursor polimérico líquido con un agente de curado, Bis (1-metil-1-feniletil) de peróxido (dicumilperóxido). La mezcla se ha realizado con un porcentaje en peso de 1% de iniciador. La mezcla realizada se mantiene bajo agitación magnética con el objetivo de obtener una mezcla homogénea para su posterior estudio mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Ambos productos químicos se han manipulado en una cámara de guantes debido a la inestabilidad en la atmósfera ambiente del precursor polimérico comercial. La muestra se ha depositado en los crisoles de acero inoxidable de alta presión descritos en el *Capítulo 3 Materiales y métodos* debido a la gran cantidad de gases liberados durante el proceso de entrecruzamiento que pueden producir manchas y daños irreversibles en la celda de medida del calorímetro. Se usó un peso de muestras de aproximadamente 10 mg. Los experimentos se han realizado mediante programa de calentamientos lineales a diferentes velocidades de calentamiento (5, 8, 10, 12 y 20 K min⁻¹) en atmósfera de nitrógeno (N₂, 50 ml/min).

La figura 4.9 muestra las curvas experimentales registradas en condiciones de programa de calentamiento lineales. El área bajo la curva es indicativa de la entalpía de la reacción. Los valores obtenidos de la integración de las señales incluidas en la figura 4.9 se listan en la tabla 4.4. Los valores son aproximadamente independientes de la velocidad de reacción lo que indica que la reacción de curado se ha completado en todos los casos y la curva corresponde al proceso completo definido por alfa cero antes del evento y uno al terminar éste.

La figura 4.10 muestra el conjunto de curvas experimentales, expresadas en forma de α -T, calculadas mediante integración de las curvas diferenciales directamente obtenidas del calorímetro tal y como se explicó anteriormente. La derivada de estas curvas con respecto al tiempo, proporciona los valores de da/dt , necesarios para el cálculo de los parámetros cinéticos. En la figura 4.11 se muestran las curvas da/dt -T. Se observa claramente como el máximo de la señal del flujo de calor se desplaza a

temperaturas más altas con el aumento de la velocidad de calentamiento, lo cual es indicativo de un proceso controlado por cinética.

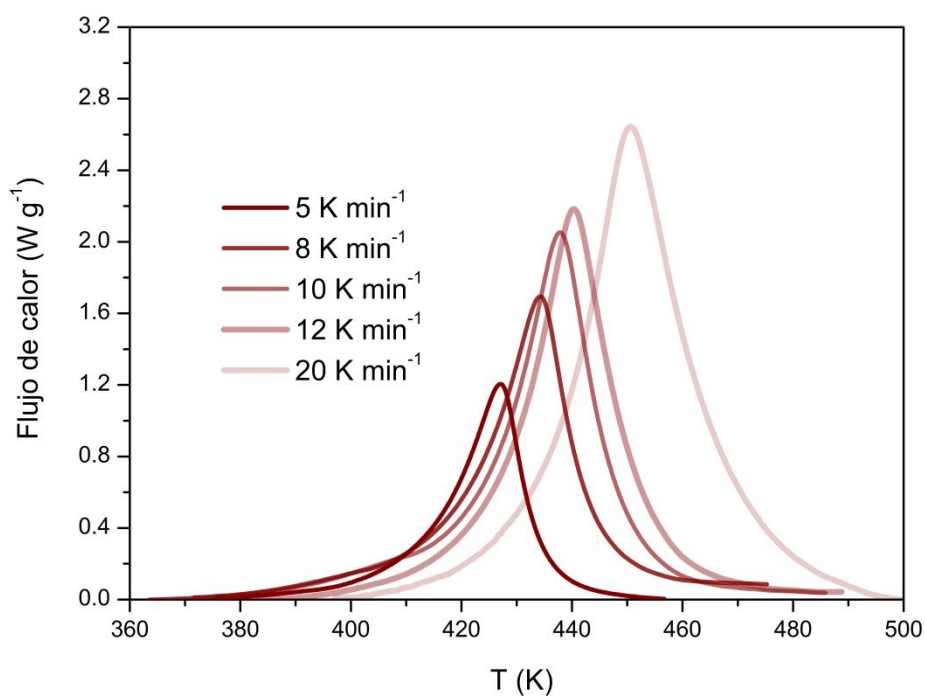


Figura 4.9. Curvas experimentales registradas por el equipo comercial DSC 200 (Flujo de Calor ($W g^{-1}$)- T (K)) realizadas mediante programa de calentamiento lineal (5, 8, 10, 12 y $20 K min^{-1}$).

Tabla 4.4. Resultados de entalpía de calor total (ΔH_{total}) y temperatura máxima de pico (T_p) para cada velocidad de calentamiento β estudiadas

β ($K min^{-1}$)	ΔH_{TOTAL} ($kJ g^{-1}$)	T_p (K)
5	0.2512	427.10
8	0.2536	434.36
10	0.2550	437.82
12	0.2342	440.37
20	0.2493	450.64

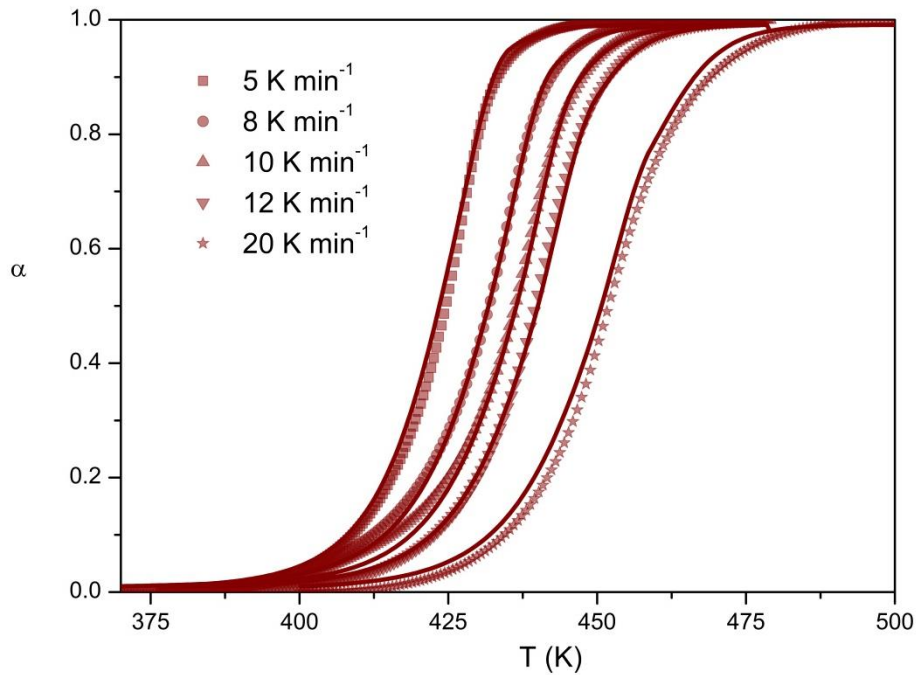


Figura 4.10. Curvas del grado de avance de la reacción (α) del proceso global de crosslinking del precursor CERASET en condiciones de programa lineal (5, 8, 10, 12 y 20 K min⁻¹). Los símbolos representan las curvas experimentales. Las líneas continuas representan las curvas simuladas con los parámetros cinéticos calculados.

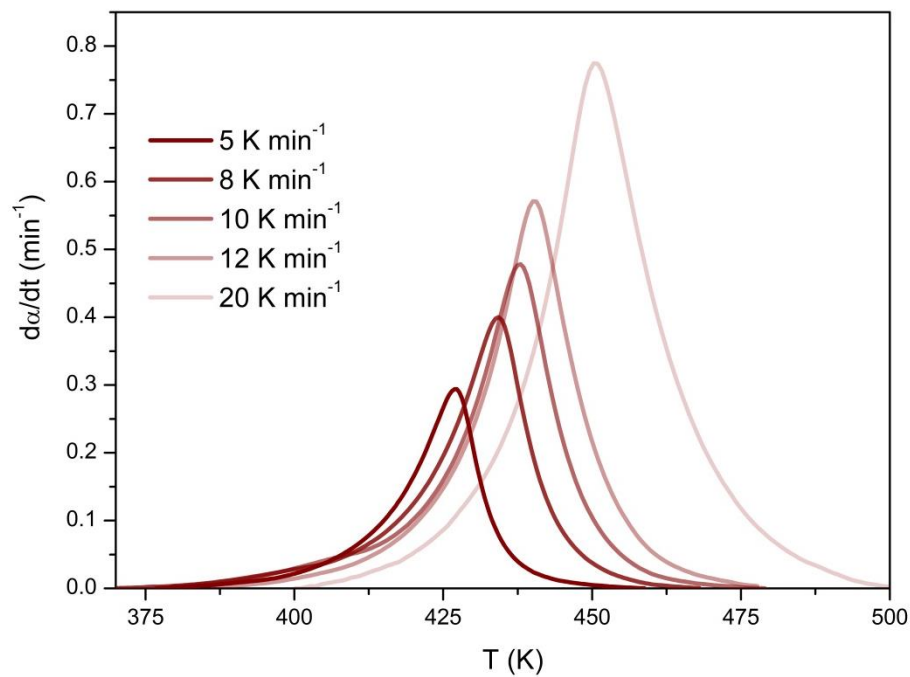


Figura 4.11. Curvas diferenciales del proceso global de crosslinking del precursor CERASET en condiciones de programa lineal (5, 8, 10, 12 y 20 K min⁻¹).

La figura 4.12 muestra la energía de activación aparente en función de la conversión, calculada mediante el método de análisis isoconversional de Friedman detallado en el *Capítulo 3*, utilizando simultáneamente todas las curvas experimentales incluidas en la Figura 4.10. Los valores de E_a a distintas fracciones reaccionadas se incluyen también en la tabla 4.5. Inicialmente, hasta un grado de conversión de $\alpha = 0,45$, la energía de activación permanece casi constante en un valor cercano a 80 kJ mol^{-1} mientras que a los valores más altos de grado de conversión α , la energía de activación se reduce hasta aproximadamente 30 kJ mol^{-1} . Esta variación de energía de activación con el grado de conversión o curado es indicativa de un proceso complejo, compuesto de más de una etapa al menos parcialmente solapadas. Se podría asumir que esos valores extremos, al mantenerse constantes, se corresponderían con las energías de activación de las etapas dominantes a conversiones bajas o altas. En cambio, en la zona intermedia, los valores calculados dependerán de la contribución de cada uno de los procesos constituyentes al proceso global. Así, la velocidad de reacción global resulta de la suma de las velocidades correspondientes de cada una de las reacciones participantes, multiplicada por la fracción de precursor que experimenta cada una de las reacciones individuales, o lo que es lo mismo, por la contribución de cada uno de estos procesos independientes en el proceso global.

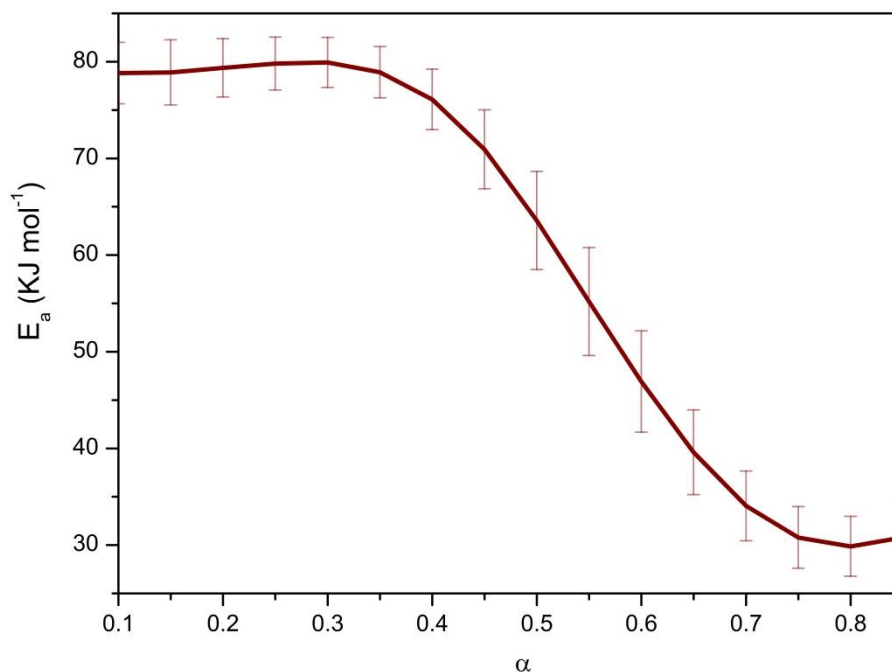


Figura 4.12. Energía de activación en función del grado de avance de la reacción obtenida mediante el método isoconversional (método de Friedman) para el proceso de crosslinking de CERASET.

Se parte, por tanto, de la hipótesis de que el curado del precursor CERASET transcurre vía 2 reacciones independientes, con distinta energía de activación. Tras los valores de energía de activación obtenidos y observados en la figura anterior, también aportados en la tabla 4.5, y con la información aportada por diversos autores de las reacciones que tienen lugar en el proceso de entrecruzamiento del precursor polimérico CERASET,^{3, 49} en estas referencias se proponen distintas reacciones que se proponen en el proceso de entrecruzamiento de este tipo de precursor un primer proceso de polimerización de los grupos vinilos seguido de un proceso de hidrosilación.

Para avanzar en el estudio y caracterizar cada uno de los procesos constituyentes es necesario separarlos de manera que puedan estudiarse individualmente. El hecho de que se tengan valores constantes de energía de activación a valores altos y bajos de la conversión y variables en la zona intermedia sugiere que podría haber dos etapas implicadas. Debido a la complejidad del proceso de separación de las dos etapas, que se encuentran altamente solapadas y debido a la complejidad de la línea base del proceso global es necesario la utilización de un proceso de análisis mediante regresión no lineal.

Tabla 4.5. Energía de activación (kJ mol^{-1}) en función del grado de avance de la reacción obtenida mediante el método isoconversional de Friedman para el proceso de crosslinking de CERASET.

α	r	E_a (kJ mol^{-1})
0.1	-0.991	84.6 ± 0.9
0.2	-0.991	87.2 ± 1.0
0.3	-0.990	90.6 ± 0.9
0.4	-0.984	90.6 ± 0.8
0.5	-0.981	79.9 ± 0.3
0.6	-0.978	60.8 ± 0.3
0.7	-0.978	43.8 ± 0.3
0.8	-0.981	37.8 ± 0.3
0.9	-0.986	41.7 ± 0.6

Partiendo de estas hipótesis, se considera que la velocidad de reacción total en cada instante debe resultar la suma de las reacciones de cada etapa, y por tanto debe cumplirse la ecuación siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = [L_1 c_1 A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \alpha_1^{m_1} (1 - \alpha_1)^{n_1} + L_2 c_2 A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \alpha_2^{m_2} (1 - \alpha_2)^{n_2}] \quad (4.8)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al primer y segundo proceso, respectivamente, L_1 y L_2 se corresponden con la fracción de material que reacciona a través del proceso 1 y 2, respectivamente. Es evidente que L_1 y L_2 deben cumplir las siguientes relaciones:

$$L_1 + L_2 = 1 \quad (4.9.a)$$

$$L_1 \alpha_1 + L_2 \alpha_2 = \alpha \quad (4.9.b)$$

Todos los parámetros de la ecuación (4.8) se pueden obtener mediante un método de aproximación iterativa de las curvas experimentales con las producidas a partir de las ecuaciones (4.8), (4.9.a.) y (4.9.b.). Así, un algoritmo de ajuste de mínimos

cuadrados no lineal sirve para optimizar de forma iterativa los valores que deben tomar los distintos parámetros variables (L_1 , L_2 , A_1 , A_2 , E_1 , E_2 , M_1 , M_2 , n_1 y n_2) de tal modo que se minimicen los valores de la función objetivo F , indicada a continuación:

$$F = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} \frac{1}{M_j} \left(\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{j,i}^{experimental} - \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{j,i}^{calculada} \right)^2 \quad (4.10)$$

donde N es el número total de curvas experimentales, j es el índice que identifica cada curva experimental, i es el índice que identifica cada punto experimental dentro de cada curva, M_j es el número total de puntos experimentales de cada una de las curvas experimentales j , $(d\alpha/dT)_{j,i}^{experimental}$ es el valor de la derivada correspondiente al punto experimental j i , y $(d\alpha) / dT)_{j,i}^{calculada}$ es el valor obtenido para punto j , i mediante optimización. Las curvas experimentales incluidas en la figura 4.4 se han analizado todas de forma simultánea, mediante este procedimiento. Este proceso de optimización se ha realizado mediante la herramienta Solver del software Excel⁶³, alcanzándose los resultados recopilados en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. *Parámetros obtenidos mediante procedimiento de optimización iterativo utilizando el software Mathcad (Mathsoft, Cambridge, MA, USA).*

	Etapa 1	Etapa 2
A (min⁻¹)	8.8x10 ¹⁰	1.4x 10 ⁷
error A (min⁻¹)	5.2x10 ⁶	0.8x10 ³
E (KJ/mol)	89.7	38.1
error E (KJ/mol)	2.1x10 ⁻⁴	1.94x10 ⁻⁴
n	0.7490	1.3200
m	0.6280	0.9040
L	0.41	0.59

Las Figuras 4.13 (a, b, c, d y e) muestran los resultados obtenidos para cada uno de los casos. Junto a las curvas experimentales, se representan las curvas simuladas utilizando a los parámetros cinéticos resultantes de análisis (y recogidos en la Tabla 3.3) correspondientes a los procesos individuales y la suma de dichos procesos individuales. Como se puede observar el ajuste de las curvas experimentales con las simuladas es razonablemente bueno. El hecho de que la curva experimental pueda reconstruirse con dos etapas con relación de contribuciones constante, e independiente a la velocidad de calentamiento, concuerda con la hipótesis de partida de dos procesos de curado independientes.

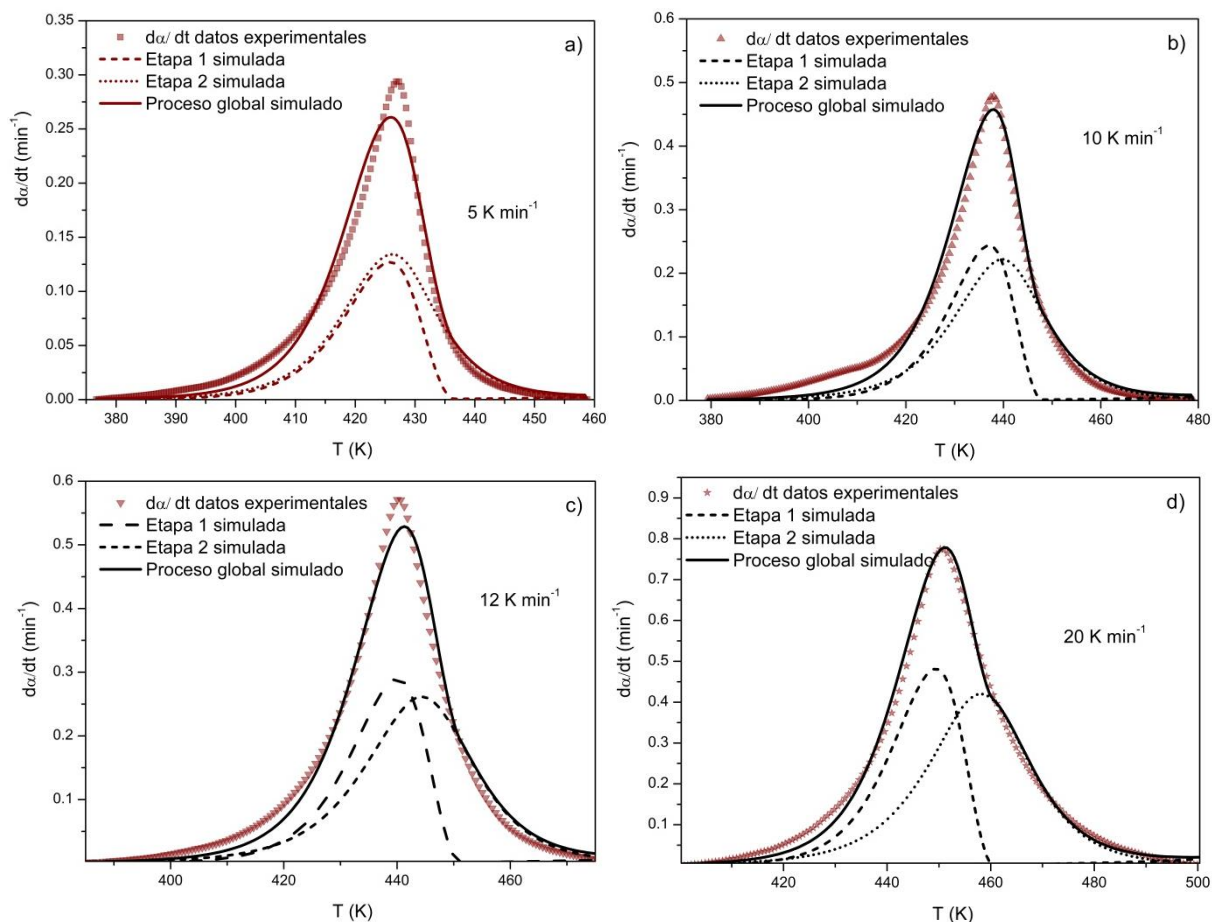


Figura 4.13. Ajuste de la curva calorimétrica experimental a dos etapas independiente mediante mediante regresión no lineal a) 5 K min⁻¹ b) 10 K min⁻¹ c) 12 K min⁻¹ y d) 20 K min⁻¹.

En la figura 4.14 se compara el modelo cinético $f(\alpha)$ obtenido para cada una de las dos etapas constituyentes con los modelos cinéticos ideales propuestos en bibliografía e incluidos en la tabla 3.3 (*Capítulo 3 Materiales y métodos*). Ambas reacciones pueden describirse con un modelo de nucleación de tipo Avrami-Erofeev y orden 2.5 ($A_{2.5}$). Este tipo de modelos son muy usuales en los procesos de curado de polímeros, en los que se produce el entrecruzamiento tridimensional de la red polimérica del precursor a partir de puntos de inicio formados por la acción de radicales libres, en este caso originados por el dicumil peróxido.

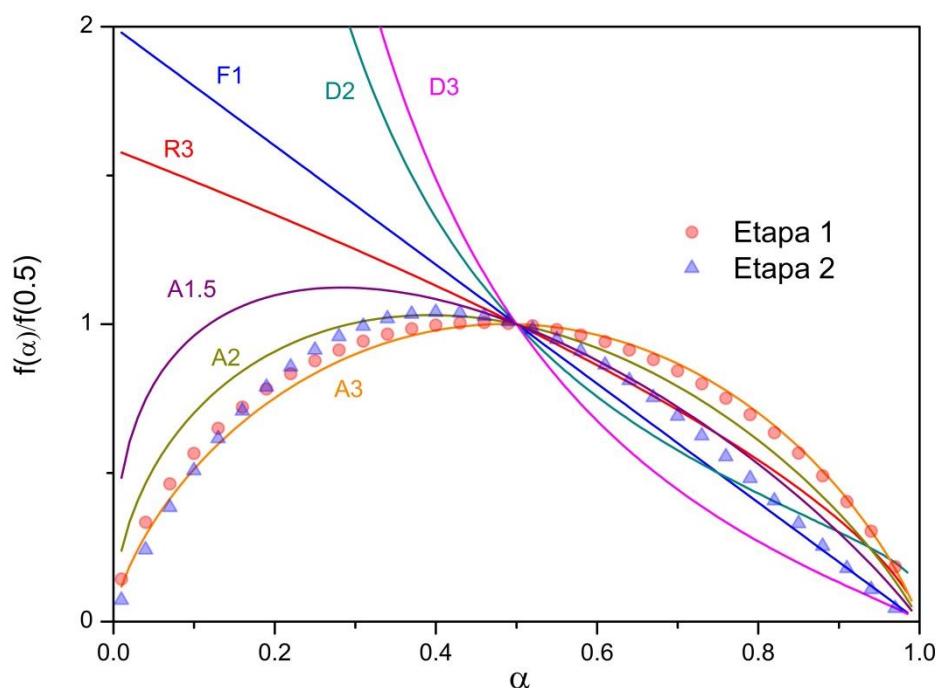


Figura 4.14. Comparación de la $f(\alpha)$ funciones normalizado en $\alpha = 0,5$ correspondiente a algunos de los modelos cinéticos ideales incluido en la Tabla 3.2. (líneas continuas) con los modelos cinéticos (símbolos) obtenidos para cada uno de las etapas contribuyentes del proceso global de crosslinking del precursor CERASET. (\circ) primer etapa y (Δ) segunda etapa.

4.5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado mediante DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) la cinética que describe el proceso de curado de dos precursores poliméricos líquidos comerciales, polyureavynilsilazane (CERASET) y 1, 3, 5, 7- tetramethyl-1, 3, 5, 7- tetravinylcyclotetrasiloxane (TTCS). Para el precursor polimérico TTCS, el entrecruzamiento se puede describir mediante un proceso sencillo en una única etapa. El estudio cinético se ha llevado a cabo utilizando los métodos isoconversional y análisis combinado. Utilizando estos procedimientos se ha podido obtener el triplete cinético: energía de activación, factor preexponencial y modelo cinético. Para validar los parámetros obtenidos, éstos se han usado para simular curvas teóricas que reconstruyen perfectamente las curvas experimentales.

En el caso del precursor polimérico CERASET, el entrecruzamiento es un proceso complejo, compuesto por dos etapas. Para su estudio se ha requerido del desarrollo de un método de ajuste por regresión no lineal que permitiera ajustar la curva

global a dos etapas mediante un proceso de optimización por aproximación iterativa de las curvas diferenciales experimentales y simuladas. Mediante este procedimiento se han obtenido los tripletes cinéticos correspondientes a los procesos individuales. Estos parámetros cinéticos son capaces de reconstruir las curvas experimentales, lo que sirve de prueba de su validez.

Para ambos precursores, las distintas reacciones siguen modelos cinéticos de nucleación y crecimiento, muy habituales en reacciones de curado y son descritos por energías de activación en el rango de los 80-40 kJ/mol. Es interesante resaltar que para el de curado del TTCS el menor exponente del orden de Avrami se relaciona con una etapa de aceleración más acusada tras la nucleación inicial, de tal modo que se alcanza el máximo de velocidad de reacción a valores menores de la conversión si se compara con los obtenidos para el otro precursor.

4.6.REFERENCIAS

1. Müller, S.; De Hazan, Y.; Penner, D., Effect of Temperature, Humidity and Aminoalkoxysilane Additive on the Low Temperature Curing of Polyorganosilazane Coatings Studied by Ir Spectroscopy, Gravimetric and Evolved Gas Analysis. *Progress in Organic Coatings* **2016**, *97*, 133-145.
2. Flores, O.; Schmalz, T.; Krenkel, W.; Heymann, L.; Motz, G., Selective Cross-Linking of Oligosilazanes to Tailored Meltable Polysilazanes for the Processing of Ceramic Sic Fibres. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 15406-15415.
3. Li, Y.-L.; Kroke, E.; Riedel, R.; Fasel, C.; Gervais, C.; Babonneau, F., Thermal Cross-Linking and Pyrolytic Conversion of Poly(Ureamethylvinyl)Silazanes to Silicon-Based Ceramics. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 820-832.
4. Zhang, G. B.; Fan, X. D.; Kong, J.; Liu, Y. Y., Kinetic Study on Uv-Curing of Hyperbranched Polysiloxane. *Polymer Bulletin* **2008**, *60*, 863-874.
5. Wang, K.; Ma, B.; Li, X.; Wang, Y.; An, L., Effect of Pyrolysis Temperature on the Structure and Conduction of Polymer-Derived Sic. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97*, 2135-2138.
6. Duan, L.; Ma, Q., Effect of Pyrolysis Temperature on the Pore Structure Evolution of Polysiloxane-Derived Ceramics. *Ceramics International* **2012**, *38*, 2667-2671.
7. Sorarù, G. D.; Pena-Alonso, R.; Kleebe, H.-J., The Effect of Annealing at 1400°C on the Structural Evolution of Porous C-Rich Silicon (Boron)Oxycarbide Glass. *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, *32*, 1751-1757.
8. Tavakoli, A. H.; Gerstel, P.; Golczewski, J. A.; Bill, J., Kinetic Effect of Boron on the Thermal Stability of Si-(B-)C-N Polymer-Derived Ceramics. *Acta Materialia* **2010**, *58*, 6002-6011.
9. Kaspar, J.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R., Lithium Insertion into Carbon-Rich Sioc Ceramics: Influence of Pyrolysis Temperature on Electrochemical Properties. *Journal of Power Sources* **2013**, *244*, 450-455.
10. Wang, Y.; Ding, J.; Feng, W.; An, L., Effect of Pyrolysis Temperature on the Piezoresistivity of Polymer-Derived Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94*, 359-362.
11. Tyng, L. Y.; Ramli, M. R.; Othman, M. B. H.; Ramli, R.; Ishak, Z. A. M.; Ahmad, Z., Effect of Crosslink Density on the Refractive Index of a Polysiloxane

Network Based on 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6, 8-Tetravinylcyclotetrasiloxane. *Polymer International* **2013**, *62*, 382-389.

12. Gao, Y.; Mera, G.; Nguyen, H.; Morita, K.; Kleebe, H.-J.; Riedel, R., Processing Route Dramatically Influencing the Nanostructure of Carbon-Rich Sicn and Sibcn Polymer-Derived Ceramics. Part I: Low Temperature Thermal Transformation. *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, *32*, 1857-1866.

13. Dai, L.; Zhang, Z.; Zhao, Y.; Liu, H.; Xie, Z., Effects of Polymeric Curing Agent Modified with Silazanes on the Mechanical Properties of Silicone Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *111*, 6.

14. Bernard, S. F., K.; Cornu, D.; Miele, P.; Laurent, P., Kinetic Modeling of the Polymer-Derived Ceramics Route: Investigation of the Thermal Decomposition Kinetics of Poly[B-(Methylamino)Borazine] Precursors into Boron Nitride. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 9048-9060.

15. Gottardo, L.; Bernard, S.; Gervais, C.; Weinmann, M.; Miele, P., Study of the Intermediate Pyrolysis Steps and Mechanism Identification of Polymer-Derived Sibcn Ceramics. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 17923.

16. Soraru, G. D. P., L.; Latournerie, J.; Rishi, R., Pyrolysis Kinetics for the Conversion of a Polymer into an Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 2181-2187.

17. Plawsky J. L.; Wang F.; N., G. W., Kinetic Model for the Pyrolysis of Polysiloxane Polymers to Ceramic Composites. *AIChE Journal* **2002**, *48*, 9.

18. Garcia-Garrido, C.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Perez-Maqueda, L. A.; Perejon, A.; Criado, J. M., Combined Tga-MS Kinetic Analysis of Multistep Processes. Thermal Decomposition and Ceramification of Polysilazane and Polysiloxane Preceramic Polymers. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2016**, *18*, 29348-29360.

19. Zhan, X.; Zhang, J.; Cheng, J.; Shi, L.; Lin, X., Synthesis, Characterization, and Cure Kinetics Analysis of High Refractive Index Copolysiloxanes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, *117*, 875-883.

20. Ye, L.; Han, W.; Zhang, R.; Hu, J.; Zhao, T., Synthesis, Characterization, and Properties of Silylene-Acetylene Preceramic Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *110*, 4064-4070.

21. Murias, P.; Byczyński, Ł.; Maciejewski, H.; Galina, H., A Quantitative Approach to Dynamic and Isothermal Curing of an Epoxy Resin Modified with

- Oligomeric Siloxanes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2015**, *122*, 215-226.
22. Vasilakos, S. P.; Tarantili, P. A., In Situ Monitoring by Dsc and Modeling of Curing of Vinyl Polysiloxanes in Layered Silicate Nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2016**, *10*.
23. Saad, G. R.; Abd Elhamid, E. E.; Elmenyawy, S. A., Dynamic Cure Kinetics and Thermal Degradation of Brominated Epoxy Resin-Organoclay Based Nanocomposites. *Thermochimica Acta* **2011**, *524*, 186-193.
24. Ooi, S. K.; Cook, W. D.; Simon, G. P.; Such, C. H., Dsc Studies of the Curing Mechanisms and Kinetics of Dgeba Using Imidazole Curing Agents. *Polymer* **2000**, *41*, 3639-3649.
25. Yoo, M. J.; Kim, S. H.; Park, S. D.; Lee, W. S.; Sun, J. W.; Choi, J. H.; Nahm, S., Investigation of Curing Kinetics of Various Cycloaliphatic Epoxy Resins Using Dynamic Thermal Analysis. *European Polymer Journal* **2010**, *46*, 1158-1162.
26. Roşu, D.; Musta, F.; Caşcaval, C. N., Investigation of the Curing Reactions of Some Multifunctional Epoxy Resins Using Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta* **2001**, *370*, 105-110.
27. Roşu, D.; Caşcaval, C. N.; Musta, F.; Ciobanu, C., Cure Kinetics of Epoxy Resins Studied by Non-Isothermal Dsc Data. *Thermochimica Acta* **2002**, *383*, 119-127.
28. Liu, W.; Qiu, Q.; Wang, J.; Huo, Z.; Sun, H., Curing Kinetics and Properties of Epoxy Resin-Fluorenyl Diamine Systems. *Polymer* **2008**, *49*, 4399-4405.
29. Maity, T.; Samanta, B. C.; Dalai, S.; Banthia, A. K., Curing Study of Epoxy Resin by New Aromatic Amine Functional Curing Agents Along with Mechanical and Thermal Evaluation. *Materials Science and Engineering A* **2007**, *464*, 38-46.
30. Hseih, H. K.; Su, C. C.; Woo, E. M., Cure Kinetics and Inter-Domain Etherification in an Amine-Cured Phenoxy/Epoxy System. *Polymer* **1998**, *39*, 2175-2183.
31. Ghaffari, M.; Ehsani, M.; Khonakdar, H. A.; Van Assche, G.; Terryn, H., Evaluation of Curing Kinetic Parameters of an Epoxy/Polyaminoamide/Nano-Glassflake System by Non-Isothermal Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta* **2012**, *533*, 10-15.
32. Fan, M.; Liu, J.; Li, X.; Cheng, J.; Zhang, J., Curing Behaviors and Properties of an Extrinsic Toughened Epoxy/Anhydride System and an Intrinsic Toughened Epoxy/Anhydride System. *Thermochimica Acta* **2013**, *554*, 39-47.

33. Lopez, L. M.; Cosgrove, A. B.; Hernandez-Ortiz, J. P.; Osswald, T. A., Modeling the Vulcanization Reaction of Silicone Rubber. *Polymer Engineering & Science* **2007**, *47*, 675-683.
34. Hong, I.-K.; Lee, S., Cure Kinetics and Modeling the Reaction of Silicone Rubber. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, *19*, 42-47.
35. Gillham, J. K., Cure and Properties of Thermosetting Systems. *British Polymer Journal* **1984**, *17*, 224-226.
36. Hernandez-Ortiz, J. P.; Osswald, T. A., A Novel Cure Reaction Model Fitting Technique Based on Dsc Scans. *J. Polym. Eng.* **2005**, *25*, 23-37.
37. Macan, J.; Ivanković, H.; Ivanković, M.; Mencer, H. J., Study of Cure Kinetics of Epoxy-Silica Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Thermochimica Acta* **2004**, *414*, 219-225.
38. Rosu, D., Mustata, F., Cascaval, C.N., Investigation of the Curing Reactions of Some Multifunctional Epoxy Resins Using Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta* **2001**, *370*, 6.
39. Salvador, M.; Málek, J., A Kinetic Analysis of the Curing Reaction of an Epoxy Resins. *Thermochimica Acta* **1993**, *228*, 14.
40. Sánchez-Cabezudo, M., Prolongo, M.G., Salom, C., Masegosa, R.M., Cure Kinetics of Epoxy Resin and Thermoplastic Polymer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, *86*, 7.
41. Balan, C.; Riedel, R., Rheological Investigations of a Polymeric Precursor for Ceramic Materials: Experiments and Theoretical Modeling. *J. Optoelectron. Adv. Mat.* **2006**, *8*, 561-567.
42. Swallow, F. E., Viscosity of Polydimethylsiloxane Gum: Shear and Temperature Dependence from Dynamic and Capillary Rheometry. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *84*, 2533-2540.
43. Beigbeder, A.; Bruzaud, S.; Médéric, P.; Aubry, T.; Grohens, Y., Rheological Characterization of Polydimethylsiloxane/Htinbo5 Nanocomposites Prepared by Different Routes. *Polymer* **2005**, *46*, 12279-12286.
44. Ishida H. , S. R., Hurwitz F., Rheology of Phenylpropylsilsesquioxane in the Fiber Spinning Regime. *Macromolecules* **1990**, *23*, 7.
45. Kokott, S.; Heymann, L.; Motz, G., Rheology and Processability of Multi-Walled Carbon Nanotubes—Abse Polycarbosilazane Composites. *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 1015-1021.

46. Garschke, C.; Parlevliet, P. P.; Weimer, C.; Fox, B. L., Cure Kinetics and Viscosity Modelling of a High-Performance Epoxy Resin Film. *Polymer Testing* **2013**, *32*, 150-157.
47. Kiunaa, N., Lawrence, C.J., Fontanab, Q.P.V., Leec,P.D., Selerlandd, T., Spelta, P.D.M., A Model for Resin Viscosity During Cure in the Resin Transfer Moulding Process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2002**, *33*, 7.
48. Martinez, J. E., Combe, E. C., Pesun, I. J., Martinez_Rheological Properties of Vinyl Polysiloxane Impression Pastes. *Dental materials* **2001**, *17*, 6.
49. Kroke, E.; Li, Y. L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R., Silazane Derived Ceramics and Related Materials. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2000**, *26*, 97-199.
50. Lavedrine, A.; Bahloul, D.; Goursat, P.; Yive, K.; Corriu, R.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A., Pyrolysis of Polyvinylsilazane Precursors to Silicon Carbonitride. *Journal of the European Ceramic Society* **1991**, *7*.
51. Dunham M.L., B. D. L., Mixer R.Y., New Curing System for Silicone Rubber. *Industrial and Engineering Chemistry* **1957**, *49*, 4.
52. Vallés, E. M.; Macosco, C. M., Properties of Networks Formed by End Linking of Poly(Dimethylsiloxane). *Macromolecules* **1979**, *12*, 7.
53. Scheffler, M.; Bordia, R.; Travitzky, N.; Greil, P., Development of a Rapid Crosslinking Pre-ceramic Polymer System. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 175-180.
54. Chavez, R.; Ionescu, E.; Balan, C.; Fasel, C.; Riedel, R., Effect of Ambient Atmosphere on Crosslinking of Polysilazanes. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119*, 794-802.
55. Bahloul, D.; Pereira, M.; Goursat, P.; Choong, N. S.; Yive, K.; Corriu, R. J. P., Preparation of Silicon Carbonitrides from an Organosilicon Polymer .1. Thermal-Decomposition of the Cross-Linked Polysilazane. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 1156-1162.
56. Belot, V. C., R.J.P.; Leclerq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A., Thermal Redistribution Reactions in Crosslinked Polysiloxanes. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 613-623.
57. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Kinetic Methods to Study Isothermal and Nonisothermal Epoxyanhydride Cure. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 2294-2303.

58. Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N., Rapid Communication_Isoconversional Method to Explore the Mechanism and Kinetics of Multi-Step Epoxy Cures. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 3.
59. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Mechanism and Kinetics of Epoxy-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1867-1873.
60. Vyazovkin, S., A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data. *International Journal of Chemical Kinetics* **1996**, *28*, 95-101.
61. Uma, M., U., Danielb, I.M., Hwanga, B. , A Study of Cure Kinetics by the Use of Dynamic Differential Scanning Calorimetry. *Composites Science and Technology* **2002**, *62*, 12.
62. Kim, W. G.; Lee, J. Y., Contributions of the Network Structure to the Cure Kinetics of Epoxy Resin Systems According to the Change of Hardeners. *Polymer* **2002**, *43*, 5713-5722.
63. Sánchez-Jiménez, P. E.; Perejón, A.; Criado, J. M.; Diánez, M. J.; Pérez-Maqueda, L. A., Kinetic Model for Thermal Dehydrochlorination of Poly(Vinyl Chloride). *Polymer* **2010**, *51*, 3998-4007.

CAPÍTULO 5:

ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE CERAMIFICACIÓN.

5.1. INTRODUCCIÓN

En la figura 5.1 se reproduce el esquema del proceso de transformación desde el precursor polimérico comercial líquido hasta la cerámica final. Mientras que el capítulo anterior se centró en la etapa de curado o reticulación del precursor polimérico líquido hasta obtener una resina sólida, en este capítulo, se aborda el proceso de transformación polímero-cerámica, a partir de ahora llamado *proceso de ceramificación*. La transformación térmica del precursor polimérico constituye una de las etapas más importantes en la síntesis y preparación de PDCs, Durante la descomposición se produce la rotura de los enlaces del polímero reticulado, la cual implica la consiguiente liberación de volátiles orgánicos seguida de una reorganización estructural de los enlaces que conduce a la formación la cerámica amorfa¹⁻⁴.

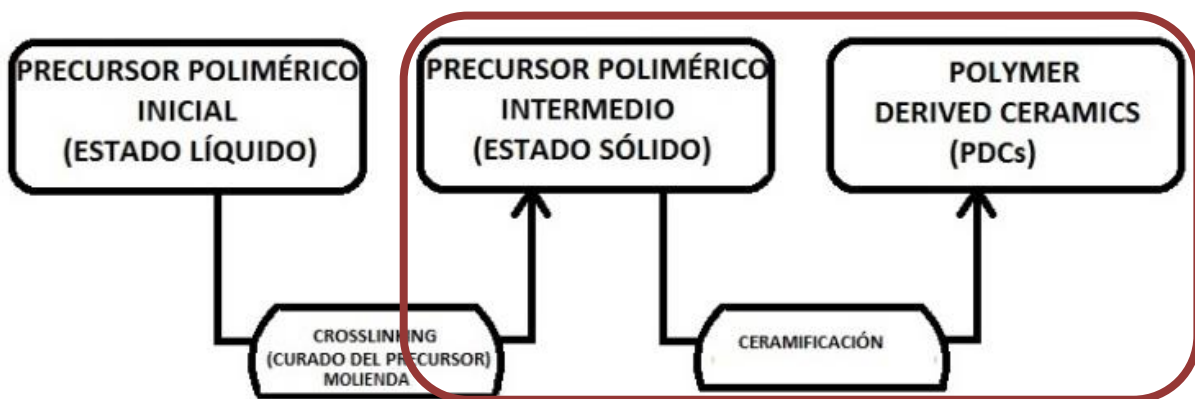


Figura 5.1. Esquema general en el proceso de obtención de una cerámica avanzada (PDC)

La composición química y las propiedades finales de la cerámica dependen en gran medida tanto de la composición química del precursor polimérico de partida como de las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo los tratamientos térmicos, y en este caso, el proceso de ceramificación. Así, con un control adecuado de las condiciones de procesado (temperatura, tiempo, atmósfera inerte o reactiva, velocidad de calentamiento), es posible dirigir las propiedades para adecuarlas a la aplicación final.⁵⁻

¹⁰ A pesar de la importancia de las condiciones de procesado, la gran mayoría de las publicaciones previas en este campo están más enfocadas a la determinación de las

propiedades físico-químicas o estructurales de las distintas composiciones, intentando avanzar en el conocimiento de la relación estructura-propiedades, pero sin prestar la debida atención a la notable influencia de la preparación de muestras. Así, la dispersión de resultados existente en la bibliografía podría deberse a diferencias producidas por variaciones en los métodos y condiciones bajo las cuales se llevan a cabo la síntesis de las cerámicas.

Uno de los aspectos más ignorados de la transformación polímero-cerámica es la cinética del proceso. Sin embargo, una determinación precisa de los parámetros cinéticos no solo proporcionaría información valiosa aportando un modelo cinético que nos permita ahondar en el mecanismo de reacción, sino que también permitiría modelizar el proceso con el objeto de poder predecir su comportamiento en condiciones experimentales distintas de las empleadas en el laboratorio. Adicionalmente, un correcto modelado proporciona las herramientas para ganar un control cinético del proceso que permita dirigir las propiedades de la cerámica resultante, tal y como se ha demostrado en la síntesis de hematita texturadas ¹¹⁻¹², cerámicas de tipo β -SiALON ¹³, titanatos de bario ¹⁴⁻¹⁵. La escasez de estudios cinéticos en el campo de las PDCs se puede atribuir a la gran complejidad de los procesos químicos y físicos involucrados, los cuales ocurren de forma simultánea y son difíciles de discriminar, ¹⁶⁻²⁰ así como a la falta de herramientas y una metodología bien definida que permita afrontar el estudio de procesos complejos.

La metodología de deconvolución utilizada en el estudio de los procesos de ceramificación en el desarrollo de este capítulo consiste en separar la curva correspondiente al proceso global en sus etapas constituyentes mediante el ajuste de la derivada de la curva termogravimétrica experimental (DTG) usando funciones Fraser-Suzuki como funciones de ajustes ²¹ como se describe en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Métodos de análisis cinético*. En este capítulo de tesis doctoral, esta metodología se utiliza para estudiar la cinética de la descomposición térmica del precursor polimérico reticulado dando lugar al material cerámico amorfo. Se han estudiado dos precursores poliméricos, polyureamethylvinylsilazane (precursor de cerámicas de tipo SiCN) y tetravinylcyclotetrasiloxane 1, 3, 5, 7-tetramethyl-1, 3, 5, 7-tetravinylcyclotetrasiloxane (precursor de cerámicas de tipo SiCO). El estudio cinético

se ha realizado siguiendo el grado de avance de la descomposición mediante análisis termogravimétrico. Este estudio se ha complementado mediante la monitorización de los volátiles desprendidos utilizando un equipo de espectrometría de masas acoplado al instrumento termogravimétrico (TGA-MS). El uso del espectrómetro de masas ha servido de ayuda para solventar la dificultad que entraña la determinación del número de etapas de las que se compone el proceso en las situaciones en las que las etapas constituyentes se encuentren muy solapadas en tiempo o temperatura.

Debido a la complejidad del estudio cinético del proceso de ceramificación, en este proyecto de tesis doctoral, se plantea el montaje de un espectrómetro de masas en una balanza termogravimétrica (TGA+MS), descrito detalladamente en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Diseño y montaje de equipamiento para la preparación de los materiales cerámicos*, utilizada con el objetivo de estudiar las especies gaseosas liberadas durante los procesos de ceramificación de los precursores poliméricos comerciales objetos de estudio y así, obtener información de las reacciones químicas que se producen mediante el proceso de descomposición térmica de los mismos.

En este caso, los perfiles de las curvas m/z con respecto al tiempo proporcionan una información muy valiosa a la hora de determinar el número de etapas constituyentes junto con la deconvolución matemática utilizando la función asimétrica de Fraser-Suzuki. Una vez separados, los procesos individuales pueden estudiarse de forma independiente, utilizando tanto métodos de análisis cinético isoconversional como métodos de análisis combinado. La validez de los parámetros cinéticos resultantes y su capacidad de predicción se prueba mediante la reconstrucción de las curvas experimentales originales y mediante la predicción de curvas experimentales que no han sido utilizadas para la realización del estudio cinético del proceso global de ceramificación. Los resultados presentados en este capítulo, proporcionan una mejor comprensión del proceso de transformación del precursor polimérico hasta la cerámica avanzada final y, al mismo tiempo, estos resultados proporcionarán la capacidad de modelar las condiciones de procesamiento que pueden ser optimizadas con el fin de obtener un material cerámico de mayor calidad dependiendo de la aplicabilidad final para la que vaya a ser diseñado. Además, el procedimiento de estudio llevado a cabo en este capítulo podría extenderse fácilmente a cualquier otro precursor polimérico comercial, independientemente de la composición del mismo.

El objetivo principal de este capítulo, por tanto, es el estudio cinético del proceso de ceramificación de ambos precursores poliméricos y, por tanto, conocer el modelo cinético que rige el proceso de descomposición desde el polímero intermedio hasta la cerámica avanzada final con el objetivo de poder predecir y extrapolar el comportamiento de los precursores poliméricos estudiados durante este proceso a otras condiciones experimentales, conocer el tiempo de reacción de los mismos a velocidades de calentamiento concretas y el grado de conversión de los mismos a unas determinadas condiciones de velocidad de calentamiento. El control cinético de un proceso y, por tanto, el conocimiento del mismo permite a su vez obtener la capacidad de dirigir las propiedades finales del producto obtenido (porosidad, propiedades mecánicas, propiedades eléctricas y magnéticas, etc.)

5.2. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA (CERAMIFICACIÓN) DEL PRECURSOR POLIMÉRICO CERASET (POLYUREAMETILVINILSILAZANO)

La figura 5.2 muestra a modo de ejemplo del perfil de pérdida de masa con respecto a la temperatura registrada manteniendo una velocidad de calentamiento lineal de 5 K min^{-1} . Para poder realizar el estudio cinético es necesario normalizar la pérdida de modo que $\alpha=0$ corresponde al inicio del proceso y $\alpha=1$ al final. Así, la figura 5.3 muestra el conjunto de curvas termogravimétricas de descomposición, registradas a distintas velocidades de calentamiento lineal ($1, 2, 5$ y 10 K min^{-1}), construidas como curvas α -T. Las curvas presentan una forma compleja que sugiere que el proceso global de ceramificación no es simple y se compone de al menos dos reacciones o procesos solapados. La pérdida de masa total es de aproximadamente un 15 % de la masa inicial, y la forma de todas las curvas son similares independientemente de la velocidad de calentamiento, lo que indica que las reacciones implicadas son probablemente procesos independientes y controlados por la cinética, pues se observa desplazamiento a mayores temperatura al aumentar la velocidad de calentamiento.

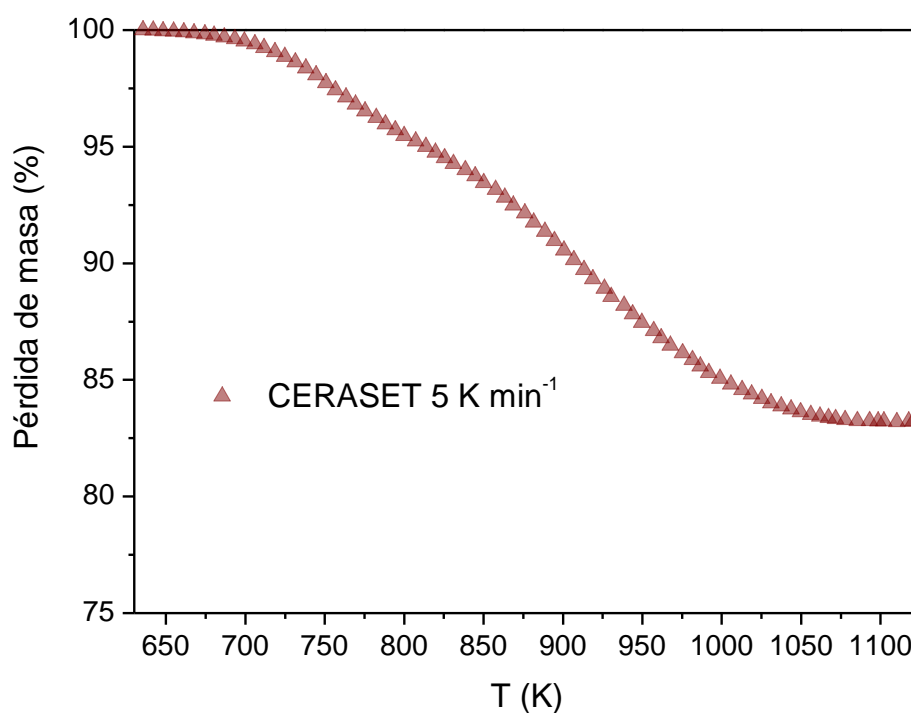


Figura 5.2. Curva termogravimétrica correspondiente a la descomposición térmica del

precursor polimérico comercial, CERASET (Pérdida de masa (%)- Temperatura (K)), registrada a una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1}

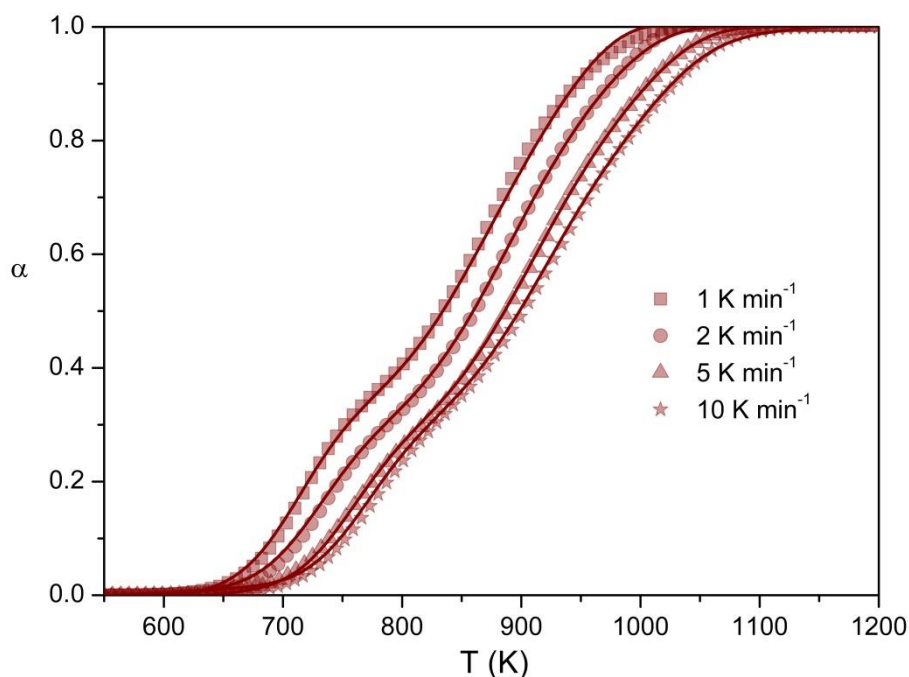


Figura 5.3. Curvas experimentales α - T (líneas continuas) registradas durante la descomposición térmica del CERASET en flujo de argón usando programas de calentamiento lineales de 1, 2, 5 y 10 K min^{-1} . Curvas reconstruidas (símbolos) obtenidas asumiendo los parámetros cinéticos calculados mediante el método de análisis combinado mostrados en la tabla 5.4.

La figura 5.4 muestra las curvas diferenciales correspondientes a las curvas termogravimétricas de la figura 5.3. En estas curvas se observa incluso con mayor claridad que el proceso de ceramificación de este precursor comercial es un proceso complejo, formado por la suma de contribuciones de al menos tres etapas. Aunque tan solo dos máximos son evidentes, se aprecia también claramente un hombro tras el segundo pico.

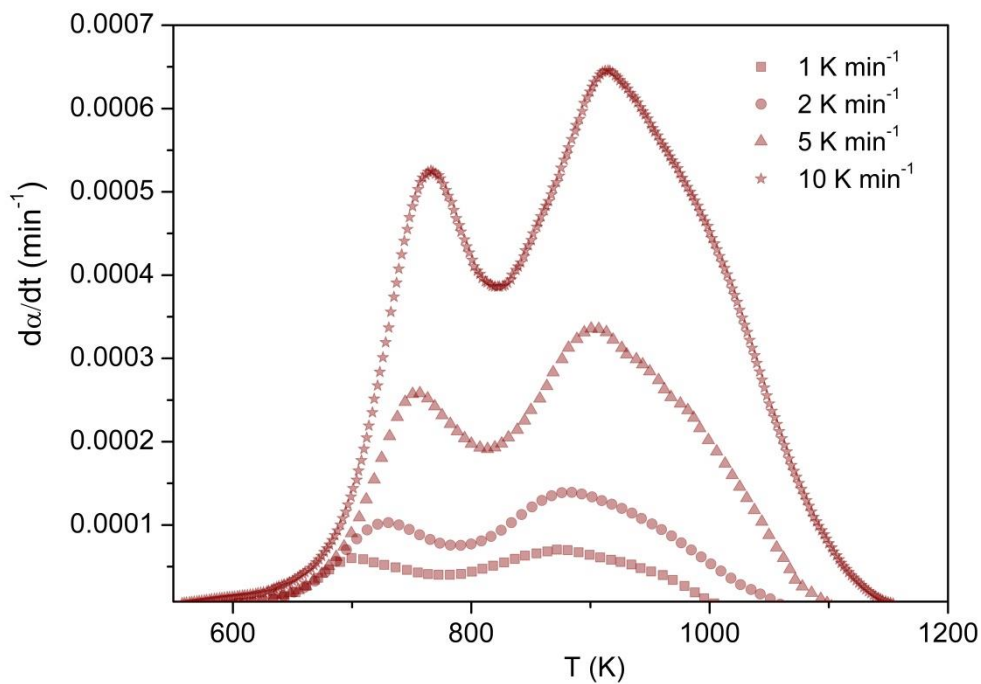


Figura 5.4. Curvas experimentales diferenciales $da/dt-T$ registradas durante la descomposición térmica del CERASET en flujo de argón usando programas de calentamiento lineales de 1, 2, 5 y 10 $K\ min^{-1}$.

En la tabla 5.1 pueden encontrarse los valores de energía de activación aparente en función de la conversión, calculados mediante el método de análisis isoconvensional de Friedman usando las curvas globales para el análisis (*Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Métodos de análisis cinético*). Todas las curvas experimentales incluidas en la figura 5.3 se analizaron simultáneamente, lo que resulta en una energía de activación aparente variable, que oscila desde 150 hasta 220 kJ mol^{-1} . Dicha variación se puede explicar en que, en un proceso complejo compuesto por varias reacciones individuales, el total de energía de activación aparente a cada valor de fracción convertida dependerá de las energías de activación de cada uno de los diferentes procesos individuales y su contribución a la velocidad de reacción del proceso global.

Tabla 5.1. Energía de activación (kJ mol^{-1}) en función del grado de avance de la reacción obtenida mediante el método isoconversional de Friedman considerando el proceso global de ceramificación de CERASET como un proceso sencillo.

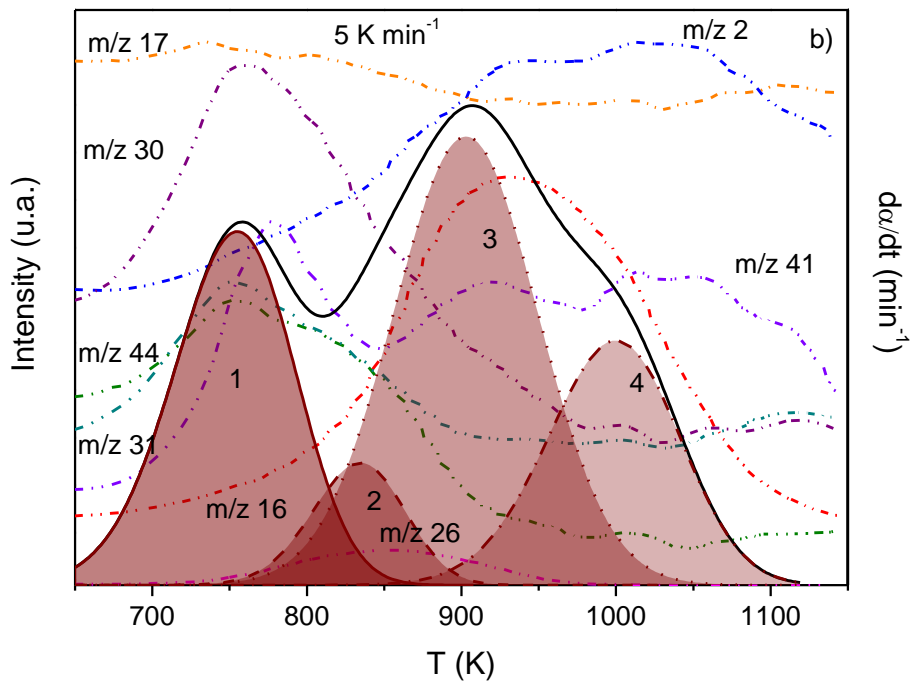
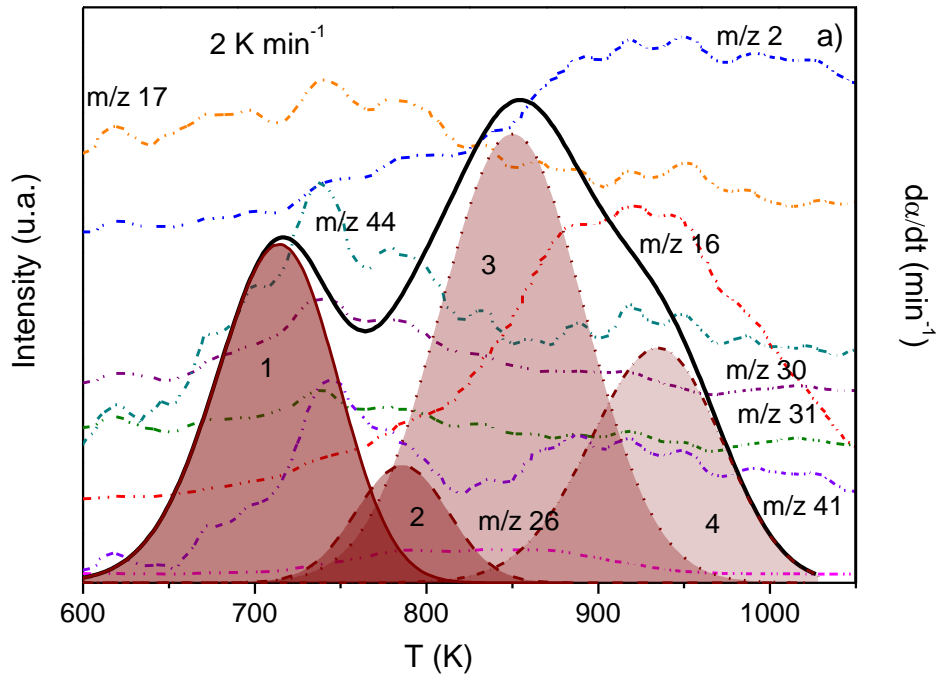
α	r	$E_a (\text{kJ mol}^{-1})$
0.1	0.984	144 ± 3
0.2	0.986	151 ± 3
0.3	0.985	155 ± 3
0.4	0.991	201 ± 3
0.5	0.997	224 ± 2
0.6	0.998	229 ± 2
0.7	0.997	218 ± 2
0.8	0.999	219 ± 1
0.9	0.999	202 ± 1

Aunque aparentemente se aprecian tres etapas en la curva diferencial, cabe la posibilidad de que haya incluso más procesos solapados. Debido a la complejidad del proceso de ceramificación, se requiere una técnica complementaria que proporcione información adicional sobre el proceso acerca del número de etapas, una información crítica para que los resultados del análisis cinético sean representativos del proceso de ceramificación. Para ello se ha utilizado el equipo de espectrómetro de masas acoplado a un equipo termogravimétrico (TGA+MS), cuyo montaje se describe en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Diseño y montaje de equipamiento para la preparación de los materiales cerámicos*. A partir del seguimiento de las distintas especies gaseosas liberadas durante el proceso es posible obtener información de las reacciones químicas que se producen mediante el proceso de descomposición térmica del precursor polimérico. Los gases desprendidos del proceso a cada instante son recogidos con un *sniffer* situado en las proximidades de la muestra, y transportados hasta el espectrómetro de masas mediante el uso de una bomba rotatoria de vacío. Con este sistema experimental, en que los gases son succionados directamente de las proximidades de la muestra y llevados hasta el espectrómetro de masas a través de un tubo capilar de volumen insignificante, se consigue un reducir el desfase al valor

mínimo posible y obtener en tiempo real la señal de espectrometría de masas correspondiente a las pérdidas de masa registradas con la balanza sin que se produzcan deformaciones o ralentizaciones en las señales analíticas. Así, durante la ceramificación son registradas, en tiempo real, los ratios de masas desde $m/z = 1$ a $m/z = 45$ con un retraso prácticamente insignificante en las señales de masas registradas por el espectrómetro y las pérdidas de masas registradas en la balanza termogravimétrica. Las intensidades de las señales detectadas por el espectrómetro incrementan a partir de que el precursor polimérico comienza a experimentar pérdida de peso alejándose de sus valores bases iniciales y regresando a los niveles basales cuando el proceso de ceramificación ha finalizado y ya no se detecta pérdida de masa.

La hipótesis detrás del uso de la señal de masas para identificar el número de etapas es que cada proceso cinético simple conlleva una pérdida de peso que se traduce en un pico sencillo en el perfil da/dt -temperatura registrado por la balanza. Por consiguiente, un pico sencillo debe asociarse a una liberación de especies volátiles que debe a su vez ser detectada en el espectrómetro de masas como un pico en la intensidad de las señales m/z correspondientes. Así, identificando el número de eventos sencillos en los perfiles de intensidad correspondientes a distintas especies podría deducirse el número de etapas constituyentes.

Se han registrado un amplio número de señales m/z , prestando especial intensidad a los valores m/z de 2, 16, 17, 26, 30, 31, 41 y 44, representativos de los gases H_2 , NH_3 , hidrocarburos gaseosos como metano, etano y propeno (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6) y especies silanas (SiH_2^{2+} , SiH_3^+ and SiH_4). En la figura 5.5 (a, b y c) se incluyen los resultados de tres experimentos registrados a 2, 5 y 10 $K\ min^{-1}$. En las gráficas se muestra la evolución con la temperatura tanto de la curva diferencial da/dt correspondiente al proceso global así como la intensidad detectada para distintos valores de m/z . De dichos perfiles puede apreciarse la existencia de al menos cuatro eventos que conllevan la liberación de volátiles. No se incluye la curva registrada a 1 K/min puesto que las señales de masas a una velocidad tan baja son tan débiles que se hace difícil la discriminación de los distintos procesos.



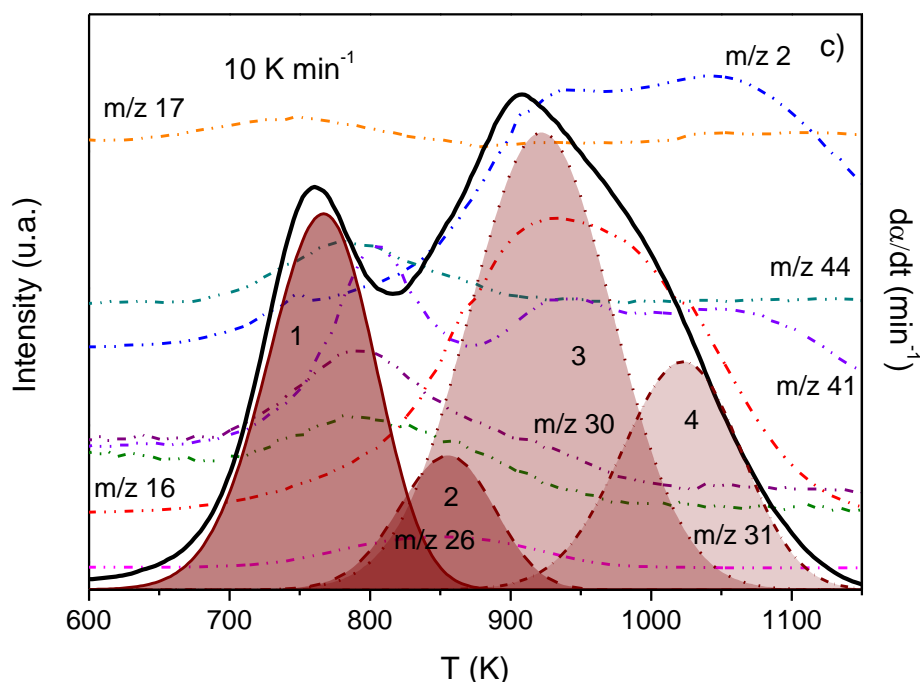


Figura 5.5. Curvas experimentales $da/dt-T$ (líneas continuas) and perfiles Intensidad- T (líneas discontinuas) para varios valores m/z obtenidos durante el proceso de ceramificación del precursor CERASET. Las curvas sombreadas representan los 4 procesos independientes del proceso global de ceramificación del precursor CERASET a) 2 K min^{-1} , b) 5 K min^{-1} y c) 10 K min^{-1} .

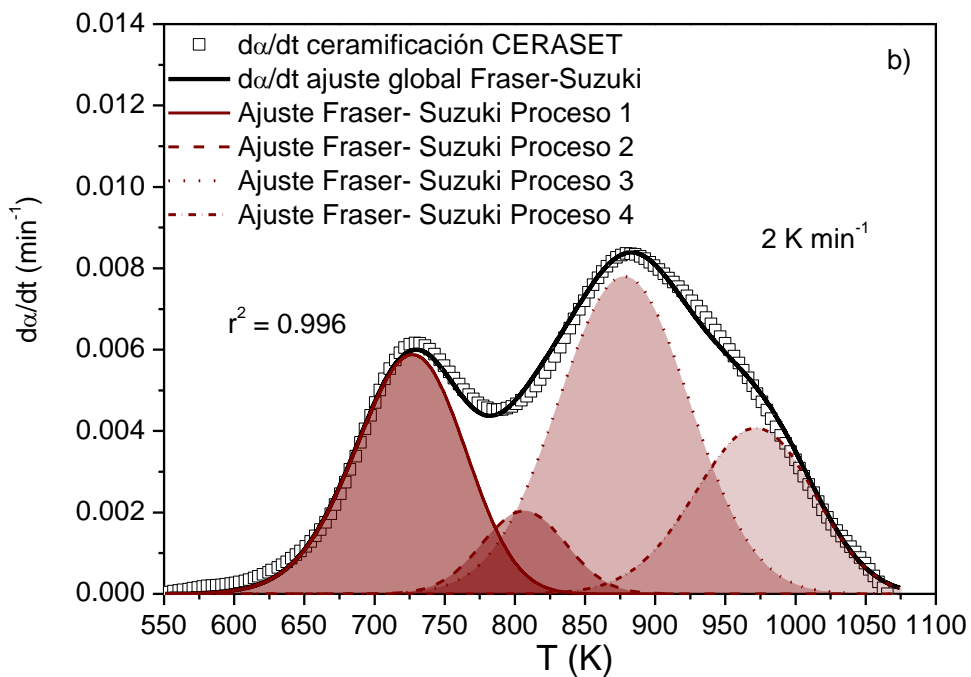
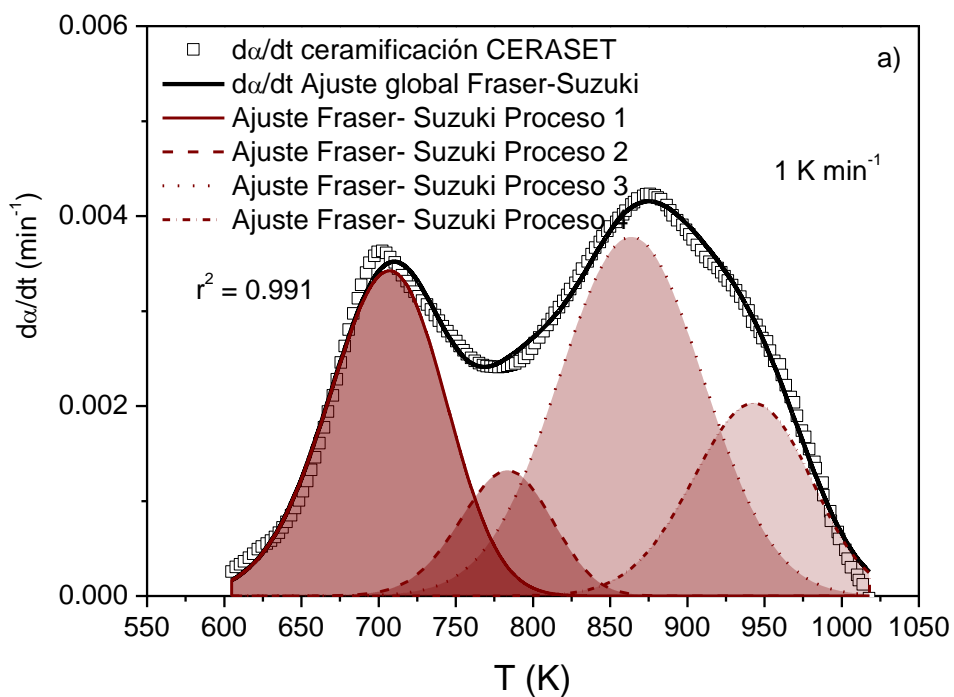
Así, siguiendo los perfiles representados en la curva registrada a 2 K min^{-1} , Se puede apreciar en primer lugar una subida importante de la señal $m/z=44$ en torno a los 650 K, llegando a una intensidad máxima alrededor de los 710 K. El descenso posterior de la intensidad es interrumpido por un hombro a los 780 K que se aprecia con claridad en las señales m/z 44, 41, 31 y 30). Estas señales pueden atribuirse a la liberación de especies silanas (SiH_2^{2+} , SiH_3^+ and SiH_4 ($m/z=44, 31, 30$) debido a reacciones de redistribución²²⁻²⁵ que involucran intercambios de enlaces de Si-N and Si-H con la consiguiente liberación de especies volátiles silanas (reacciones de hidrosilación) y en menor medida hidrógeno²². Se observan trazas de amoníaco NH_3 ($m/z=17$), especialmente en los experimentos registrados a mayores velocidades de calentamiento que conllevan el registro de intensidades más elevadas, lo cual indica la existencia de reacciones de transaminación que implica la formación de nuevos enlaces Si-N y la

liberación de NH_3 ²²⁻²⁵. También se detectan pequeñas cantidades de metano ($m/z=16, 15, 14$). El segundo proceso ocurre entre 700 K y 850 K, y se puede asociar a la emisión de hidrocarburos tales como alcanos y alquenos, que comúnmente producen las señales $m/z=41-44$ (con tres átomos de carbono) y $m/z=26-28$ (con dos átomos). Esta liberación de hidrocarburos se explica mediante la ruptura de los enlaces Si-C and N-C, así como la de los enlaces Si-H, C-H y N-H (reacciones de acoplamiento de hidrógeno (*dehydrocoupling*)) ^{22-23, 25}. La tercera y cuarta etapa se encuentran muy solapadas, lo cual hace que su correcta discriminación o separación entrañe una gran dificultad. Sin embargo, la gran anchura de las señales de m/z 2, 16, 41, en alguna de las cuales llega a apreciarse un doble pico o un hombro ($m/z=16$), sugieren la existencia de dos etapas. La tercera etapa se ha asignado al pico más intenso, centrado en unos 850 K, y se puede detectar en el masas por una importante liberación de una alta cantidad de CH_4 y trazas de etano y propano formadas en las reacciones de deshidroacoplamiento, apareciendo hombros en los perfiles de intensidades de las señales m/z . Finalmente, se ha considerado la existencia de una cuarta etapa centrada en torno a los 950 K, caracterizada principalmente por las señales m/z correspondientes al hidrógeno y propano ²²⁻²⁵. Por lo tanto, basándonos en las distintas señales y eventos detectados por el espectrómetro de masas y su evolución con la temperatura, se considera razonable asumir que el proceso global se compone de cuatro etapas.

Como se ha comentado con anterioridad, para poder estudiar de manera apropiada la cinética de un proceso complejo, es necesario separar la curva global en sus componentes individuales, para poder aplicarles a cada una de ellas de forma independiente los métodos de análisis descritos en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Métodos de análisis cinético*. El resultado de deconvolucionar las curvas diferenciales globales registradas para la ceramificación del precursor CERASET a distintas velocidades de calentamiento (1, 2, 5 y 10 K min^{-1}), usando la función de Fraser-Suzuki como función de ajuste, se muestra en la Figura 5.5. Para mantener la mayor fidelidad posible en el ajuste realizado por el software PeakFit v4.12, se han introducido una serie de limitaciones o restricciones con el fin de limitar el número de soluciones posibles. En primer lugar, el máximo de los eventos individuales se ha fijado a la misma temperatura a la cual se observa el máximo correspondiente en las señales de masas. Del mismo modo, teniendo en cuenta que la anchura de las curvas diferenciales

y la asimetría vienen determinadas por el modelo cinético, se han mantenido dichos parámetros invariantes con la velocidad de calentamiento. Finalmente, se asume en el análisis que los procesos son independientes lo que implica que la relación de áreas entre los distintos procesos se mantienen constantes e independientes de velocidad de calentamiento.

En la figura 5.6 también se han representado conjuntamente la suma de las contribuciones individuales de cada una de las etapas deconvolucionadas y la curva diferencial experimental correspondiente al proceso global. Como puede apreciarse, ambas curvas son muy próximas. El coeficiente de regresión obtenido en la deconvolución es superior a 0.99, y se cumplen las restricciones anteriormente descritas en cuanto a la posición de los máximos en las curvas deconvolucionadas y las señales de intensidad en los espectros de masas.



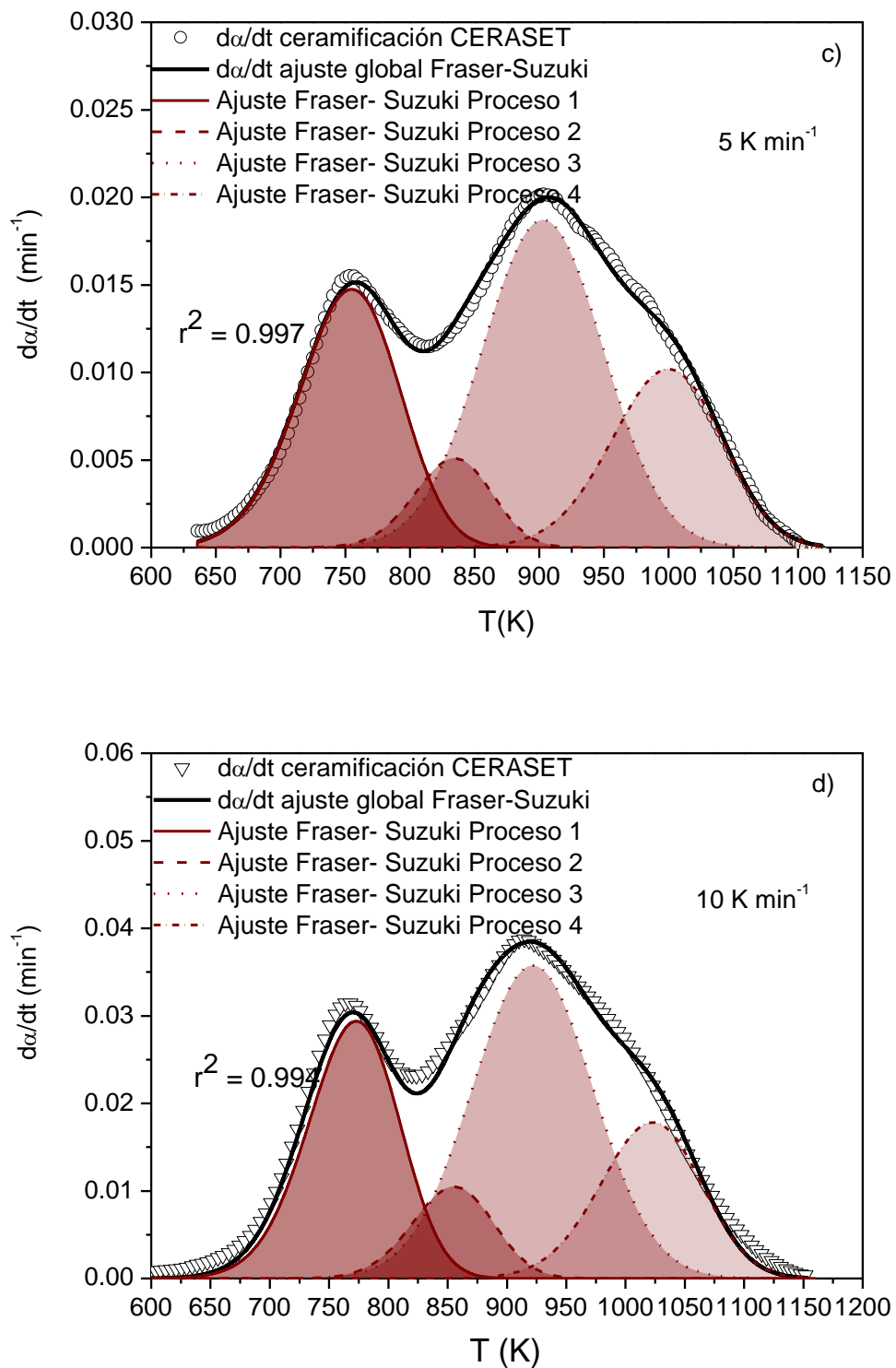


Figura 5.6. Curva cinética experimental del proceso de ceramificación del precursor CERASET (símbolos) durante un programa de calentamiento lineal y curva cinética simulada del proceso global obtenido mediante ajustes con funciones Fraser-Suzuki (línea continua). Proceso global ajustado a cuatro procesos independientes

(líneas discontinuas sombreadas). El coeficiente de correlación es incluido en cada una de las figuras. **a)** 1 K min^{-1} , **b)** 2 K min^{-1} , **c)** 5 K min^{-1} y **d)** 10 K min^{-1} .

Así, las figuras 5.6 (a, b, c y d) muestran como las curvas termogravimétricas globales obtenidas para la ceramificación del precursor CERASET se pueden ajustar de forma muy precisa con cuatro funciones de tipo Fraser-Suzuki, cuyos parámetros de ajuste se muestran en la tabla 5.2. La contribución relativa de cada uno de los procesos independientes, calculada por integración del área bajo cada una de las curvas deconvolucionadas en relación al área total permanece constante para cualquiera de las condiciones de velocidad de calentamiento empleadas. Esto nos indica que las distintas reacciones constituyentes transcurren de manera independiente y son, efectivamente, procesos individuales. Si no fuera así, y cada una estuviera constituida por más de un proceso, descrito cada uno por un triplete cinético distinto, la contribución de las áreas y la forma de las curvas variaría con la velocidad de calentamiento.

Tabla 5.2. Parámetros de ajuste (a_0 , a_1 , a_2 y a_3) obtenidos para cada uno de los cuatro procesos constituyentes determinados mediante deconvolución de las curvas cinéticas globales de ceramificación del precursor polimérico CERASET usando funciones Fraser-Suzuki CERASET.

PARÁMETROS DE AJUSTE DE LA FUNCIÓN FRASER-SUZUKI (CERASET)						
PROCESO 1						
	a_0	a_1	a_2	a_3	Area	r^2
1 K min ⁻¹	0.000057	707	89	-0.09	30.57	0.991
2 K min ⁻¹	0.000098	727	92	-0.09	27.82	0.996
5 K min ⁻¹	0.000246	755	92	-0.09	28.30	0.997
10 K min ⁻¹	0.000490	767	90	-0.09	27.72	0.994
PROCESO 2						
	a_0	a_1	a_2	a_3	Area	r^2
1 K min ⁻¹	0.000022	784	70	-0.06	9.33	0.991
2 K min ⁻¹	0.000034	807	70	-0.01	7.32	0.996
5 K min ⁻¹	0.000085	835	70	-0.06	7.46	0.997
10 K min ⁻¹	0.000175	856	80	-0.06	8.79	0.994
PROCESO 3						
	a_0	a_1	a_2	a_3	Area	r^2
1 K min ⁻¹	0.000063	864	110	-0.01	41.93	0.991
2 K min ⁻¹	0.000130	878	110	-0.01	43.99	0.996
5 K min ⁻¹	0.000312	903	110	-0.01	42.95	0.997
10 K min ⁻¹	0.000596	922	120	-0.01	44.82	0.994
PROCESO 4						
	a_0	a_1	a_2	a_3	Area	r^2
1 K min ⁻¹	0.000034	943	90	-0.06	18.17	0.991
2 K min ⁻¹	0.000068	972	100	-0.06	20.87	0.996
5 K min ⁻¹	0.000170	1000	100	-0.06	21.29	0.997
10 K min ⁻¹	0.000297	1023	100	-0.06	18.67	0.994

En el siguiente paso, las curvas diferenciales individuales resultantes de la deconvolución son integradas y normalizadas para obtener las curvas α -T. Posteriormente, el conjunto de curvas α -T correspondiente a cada uno de los procesos a diferentes velocidades de calentamiento es estudiado de forma independiente mediante los métodos isoconversionales de Friedman y análisis cinético combinado, tal y como se describe en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Métodos de análisis cinéticos*. La energía de activación en función del grado de conversión para cada una de las etapas, calculada aplicando el método de isoconversional de Friedman a cada uno de los conjuntos de curvas α -T construidas, se representa en la figura 5.7. Como se aprecia en dicha figura, los valores de E_a para cada proceso individual se mantienen aproximadamente constante en todo el rango de conversión, resultando energías de activación promedias de 154, 173, 255 y 218 kJ mol^{-1} para cada uno de los cuatro procesos constituyentes. Es interesante destacar que esos valores de E_a obtenidas para cada uno de los cuatro procesos concuerdan con la energía de activación calculada para el proceso global de ceramificación. Así, la energía de activación global muestra un valor próximo a 150 kJ mol^{-1} para valores bajos de conversión (α), lo que coincide con la energía de activación estimada para la primera etapa. Para rangos intermedios de conversión, donde ocurren los cuatro procesos simultáneamente, la energía de activación adquiere un valor entre 200 y 220 kJ mol^{-1} , que equivale a un promedio de las cuatro energías de activación individuales.

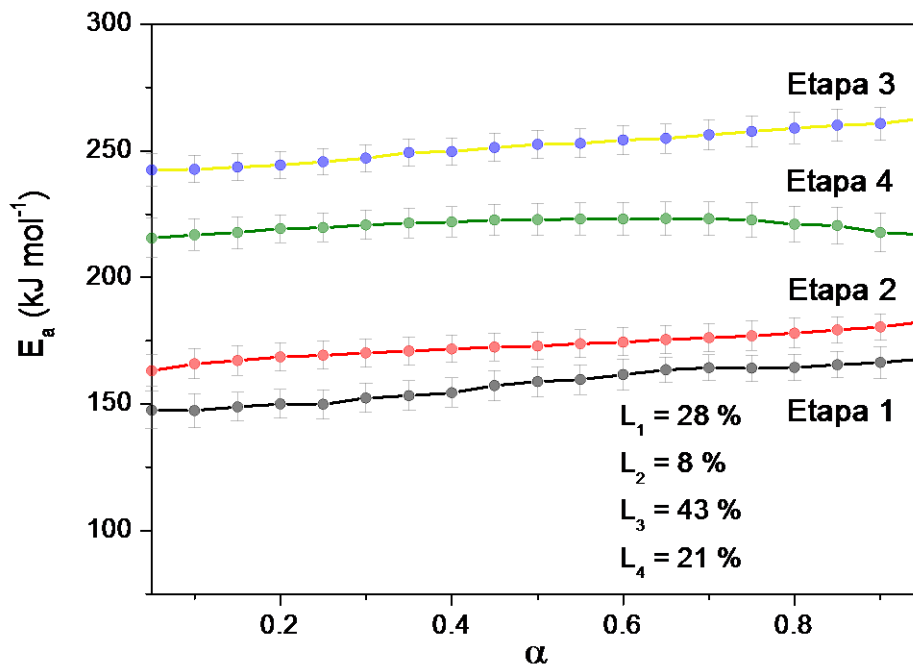


Figura 5.7. Energías de activación aparentes en función de la conversión para cada uno de los cuatro procesos que constituyen la ceramificación del CERASET, determinadas mediante el Método isoconversional de Friedman.

La figura 5.8 muestra los resultados obtenidos de la aplicación del método de análisis cinético combinado, en la que se representa la parte izquierda de la ecuación (3.13), descrita en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Métodos de análisis cinético* frente a la inversa de la temperatura. Se realiza esta optimización para cada uno de los procesos contribuyentes de forma separada. Cada representación se obtiene mediante el ajuste simultáneo de todas las curvas experimentales a distintas condiciones de calentamiento correspondientes a cada una de las etapas individuales. Puede observarse en la figura 5.8 como todas las curvas experimentales correspondientes a cada uno de los procesos independientes en todo el rango de conversión se ajustan perfectamente a una línea recta.

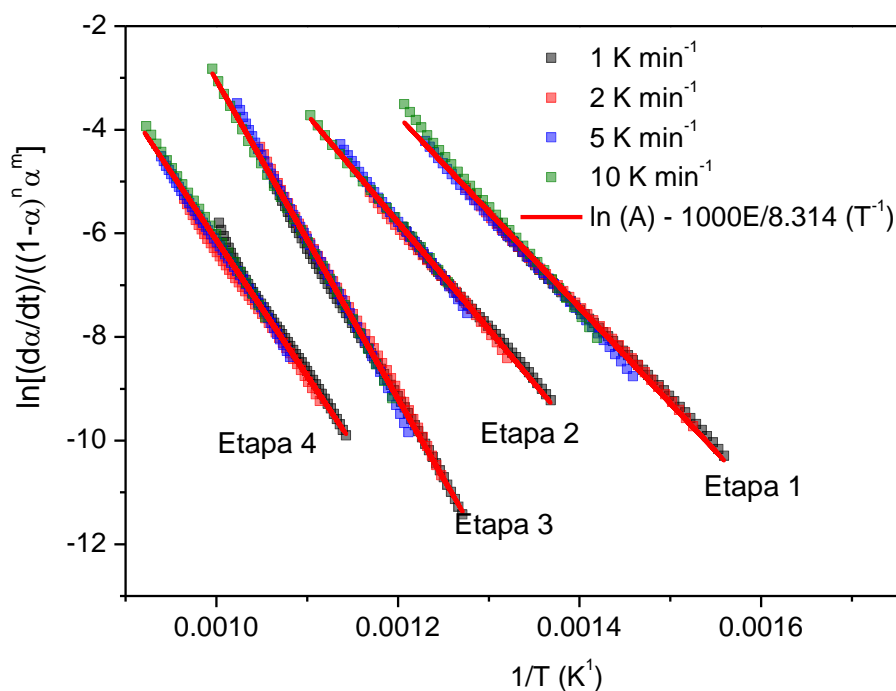


Figura 5.8. Resultados del ajuste mediante el método de análisis combinado correspondientes a cada una de las etapas del proceso de ceramificación del precursor CERASET. Los parámetros de ajuste de regresión lineal se muestran en la tabla 5.4.

Así, a modo de resumen, los valores de energía de activación, el factor preexponencial, los parámetros de ajustes n y m , así como el coeficiente de correlación y la contribución de cada etapa al proceso global están incluidos en la tabla 5.4. Cabe destacar que los valores de energía de activación obtenidos concuerdan con los valores calculados utilizando el análisis isoconvensional de Friedman (Figura 5.7). Dado que la función de conversión $f(\alpha)$ estimada mediante el análisis cinético combinado no presenta ningún significado físico por sí misma, se compara con un conjunto de modelos cinéticos teóricos propuestos en la bibliografía (Tabla 3.2. en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Métodos de análisis cinético*). En la figura 5.9, por lo tanto, se representan las funciones de conversión experimentales obtenidas para cada una de las etapas con los modelos teóricos más habituales. Las etapas primera y tercera tienen un perfil decreciente similar a los exhibidos por mecanismos de difusión, aún con algunas desviaciones con respecto a los modelos ideales. Se ha propuesto en bibliografía que los perfiles de difusión tienden hacia mecanismos F1 debido a la

inhomogeneidad tanto en forma como en tamaño de partícula como se muestra en la figura 5.10 en la que se observan las micrografías de las muestras en distintos puntos del proceso de ceramificación mediante microscopía electrónica de barrido, algo que se puede esperar en este caso concreto, ya que el polvo de partida es una resina curada que fue posteriormente pulverizada en molino de bolas en una molienda suave. Por otro lado, las etapas segunda y cuarta tienen el perfil de un proceso autoacelerado, con un incremento de la velocidad de reacción con respecto a los valores iniciales hasta llegar a un valor máximo, y un decaimiento posterior. Aun así, la función se aleja bastante de las funciones habituales de procesos autoacelerados, tales como la escisión de cadena o los modelos de nucleación de Avrami-Erofeev. En cualquier caso, también se ha mostrado como las funciones descritas por mecanismos de orden 1 (F1) y de avance de interfase (R2 y R3) tienden a presentar máximos a valores muy bajos de alfa cuando para inhomogeneidades significativas.

Tabla 5.4. Energías de activación, factor preexponencial, coeficiente de correlación y valores de los parámetros de ajustes n and m obtenidos para cada una de las etapas independientes mediante el análisis combinado de cada set de curvas α - T resultantes de la deconvolución del proceso global.

	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3	ETAPA 4
E_a (kJ mol ⁻¹)	154 ± 1	172 ± 1	255 ± 1	218 ± 1
A (s ⁻¹)	(1.04 ± 0.1) × 10 ⁸	(1.95 ± 0.16) × 10 ⁸	(1.05 ± 0.09) × 10 ¹²	(5.40 ± 0.66) × 10 ⁸
r	0.998	0.999	0.999	0.997
n	1.36	1.26	1.72	1.29
m	-0.131	0.184	-0.446	0.038

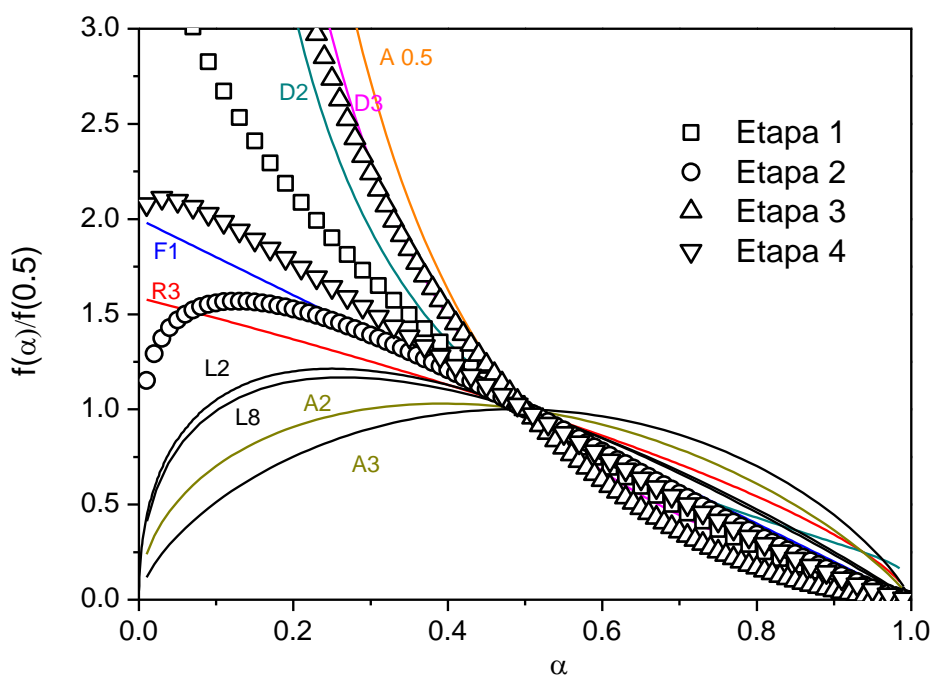


Figura 5.9. Comparación de las funciones $f(\alpha)$ normalizadas en $\alpha = 0,5$ correspondientes a algunos de los modelos cinéticos más habituales (líneas continuas) con las funciones de conversión $f(\alpha)$ (símbolos) obtenidas para cada uno de las etapas contribuyentes del proceso global de ceramificación del precursor CERASET. (\square) primer proceso, (\circ) segundo proceso, (\triangle) tercer proceso y (∇) cuarto proceso.

La reconstrucción de curvas es un método útil para la validación de los parámetros cinéticos obtenidos por un análisis cinético. Por ello, se han simulado un conjunto de curvas α -T asumiendo los parámetros cinéticos obtenidos mediante el análisis combinado y los programas de calentamiento utilizados para registrar las curvas experimentales. Las simulaciones se han realizado mediante el método de Runge-Kutta de integración numérica, usando la ecuación (3.4) descrita en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado Métodos de análisis cinético* así como las ecuaciones que definen las condiciones de velocidad de calentamiento lineal, es decir, $\beta=dT/dt$. Como muestra la figura 5.3, tanto las curvas reconstruidas como las experimentales correspondientes coinciden perfectamente, lo que demuestra la validez de los parámetros cinéticos obtenidos del análisis cinético.

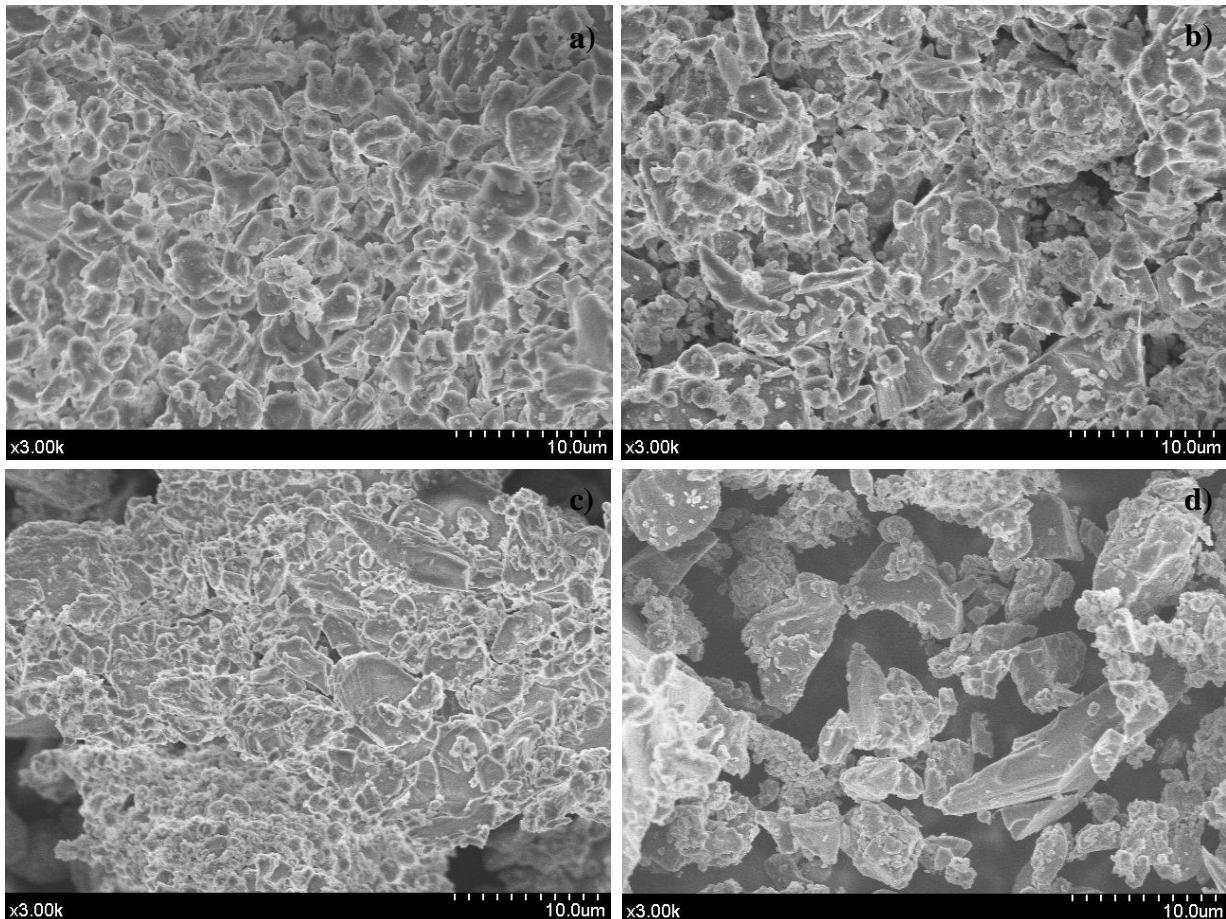


Figura 5.10. Micrografías SEM del polvo precerámico de CERASET ceramificados a distintas temperaturas de ceramificación **a)** polvo precerámico inicial, **b)** 550°C, **c)** 750°C y **d)** 1000°C a una magnificación de 3000 aumentos.

5.3. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CERAMIFICACIÓN DEL PRECURSOR POLIMÉRICO TTCS (1, 3, 5, 7-TETRAMETHYL-1, 3, 5, 7-TETRAVINYL CYCLOTETRASILOXANE)

La figura 5.11 muestra la curva experimental de pérdida de masa (%) frente a la temperatura correspondiente a la degradación de precursor TTCS en condiciones de calentamiento en programa lineal (5 K min^{-1}) mientras la figura 5.11 muestra el conjunto completo de curvas α -T realizadas usando diferentes velocidades de calentamiento ($2, 5, 7.5$ y 10 K min^{-1}). El perfil de las curvas es característico de un proceso complejo, compuesto de varias etapas. El perfil de las curvas y la pérdida de masa total experimentada por el precursor se mantienen invariables independientemente de las velocidades de calentamiento empleada, lo que indica que en cualquier caso, los procesos que componen la ceramificación son probablemente independientes entre sí.

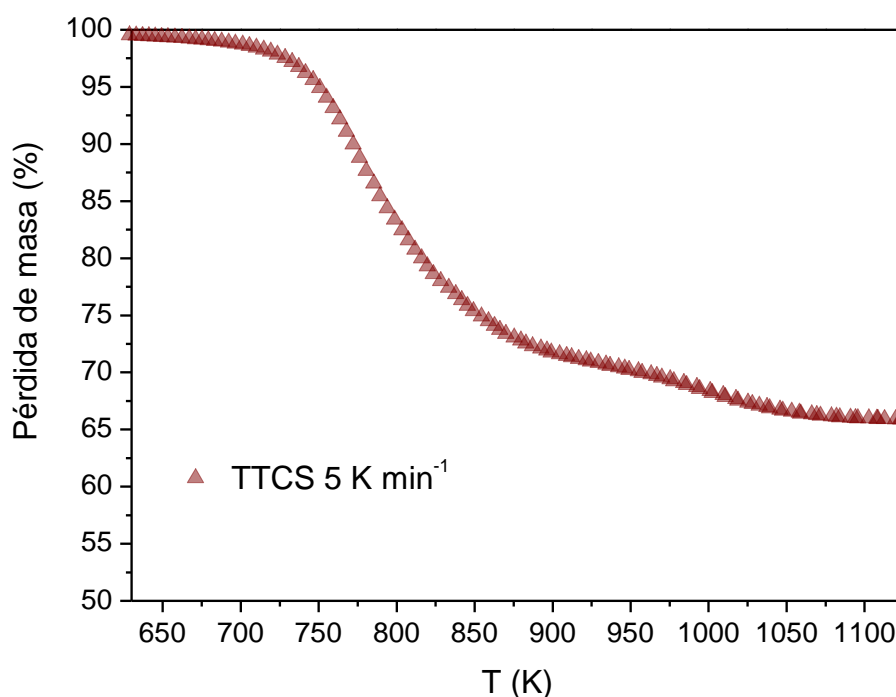


Figura 5.11. Curva Termogravimétrica correspondiente al precursor polimérico comercial, TTCS (Pérdida de masa (%)- Temperatura (K)), registrada a una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} .

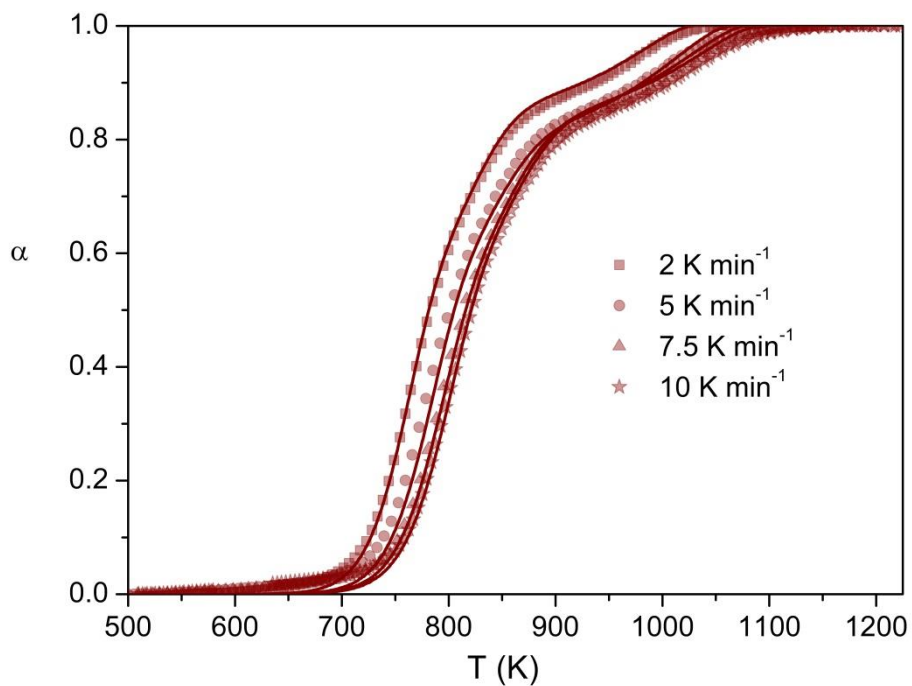
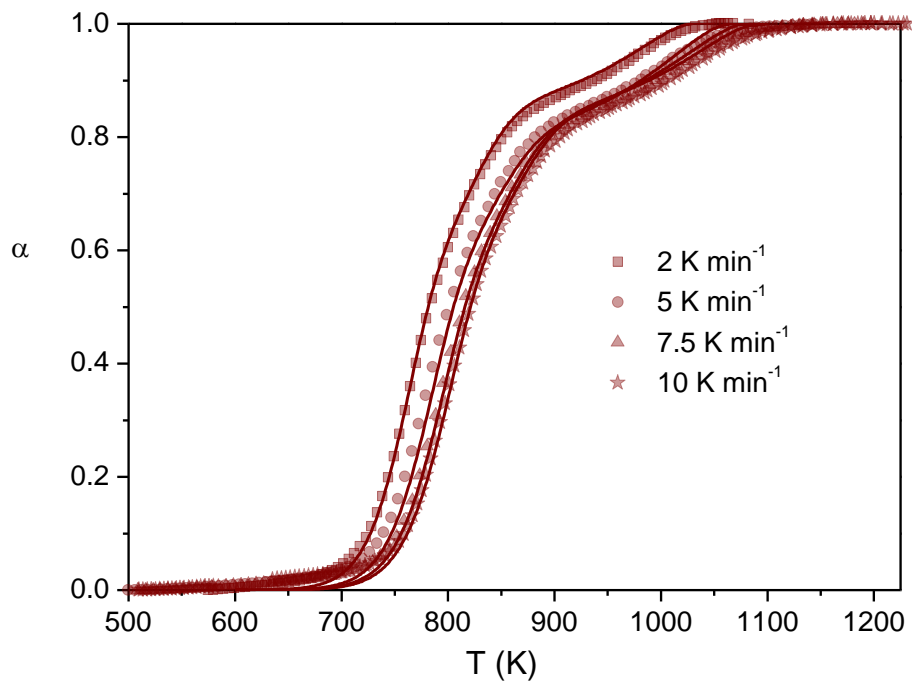


Figura 5.12. Curvas experimentales α - T (líneas continuas) registradas durante la descomposición térmica del TTCS en flujo de argón usando programas de calentamiento lineales de 2, 5, 7.5 y 10 K min⁻¹. Curvas reconstruidas (símbolos)

simuladas asumiendo los parámetros cinéticos calculados mediante el método de análisis combinado mostrados en la tabla 5.7.

De las curvas diferenciales experimentales incluidas en la figura 5.12 se puede intuir que, al igual que ocurría en el caso del CERASET, el proceso de descomposición de este precursor comercial es un proceso complejo compuesto por más de una etapa. En esta representación, obtenida derivando con respecto al tiempo las curvas de masa experimentales, se observa la existencia de al menos tres etapas, la primera de ellas correspondiente a la primera pérdida de masa, mucho más pronunciada; el segundo de ellos apreciable como un hombro de la etapa principal, y una tercera etapa que transcurre a temperaturas más elevadas.

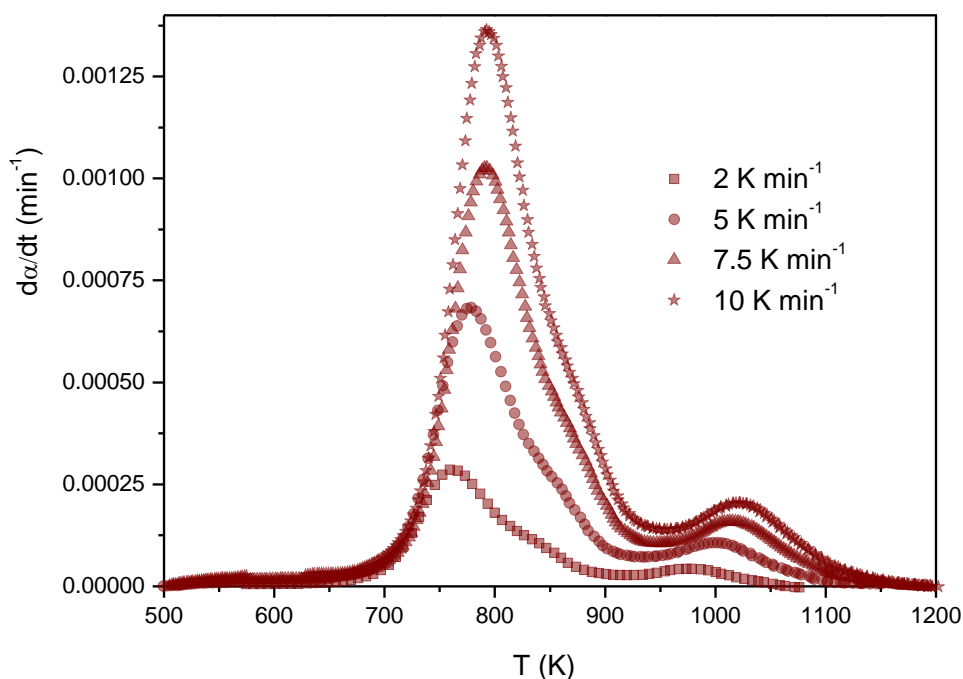


Figura 5.13. Curvas experimentales diferenciales da/dt -vs- T registradas durante la descomposición térmica del TTCS en flujo de argón usando programas de calentamiento lineales de 2, 5, 7.5 y 10 K min^{-1} .

La tabla 5.5 enumera la energía de activación aparente en función de la conversión, calculada mediante análisis isoconversional, utilizando todas las curvas experimentales incluidas en la figura 5.12. Se obtiene un valor ligeramente variable, oscilando desde 200 hasta 230 kJ mol^{-1} . Como en el caso del precursor CERASET, dicha variación puede atribuirse a la existencia de varias etapas solapadas. Así, el valor de energía de activación aparente dependerá de las energías de activación de los diferentes procesos simples contribuyentes y la contribución de cada una de las distintas etapas al proceso global para un tiempo t o temperatura T .

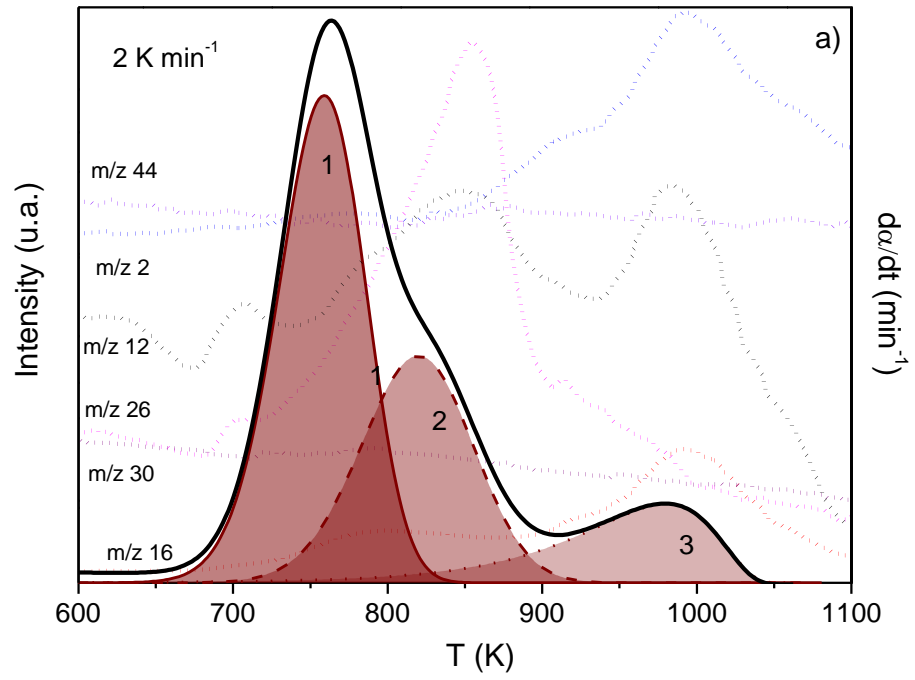
Tabla 5.5. Energía de activación (kJ mol^{-1}) en función del grado de avance de la reacción obtenida mediante el método isoconversional (método de Friedman) para el proceso global de ceramificación de TTCS.

α	r	E_a (kJ mol^{-1})
0.1	0.987	215 ± 3
0.2	0.986	225 ± 3
0.3	0.986	226 ± 3
0.4	0.988	227 ± 3
0.5	0.992	227 ± 2
0.6	0.995	220 ± 2
0.7	0.995	206 ± 2
0.8	0.986	212 ± 2
0.9	0.998	218 ± 1

Al igual que se ha descrito en el apartado anterior, se ha recurrido a experimentos de termogravimetría acoplada con un espectrómetro de masas para determinar el número de etapas que constituyen el proceso global. Durante la ceramificación del precursor polimérico se ha registrado, en tiempo real, la intensidad de las señales desde $m/z = 1$ a $m/z = 45$. Así, las figuras 5.13 (a, b y c) incluyen los perfiles de intensidad frente a la temperatura de algunas de las señales seleccionadas de m/z registradas por el espectrómetro de masas durante el proceso de ceramificación del TTCS. Tal y como se observa en los perfiles $d\alpha/dt$ -vs-temperatura incluidos en la figura 5.13, se puede deducir que el proceso global de ceramificación del TTCS se compone

probablemente de tres procesos independientes y ligeramente solapados, aun cuando la detección de las etapas resulta más evidente a primera vista que en el caso del precursor CERASET. Siguiendo el experimento registrado a una velocidad de calentamiento de 2 K min^{-1} , el primer proceso correspondería al primer pico, más intenso, centrado en torno a los 750 K. A la vez que se pierde la masa asociada a ese evento, aparecen picos sencillos en la intensidad de las señales m/z : 29, 30 y 31 como un hombro previo a la señal principal en las señales 24-28. Sin embargo, la intensidad detectada no es tan elevada como la correspondiente a la etapa posterior, que curiosamente va asociada a una menor pérdida de peso. Por tanto, esta etapa se puede asociar a la liberación de especies de alto peso molecular, que no son fácilmente detectadas en nuestro set-up, pero que se aprecian como subidas en la masa $m/z=44$ y 45, así como a especies volátiles que contienen silicio como SiH_4 (m/z : 30 y 31) y CH_3SiH_3 (m/z : 45 y 44) las cuales son posiblemente liberadas debido a reacciones de redistribuciones que implican intercambios de enlaces Si-O con enlaces Si-H y/o Si-C²⁶. El segundo proceso, el cual se solapa en parte con el primer proceso, alcanza el máximo a una temperatura alrededor de 840 K, que coincide con un máximo en la intensidad de etano y especies etanólicas (m/z : 26, 27 y 28) que se pueden asociar a etanol y otros grupos asociados a reacciones de condensación de grupos Si-OH y Si-OC₂H₅ y de grupos Si-OH y Si-OC₂H₅ con grupos Si-H^{26 27-31}.

Finalmente, el tercer proceso está centrado en 975 K y en esta etapa han sido observadas principalmente en las señales registradas correspondientes a hidrógeno (m/z : 1 y 2) y metano (m/z : 16)^{26 27-31}. Esta etapa puede ser atribuida posiblemente a diferentes reacciones de rupturas de enlaces Si-CH₃ y Si-H por enlaces Si-OH y reacciones de ruptura homolítica de Si-H y Si-C conduciendo a una liberación de CH₄ e H₂ y la formación de enlaces Si-C y Si-O y clusters de carbono libre los cuales son presentes en la estructura final de la cerámica SiCO³²⁻³⁶.



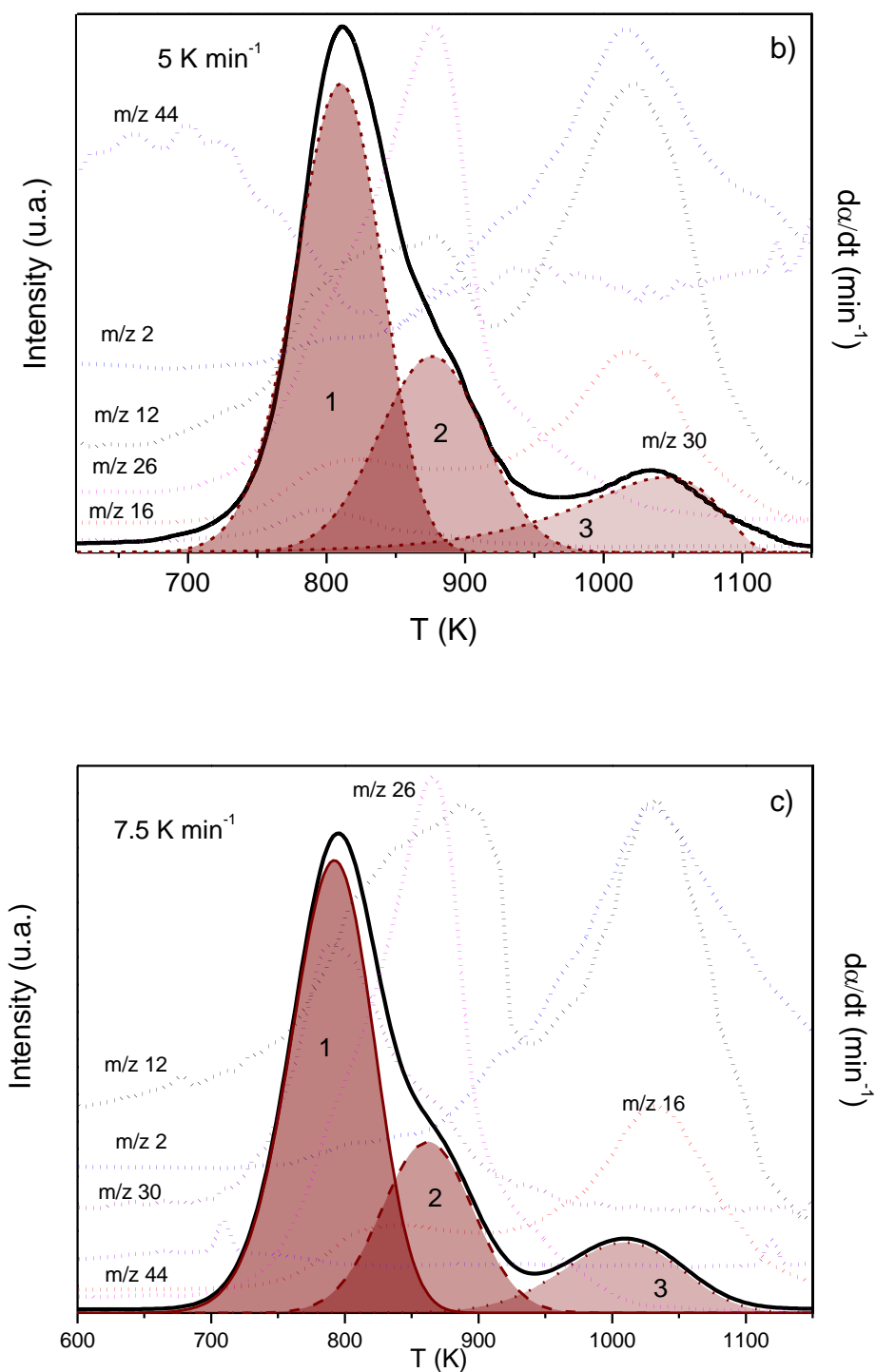
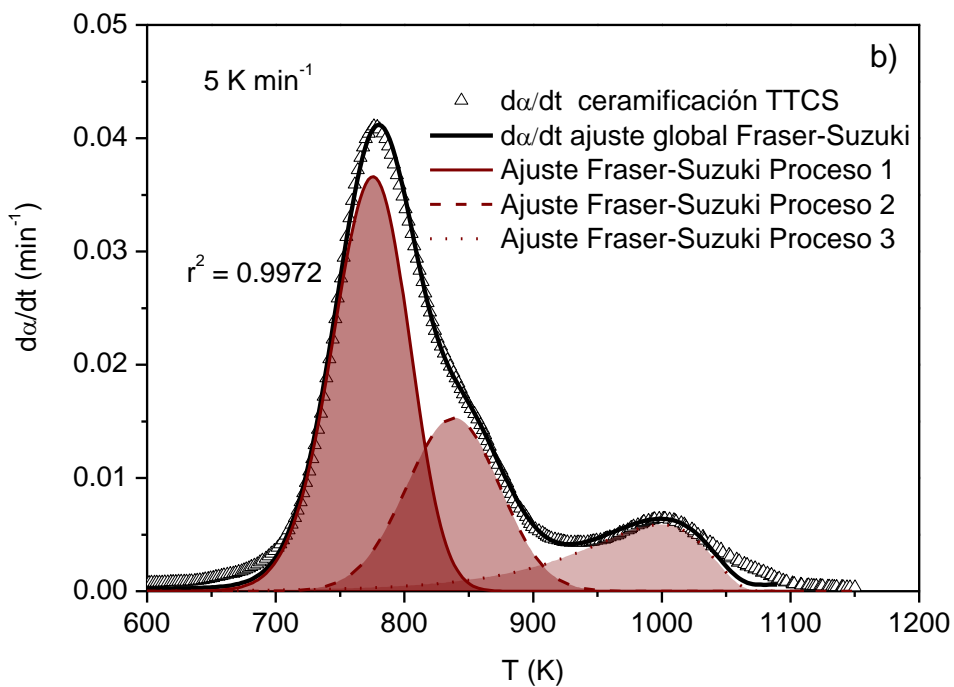
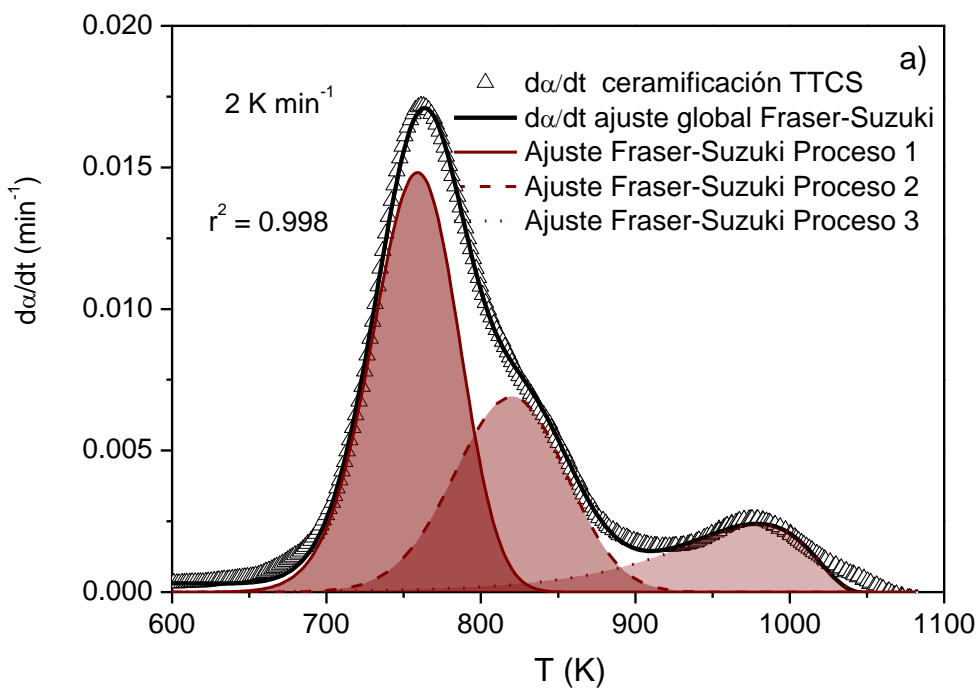


Figura 5.14. Curvas experimentales $d\alpha/dt$ -T (líneas continuas) and perfiles Intensidad-T (líneas discontinuas) para varios valores de m/z registradas durante el proceso de ceramificación del precursor TTCS a 5 K min⁻¹. Las curvas sombreadas

representan los 3 procesos independientes del proceso global de ceramificación del precursor TTCS a) 2 K min⁻¹, b) 5 K min⁻¹ y c) 7.5 K min⁻¹.

Por tanto, de acuerdo con lo observado en los perfiles de MS registrados durante la ceramificación del TTCS, se puede asumir que el proceso global está constituido por tres etapas. El resultado de deconvolucionar la curva da/dt global en los tres procesos constituyentes, utilizando la misma metodología descrita anteriormente, se presenta en la Figura 5.15. (a, b, c y d), para las curvas registradas bajo condiciones de velocidad de calentamiento lineal a 2, 5, 7.5 y 10 K min⁻¹. También se incluye en la figura la suma de las tres etapas junto con la curva diferencial global, que muestra un buen ajuste.



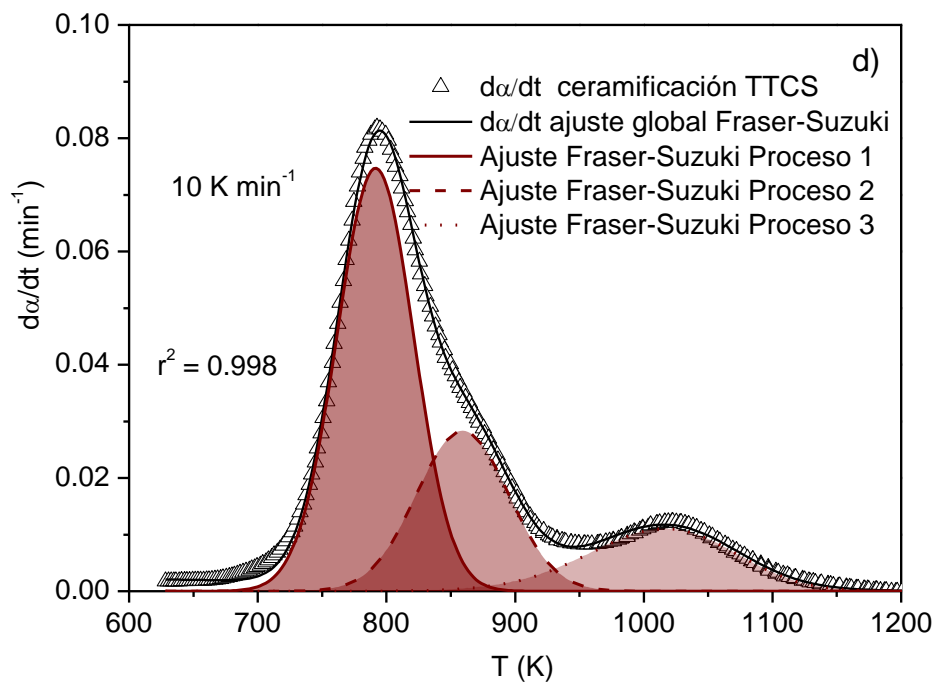
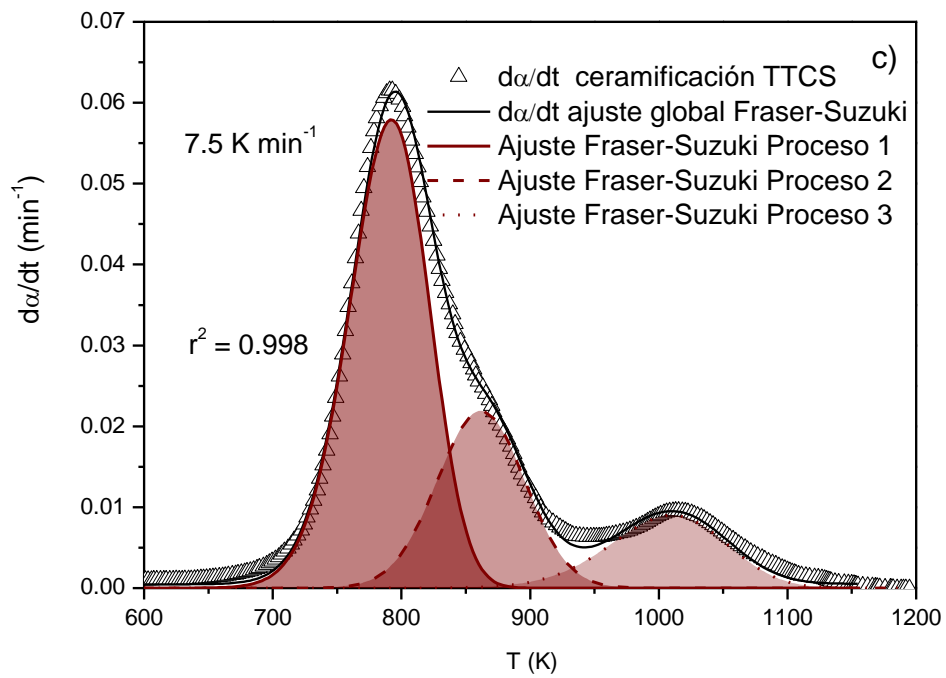


Figura 5.15. Curva cinética experimental del proceso de ceramificación del precursor TTCS (símbolos) durante un programa de calentamiento lineal y curva cinética simulada del proceso global obtenido mediante ajustes con funciones Fraser-Suzuki (línea continua). Proceso global ajustado a tres procesos independientes (líneas

discontinuas). El coeficiente de correlación es incluido en la figura. a) 2 K min⁻¹, b) 5 K min⁻¹ y c) 7.5 K min⁻¹ y d) 10 K min⁻¹.

En la tabla (tabla 5.6.) se incluyen los parámetros de ajustes resultantes del proceso de deconvolución. Las contribuciones relativas de cada proceso individual al proceso global son 57 ± 3 (%), 28 ± 3 (%) and 15 ± 1 (%) para el primer, segundo y tercer proceso respectivamente. Estas contribuciones son las mismas para cada programa de calentamiento utilizado, lo que da una idea de que los diferentes procesos ocurren independientemente unos de los otros, sin necesidad de que uno haya acabado para que comience el siguiente. Por tanto, las contribuciones de los tres procesos individuales en el proceso global se mantienen constantes con las distintas velocidades de calentamiento, lo que confirma que no se tratan de procesos competitivos.

Tabla 5.6. *Parámetros de ajustes (a_0 , a_1 , a_2 y a_3) obtenidos mediante deconvolución usando funciones Fraser-Suzuki de las curvas cinéticas obtenidas durante el proceso de ceramificación del precursor polimérico TTCS mediante el Software Peakfit v4.12 (Systat Software Inc.).*

PROCESO DE CERAMIFICACIÓN PRECURSOR POLIMÉRICO TTCS						
PROCESO 1						
	a_0	a_1	a_2	a_3	Area	r^2
2 K min ⁻¹	0.00025	759	66	-0.10	55.41	0.998
5 K min ⁻¹	0.00061	775	70	-0.10	43.10	0.997
7.5 K min ⁻¹	0.00091	789	69	-0.04	59.73	0.998
10 K min ⁻¹	0.00124	791	69	-0.01	61.88	0.998
PROCESO 2						
	a_0	a_1	a_2	a_3	Area	r^2
2 K min ⁻¹	0.000115	820	85	-0.05	33.14	0.998
5 K min ⁻¹	0.000255	838	85	-0.03	40.85	0.997
7.5 K min ⁻¹	0.00035585	854	85	-0.08	28.81	0.998
10 K min ⁻¹	0.00045245	858	82	-2.345E-09	26.94	0.998
PROCESO 3						
	a_0	a_1	a_2	a_3	Area	r^2
2 K min ⁻¹	4.0833E-05	979	105	-0.6	11.45	0.998
5 K min ⁻¹	0.000098	999	110	-0.6	16.05	0.997
7.5 K min ⁻¹	0.00013869	1015	110	-0.6	11.46	0.998
10 K min ⁻¹	0.000177	1027	115	-0.55	11.18	0.998

Las diferentes curvas individuales correspondientes a los tres procesos que componen el proceso global de ceramificación del TTCS obtenidas por deconvolución son integradas y normalizadas con el objetivo de construir las curvas α -tiempo y α -T con rangos de α entre 0 y 1 (los parámetros de ajustes usados para cada uno de los procesos son listados en la tabla 5.7.). Como resultado de este tratamiento de datos se

obtiene un grupo de cuatro curvas α -T para cada uno de los procesos contribuyentes, que posteriormente son analizados como procesos simples independientes. La figura 5.16 muestra la energía de activación aparente para cada uno de los tres procesos, determinadas por el método cinético isoconvorsional de Friedman. Los valores obtenidos de las energías de activación se encuentran entre 200 y 230 KJ mol^{-1} . Los valores permanecen razonablemente constantes a lo largo del grado de conversión. Sin embargo, hay pequeñas desviaciones que se pueden atribuir a pequeños errores en proceso de deconvolución, lo cual produce resultados ligeramente diferentes para cada conjunto de curvas pudiendo ser debido también a pequeños errores experimentales. Como valores medios de energías de activación se tienen valores de 200 kJ mol^{-1} para el primer proceso, 220 kJ mol^{-1} para el segundo proceso and 228 kJ mol^{-1} para el tercer proceso. Estos valores coinciden con los valores obtenidos para el proceso global de ceramificación del TTCS.

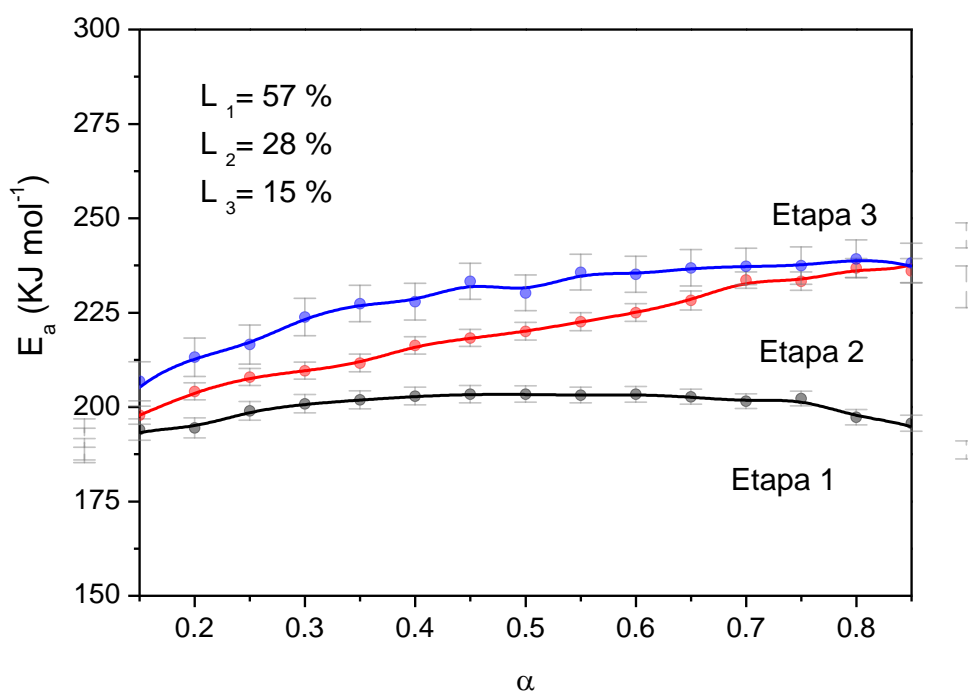


Figura 5.16. Energías de activación aparentes con respecto al grado de conversión estimadas para cada uno de los tres procesos contribuyentes de la ceramificación del TTCS determinado, calculadas mediante el Método Friedman isoconvorsional.

La figura 5.17 muestra el ajuste lineal resultado del método de análisis combinado (representación de la parte izquierda de la ecuación (3.13) versus $1/T$) obtenido para cada uno de los procesos contribuyentes del proceso general. Todos los datos experimentales se ajustan muy bien a una línea recta, de la cual se podrá determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial como la pendiente y la intercepción de la misma, respectivamente. Los valores resultantes, los coeficientes de correlación, las contribuciones de cada uno de los procesos, los valores de los parámetros de ajustes n y m son incluidos en la tabla 5.7. Las energías de activación obtenidas son valores muy cercanos a los anteriormente calculados mediante el Método de Friedman incluidos en la tabla 5.5 y la figura 5.16.

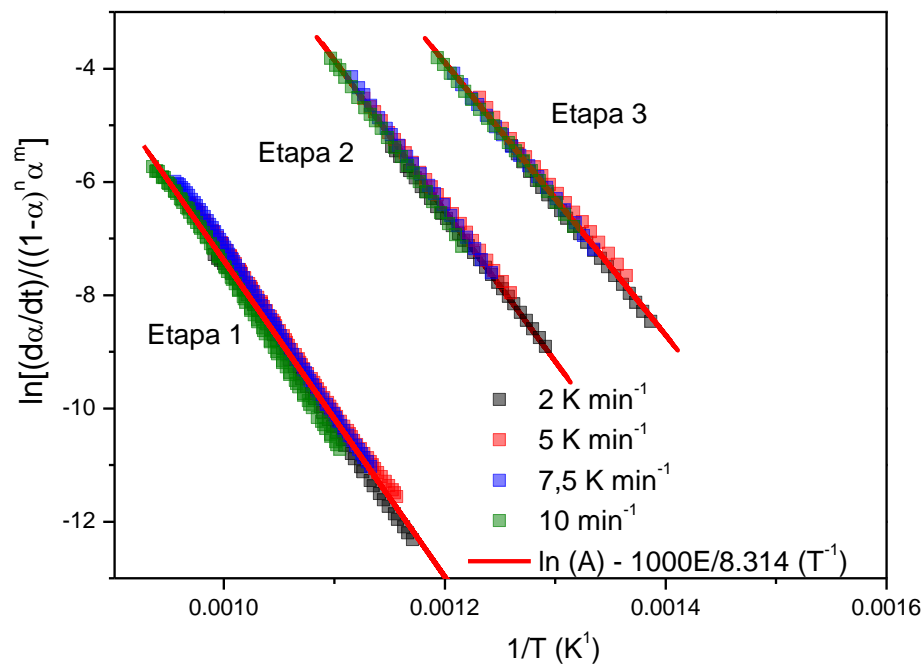


Figura 5.17. Resultado del ajuste lineal obtenido para cada una de las etapas constituyentes del proceso de descomposición del precursor TTCS, de acuerdo con el método de análisis combinado. Los parámetros de ajuste de regresión lineal se muestran en la tabla 5.7.

En la figura 5.18, las funciones de conversión $f(\alpha)$ calculadas por el método de análisis cinético combinado para cada uno de los procesos individuales son comparados con algunos de los modelos cinéticos teóricos más usuales. Como se observa en dicha figura, los tres procesos contribuyentes independientes pueden ser descritos por

modelos situados entre difusión y mecanismos de primer orden pero todos cuentan con una tendencia típica de un mecanismo de difusión. Ha sido propuesto, teórica y experimentalmente, que los perfiles registrados termogravimétricamente corresponden a mecanismos de difusión tendiendo hacia mecanismos F1 debido a que los materiales presentan tamaños de partículas inhomogéneos de igual manera a lo observado para el precursor y que se justifican por el tratamiento de molienda al que fueron sometidos siendo ésta poco energética.³⁷ La inhomogeneidad en el tamaño y forma de las partículas se observan en las micrografías tomadas por microscopía electrónica de barrido en distintos puntos del proceso de ceramificación, distintas temperaturas, en la figura 5.19. Por esto es razonable asumir que los mecanismos de difusión son los que controlan la descomposición del precursor. Tal mecanismo sólo es apropiado para la degradación térmica de una resina polimérica que se descompone manteniendo la forma pero dejando una estructura cerámica porosa,³⁸⁻⁴⁰ para estas cerámicas PDC ha sido recopilado en la bibliografía que las primeras etapas del proceso de ceramificación producen una alta porosidad en la cerámica obtenida³⁸⁻⁴⁰ pero que al aumentar la temperatura con un mayor calentamiento se produce un colapso en la porosidad debido al proceso de flujo viscoso en el interior de la estructura amorfa⁴¹. De este modo, los gases generados por las partículas cercanas a la superficie serían liberados rápidamente mientras que los que se generan en el interior de la muestra se liberarán más lentamente resultando una pérdida de masa en tendencia con el tiempo.

Tabla 5.7. Energías de activación, factores preexponenciales, coeficientes de correlación, así como valores n and m estimados para cada una de las etapas independientes que conforman el proceso de ceramificación del precursor polimérico TTCS.

	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
E_a (KJ/mol)	200 ± 1	221 ± 1	232 ± 1
A (s^{-1})	$(7.13 \pm 1.18) \times 10^{10}$	$(10.92 \pm 1.65) \times 10^{10}$	$(8.19 \pm 1.59) \times 10^8$
r	0.997	0.997	0.996
n	1.338	1.438	0.596
m	-0.0043	-0.116	-1.126
Contribution L (%)	57 ± 3	28 ± 3	15 ± 1

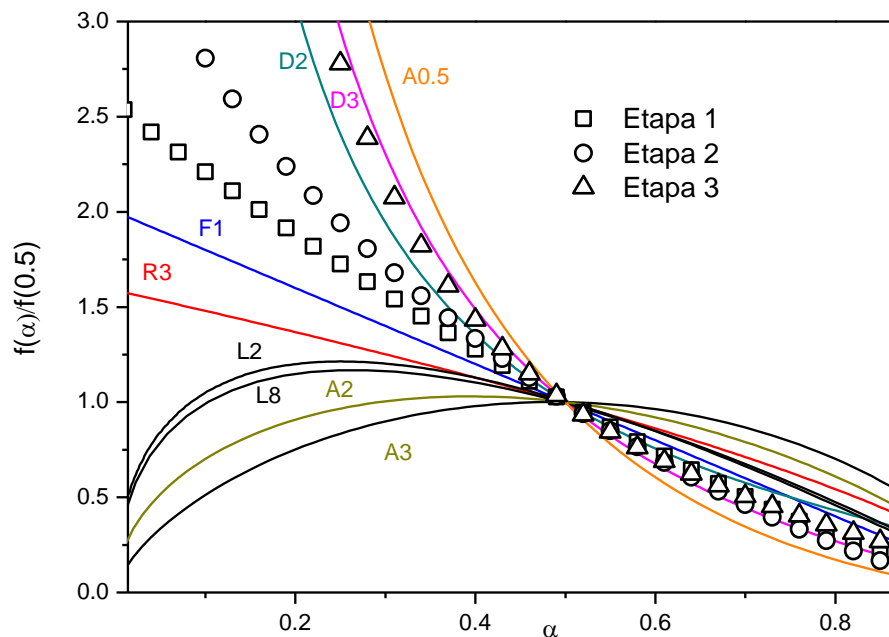


Figura 5.18. Comparación de las funciones $f(\alpha)$ normalizadas en $\alpha = 0,5$ correspondientes a una selección de modelos cinéticos ideales con los modelos cinéticos (símbolos) empíricos estimados para las etapas contribuyentes a la ceramificación del precursor TTCS. (\square) primer proceso, (\circ) segundo proceso y (\triangle) tercer proceso.

De todos modos, cualquier conjunto de parámetros cinéticos debe ser validado antes de que puedan ser considerados. Esto se consigue mediante la reconstrucción de las curvas experimentales utilizando los parámetros cinéticos calculados en el análisis. Aquí, un conjunto de curvas han sido simuladas asumiendo los parámetros cinéticos obtenidos mediante análisis cinético combinado y en las mismas condiciones de calentamiento que se han utilizado experimentalmente. Las simulaciones han sido realizadas usando el método de integración numérica de Runge-Kutta y el software MathCad; las ecuaciones que definen las condiciones de velocidad de calentamiento lineal, es decir, $\beta = dT/dt$. Como se muestra la figura 5.11, tanto las curvas (simuladas)

reconstruidas y los datos experimentales coinciden estrechamente, lo que demuestra la validez de los parámetros cinéticos obtenidos del análisis cinético.

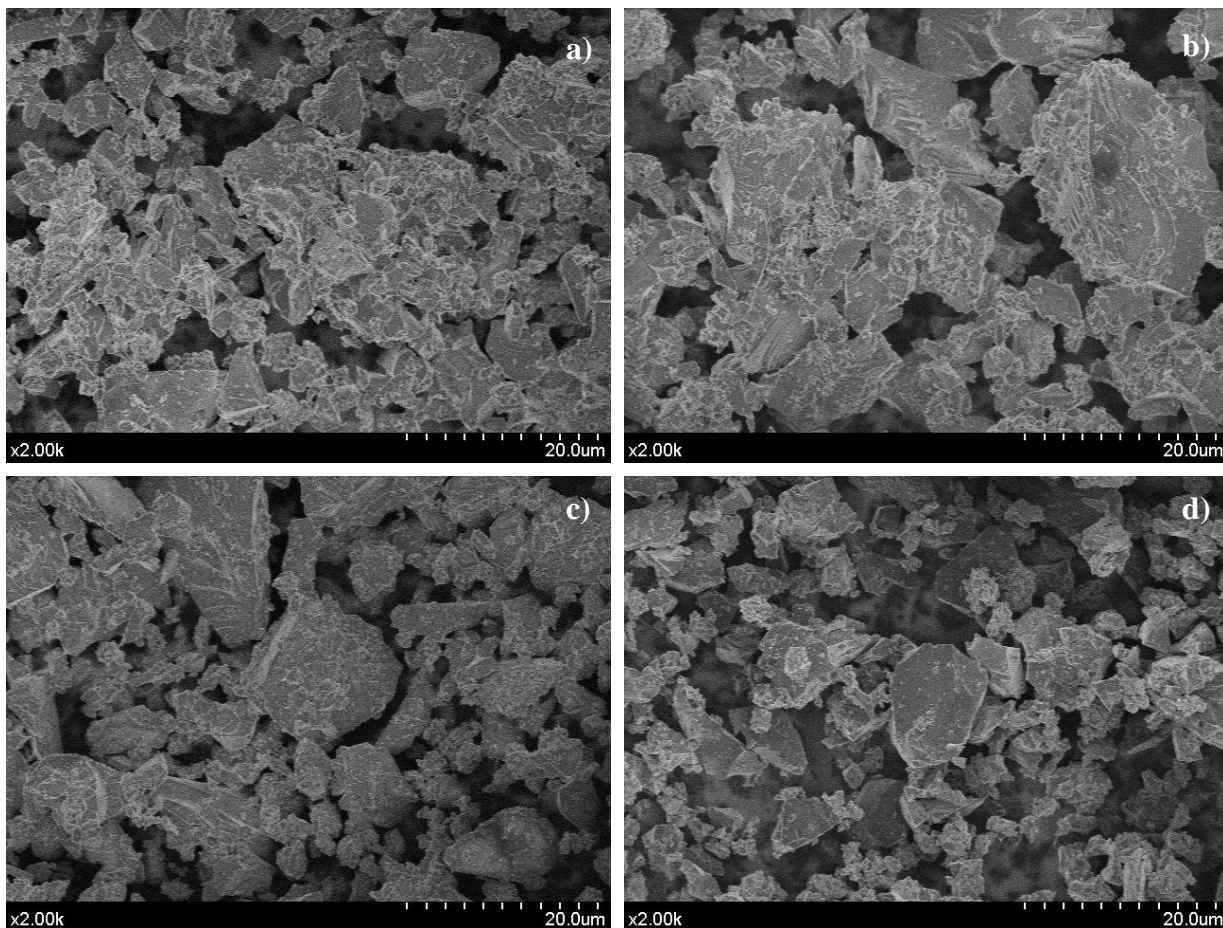


Figura 5.19. Micrografías SEM del polvo precerámico de TTCS ceramificados a distintas temperaturas de ceramificación a) polvo precerámico inicial, b) 550°C, c) 750°C y d) 1000°C a una magnificación de 2000 aumentos.

5.4. SIMULACIÓN DE CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTALES PARA LOS PROCESOS DE CERAMIFICACIÓN DE LOS PRECURSORES POLIMÉRICOS CERASET Y TTCS.

Para una mejor validación de los parámetros cinéticos obtenidos, se ha decidido no solo llevar a cabo la reconstrucción de las curvas experimentales usadas para realizar el estudio cinético, sino también llevar a cabo la verificación de su capacidad predictiva. Así, se han simulado las curvas que se obtendrían suponiendo los parámetros cinéticos listados en las tablas 5.4 y 5.7 y asumiendo una velocidad de calentamiento de 20 K min^{-1} . Posteriormente se han realizado los experimentos de tal modo que en la figura 5.20 se comparan las simulaciones con las curvas experimentales reales. Como se puede comprobar con claridad, las predicciones se ajustan perfectamente con las curvas experimentales, lo que confirma la validez de los parámetros cinéticos obtenidos para realizar predicciones acerca del comportamiento del proceso en condiciones distintas de las experimentales.

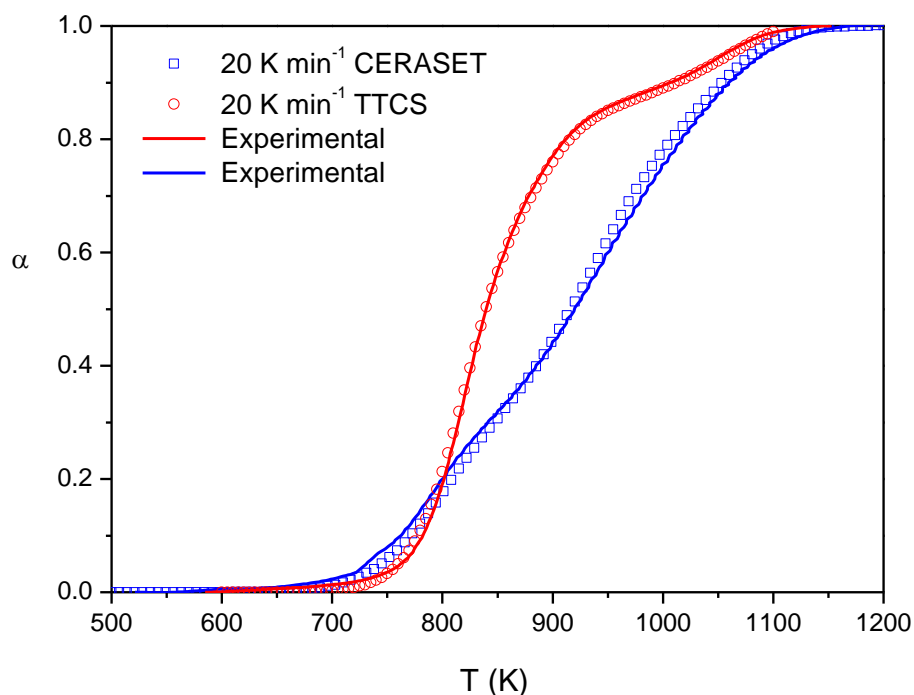


Figura 5.20. Curvas simuladas (símbolos) obtenidas durante el proceso de ceramificación de los precursores TTCS y CERASET asumiendo los parámetros cinéticos calculados mediante el método de análisis cinético combinado. Curvas

experimentales (líneas continuas) obtenidas durante el proceso de ceramificación de los precursores TTCS y CERASET para condiciones de programa de calentamiento diferentes.

5.5. SIMULACIÓN DE CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTALES PARA EL PROCESO DE CERAMIFICACIÓN DE UNA MEZCLA DE 50% CERASET Y 50% TTCS.

En este apartado se añade un nuevo nivel de complejidad a la hora de testear la capacidad predictiva de los parámetros cinéticos obtenidos. Así, considerando una mezcla compuesta por el 50 % en peso de cada uno de los dos precursores poliméricos, CERASET y TTCS, y asumiendo que los procesos de descomposición de los precursores poliméricos son independientes, se ha simulado una curva bajo un programa de calentamiento lineal de 10 K min^{-1} . De igual modo que en apartado anterior, posteriormente se ha realizado una mezcla al 50% en peso de ambos precursores y se ha registrado su descomposición mediante termogravimetría. El resultado se muestra en la figura 5.21 donde se aprecia que la predicción conseguida es muy precisa.

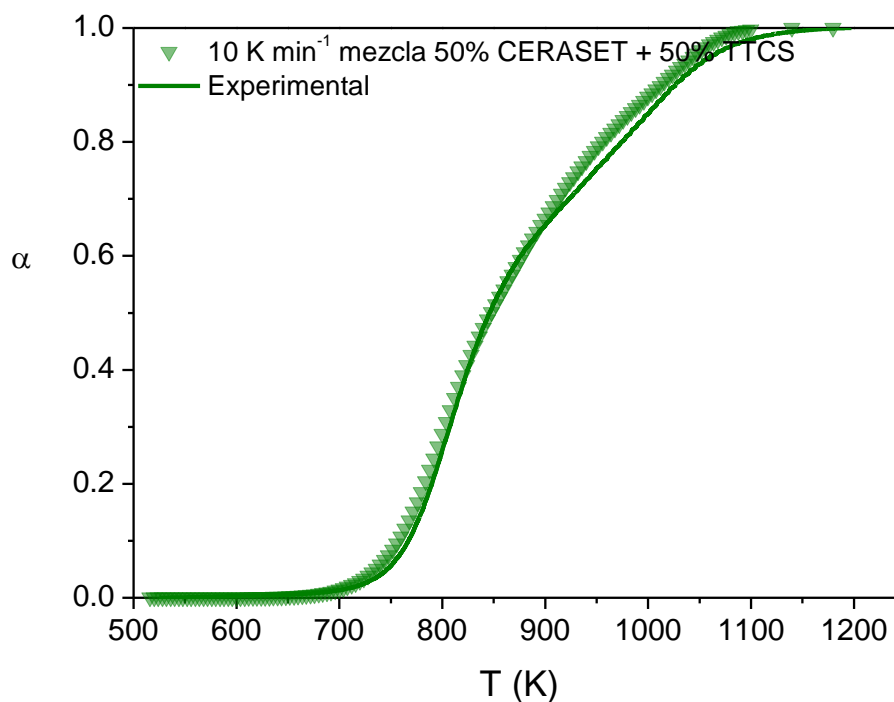


Figura 5.21. Curva simulada (símbolos) obtenidas durante el proceso de ceramificación de una mezcla al 50% de los precursores TTCS y CERASET asumiendo los parámetros cinéticos calculados mediante el método de análisis cinético combinado. Curva experimental (líneas continuas) obtenidas durante el proceso de ceramificación

de los precursores TTCS y CERASET para condiciones de programa de calentamiento diferentes.

5.6. CONCLUSIONES.

Se ha estudiado, mediante experimentos realizados en un equipo TGA-MS, la cinética de ceramificación de dos precursores poliméricos, CERASET y TTCS. A pesar de que estos precursores poliméricos se caracterizan por un proceso de descomposición muy complejo compuesto de cuatro y tres etapas respectivamente, se ha demostrado que un estudio cinético cuidadoso, basado en la deconvolución de la curva diferencial utilizando la función de Fraser-Suzuki como función de ajuste, seguido del análisis de los procesos individuales mediante el método análisis cinético combinado, es adecuado para determinar los parámetros cinéticos que describen el proceso. Los resultados obtenidos han sido sometidos a una validación rigurosa de tal modo que se ha comprobado que no solo sirven para reconstruir perfectamente las curvas experimentales usadas en el análisis, sino que también se han mostrado adecuados para predecir de forma precisa curvas registradas en condiciones diferentes de las usadas para el estudio e incluso de mezclas de ambos precursores.

Finalmente, el seguimiento de los gases desprendidos durante la descomposición del precursor polimérico se ha mostrado como una herramienta útil para determinar el número de etapas que comprenden estos procesos tan complejos. De este modo, siguiendo los perfiles de intensidad frente a la temperatura de diversos valores de m/z se pueden identificar el número de etapas constituyentes así como su naturaleza.

5.7. REFERENCIAS

1. Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Klonezyski, A., Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications - a Review. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 425-444.
2. Manoj Kumar, B. V.; Kim, Y.-W., Processing of Polysiloxane-Derived Porous Ceramics: A Review. *Science and Technology of Advanced Materials* **2010**, *11*, 044303.
3. Joachim Bill, F. h. W., Fritz Aldinger, *Precursor-Derived Ceramics: Synthesis, Structures and High Temperature Mechanical Properties.*, 1999; Vol. 1, p 298.
4. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D., Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
5. Wang, K.; Ma, B.; Li, X.; Wang, Y.; An, L.; Riedel, R., Effect of Pyrolysis Temperature on the Structure and Conduction of Polymer-Derived Sic. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97*, 2135-2138.
6. Duan, L.; Ma, Q., Effect of Pyrolysis Temperature on the Pore Structure Evolution of Polysiloxane-Derived Ceramics. *Ceramics International* **2012**, *38*, 2667-2671.
7. Sorarù, G. D.; Pena-Alonso, R.; Kleebe, H.-J., The Effect of Annealing at 1400°C on the Structural Evolution of Porous C-Rich Silicon (Boron)Oxycarbide Glass. *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, *32*, 1751-1757.
8. Tavakoli, A. H.; Gerstel, P.; Golczewski, J. A.; Bill, J., Kinetic Effect of Boron on the Thermal Stability of Si-(B)-C-N Polymer-Derived Ceramics. *Acta Materialia* **2010**, *58*, 6002-6011.
9. Kaspar, J.; Graczyk-Zajac, M.; Riedel, R., Lithium Insertion into Carbon-Rich Sioc Ceramics: Influence of Pyrolysis Temperature on Electrochemical Properties. *Journal of Power Sources* **2013**, *244*, 450-455.
10. Wang, Y.; Ding, J.; Feng, W.; An, L., Effect of Pyrolysis Temperature on the Piezoresistivity of Polymer-Derived Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94*, 359-362.
11. Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Real, C.; Subrt, J.; Bohacek, J., The Use of Constant Rate Thermal Analysis (Crta) for Controlling the Texture of Hematite Obtained from the Thermal Decomposition of Goethite. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1839-1845.

12. Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Subrt, J.; Real, C., Synthesis of Acicular Hematite Catalysts with Tailored Porosity. *Catalysis Letters* **1999**, *60*, 151-156.
13. Alcalá, M. D.; Criado, J. M.; Gotor, F. J.; Real, C., B-Sialon Obtained from Carbothermal Reduction of Kaolinite Employing Sample Controlled Reaction Temperature (Scrt). *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 1933-1938.
14. Pérez-Maqueda, L. A.; Diáñez, M. J.; Gotor, F. J.; Sayagués, M. J.; Real, C.; Criado, J. M., Synthesis of Needle-Like Batio₃ particles from the Thermal Decomposition of a Citrate Precursor under Sample Controlled Reaction Temperature Conditions. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2234-2241.
15. Gotor, F. J.; Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M., Synthesis of Batio₃ by Applying the Sample Controlled Reaction Temperature (Scrt) Method to the Thermal Decomposition of Barium Titanyl Oxalate. *Journal of European Ceramic Society* **2003**, *23*, 9.
16. Bernard, S. F., K.; Cornu, D.; Miele, P.; Laurent, P., Kinetic Modeling of the Polymer-Derived Ceramics Route: Investigation of the Thermal Decomposition Kinetics of Poly[B-(Methylamino)Borazine] Precursors into Boron Nitride. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 9048-9060.
17. Soraru, G. D. P., L.; Latournerie, J.; Rishi, R., Pyrolysis Kinetics for the Conversion of a Polymer into an Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 2181-2187.
18. Wang, X.; Wu, J.; Li, Y.; Zhou, C.; Xu, C., Pyrolysis Kinetics and Pathway of Polysiloxane Conversion to an Amorphous Sioc Ceramic. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2013**, *115*, 55-62.
19. Almond, M. J.; Becerra, R.; Bowes, S. J.; Cannady, J. P.; Ogden, J. S.; Walsh, R., A Mechanistic Study of Cyclic Siloxane Pyrolyses at Low Pressures. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2008**, *10*, 6856-61.
20. Almond, M. J.; Becerra, R.; Bowes, S. J.; Cannady, J. P.; Ogden, J. S.; Young, N. A.; Walsh, R., A Mechanistic Study of the Low Pressure Pyrolysis of Linear Siloxanes. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2009**, *11*, 9259-67.
21. Perejon, A.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Criado, J. M.; Perez-Maqueda, L. A., Kinetic Analysis of Complex Solid-State Reactions. A New Deconvolution Procedure. *The journal of physical chemistry. B* **2011**, *115*, 1780-91.

22. Bahloul-Hourlier, D.; Pereira, M.; Gérardin, C., Pyrolysis Chemistry of Polysilazane Precursors to Silicon Carbonitride. Part 1: Thermal Degradation of the Polymers. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 109-116.
23. Bahloul, D.; Pereira, M.; Goursat, P.; Choong, N. S.; Yive, K.; Corriu, R. J. P., Preparation of Silicon Carbonitrides from an Organosilicon Polymer .1. Thermal- Decomposition of the Cross-Linked Polysilazane. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 1156-1162.
24. Gérardin, C.; Taulelle, F.; Bahloul-Hourlier, D., Pyrolysis Chemistry of Polysilazane Precursors to Silicon Carbonitride. Part 2: Solid State Nmr of the Pyrolytic Residues. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 117-126.
25. Li, Y.-L.; Kroke, E.; Riedel, R.; Fasel, C.; Gervais, C.; Babonneau, F., Thermal Cross-Linking and Pyrolytic Conversion of Poly(Ureamethylvinyl)Silazanes to Silicon-Based Ceramics. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 820-832.
26. Bahloul-Hourlier, D.; Latournerie, J.; Dempsey, P., Reaction Pathways During the Thermal Conversion of Polysiloxane Precursors into Oxycarbide Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 979-985.
27. Pantano, C.; Singh, A.; Zhang, H., Silicon Oxycarbide Glasses.Pdf>. *J Sol-Gel Sci Technol* **1999**, *14*, 7-25.
28. Soraru, G. D.; D'Andrea, G.; Campostrini, R.; Babonneau, F.; Mariotto, G., Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds. *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78*, 379-387.
29. Liu, Q.; Shi, W.; Babonneau, F.; Interrante, V., Synthesis of Polycarbosilane/Siloxane Hybrid Polymers and Their Pyrolytic Conversion to Silicon Oxycarbide Ceramics. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2434-2441.
30. GUALANDRIS, V.; Hourlier-Bahloul, D.; Babonneau, F., Structural Investigation of the First Stages of Pyrolysis of Si-C-O Pre ceramic Polymers Containing Si-H Bonds. *J. Sol-gel Sci. Technol.* **1998**, *14*, 39-48.
31. Campostrini, R.; G'Andrea, G.; Carturan, G.; Ceccato, R.; Soraru, G. D., Pyrolysis Study of Methyl-Substituted Si - H Containing Gels as Precursors for Oxycarbide Glasses, by Combined Thermogravimetry, Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Analysis. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, *6*, 585-594.

32. Su, D.; Li, Y.-L.; An, H.-J.; Liu, X.; Hou, F.; Li, J.-Y.; Fu, X., Pyrolytic Transformation of Liquid Precursors to Shaped Bulk Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 1503-1511.
33. Belot, V. C., R.J.P.; Leclerq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A., Thermal Reactions Occurring During Pyrolysis of Crosslinked Polysiloxane Gels, Precursors to Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *147-148*, 52-55.
34. Belot, V. C., R.J.P.; Leclerq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A., Thermal Redistribution Reactions in Crosslinked Polysiloxanes. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 613-623.
35. Mutin, P. H., Role of Redistribution Reactions in the Polymer Route to Silicon–Carbon–Oxygen Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 1185-1189.
36. Colombo P., R. R., Sorarú G. D., Kleebe H. J., *Polymer Derived Ceramics from Nanostructure to Applications*; DEStech Publications, Inc.: Lancaster, Pennsylvania 17602 U.S.A., 2010; Vol. 1, p 490.
37. Koga, N.; Criado, J. M., Kinetic Analyses of Solid-State Reactions with a Particle-Size Distribution. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81*, 2901-2909.
38. Wilhelm, M.; Soltmann, C.; Koch, D.; Grathwohl, G., Ceramers—Functional Materials for Adsorption Techniques. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 271-276.
39. Schmidt, H.; Koch, D.; Grathwohl, G.; Colombo, P., Micro/ Macroporous Ceramics from Pre ceramic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2252-2255.
40. Konegger, T.; Williams, L. F.; Bordia, R. K., Planar, Polysilazane-Derived Porous Ceramic Supports for Membrane and Catalysis Applications. *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society* **2015**, *98*, 3047-3053.
41. Sánchez-Jiménez, P. E.; Downs, J. A.; Raj, R., Transient Viscous Flow During the Evolution of a Ceramic (Silicon Carbonitride) from a Polymer (Polysilazane). *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 2567-2570.

CAPÍTULO 6:
CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y FISICOQUÍMICA

6.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS CERÁMICAS EN PELLETS O PASTILLAS

El primer objetivo abordado en este capítulo consistió en establecer las condiciones idóneas de procesado para obtener pastillas de composiciones SiCN y SiCO a partir de los dos precursores poliméricos ya descritos en capítulos anteriores con el objeto de realizar una caracterización microestructural y funcional. Se ha utilizado el sistema de prensado en caliente (Hotpressing) utilizando un equipo diseñado y construido expresamente para esta tesis y descrito en el *Capítulo 3 Materiales y métodos*. Tras una serie de ensayos se determinaron las condiciones de presión y temperatura que era necesario aplicar durante la compactación de los precursores para obtener las pastillas cerámicas con mayor densidad tras la posterior etapa de ceramificación. Las condiciones óptimas de presión y temperatura resultaron distintas para cada uno de los dos precursores y se resumen en la siguiente tabla (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Condiciones de prensado en caliente de cada uno de los materiales cerámicos estudiados, presión y temperatura.

<i>Sistema cerámico</i>	<i>Condiciones de hot-pressing</i>	<i>Densidad relativa (%) tras ceramificación</i>
<i>SiCO (TTCS)</i>	<i>50.93 MPa, 600 °C, 60 min</i>	<i>87-89 %</i>
<i>SiCN (CERASET)</i>	<i>57.30 MPa, 400 °C, 60 min</i>	<i>85-88 %</i>

Una vez obtenidas las pastillas de los precursores cerámicos curados mediante prensado en caliente, se procede con el proceso de ceramificación mediante la transformación térmica a 1000 °C en un horno estanco y en atmósfera inerte para evitar la oxidación. Posteriormente, se lleva a cabo un tratamiento térmico a temperaturas de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C, manteniendo dicha temperatura durante una hora para obtener las distintas composiciones que serán caracterizadas en este capítulo.

6.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y FÍSICOQUÍMICA DE LOS PELLETS CERÁMICOS SiCN Y SiCO.

6.2.1. Análisis químico composicional

El análisis elemental químico de las muestras ceramificadas se ha realizado en los analizadores LECO C-200 Carbon Analyzer y LECO TC-600 Oxygen-Nitrogen Determinator descritos en el *Capítulo 3 Materiales y métodos*. Las composiciones químicas de los dos tipos de materiales se encuentran resumidas en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Análisis elemental químico de cada uno de los materiales cerámicos estudiados (%^{p/p}).

<i>Sistema cerámico</i>	<i>Si</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>N</i>
<i>SiCO (TTCS)</i>	43	34.5	22.5	0
<i>SiCN (CERASET)</i>	55.1	19.3	1.6	24

En los resultados obtenidos en el análisis elemental se observa como las muestras cerámicas de tipo SiCO obtenidas mediante el precursor polimérico TTCS tiene un contenido en carbono más alto que las muestras de tipo SiCN obtenidas mediante el precursor polimérico CERASET, mientras que las muestras de tipo SiCN tienen una cantidad mayor de silicio que las muestras de tipo SiCO. El contenido en carbono en las muestras tiene una gran influencia en las propiedades funcionales, tales como comportamiento eléctrico, y mecánicas.¹⁻³ Por otro lado, el contenido en nitrógeno otorga a este tipo de cerámicas una mayor resistencia a la cristalización cuando éstas están expuestas a ambientes extremos.⁴

6.2.2. Difracción de rayos X

✓ *Cerámicas tipo SiCN*

En la figura 6.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X de las cerámicas de tipo SiCN preparadas a distintas temperaturas. Se puede observar como las cerámicas se mantienen predominantemente amorfas a los rayos-X hasta una temperatura de 1400 °C, aunque para 1400 °C se empieza a observar la presencia de algunos pequeños picos de difracción correspondientes a una incipiente segregación de fases cristalinas. Así, se aprecian reflexiones poco intensas correspondientes a carburo de silicio hexagonal, en las posiciones $2\theta = 35.7^\circ, 41.6^\circ, 60^\circ$ y 72° así como reflexiones intensas de Si_3N_4 hexagonal con picos principales en las posiciones $2\theta = 13.2^\circ, 20.6^\circ, 23^\circ, 31.6^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 42^\circ, 66^\circ$ y 73° . También se distinguen mínimas cantidades de óxido de silicio con picos principales en las posiciones $2\theta = 22^\circ, 28.4^\circ, 31.5^\circ$ y 36° debido a una posible pequeña oxidación superficial del material durante el tratamiento térmico. Las elevadas temperaturas necesarias para la cristalización de este tipo de sistemas cerámicos confirman la alta estabilidad de la fase amorfa y su elevada resistencia a la cristalización.⁵⁻⁹ Por otras técnicas de caracterización se conoce la presencia de carbono en la microestructura de las muestras cerámicas, esta presencia de carbono no aparece reflejada en la caracterización mediante difracción de rayos X debido al carácter desordenado del mismo que no presenta reflexiones definidas en los diagramas, sino a una banda ancha en el diagrama de difracción.¹⁰⁻¹³

El SiC y el Si_3N_4 aparecen como consecuencia de la segregación de fases que se produce a causa de los cambios nanoestructurales en la cerámica inducidos por las temperaturas a las que son sometidas. Así, los nanodominios de las distintas composiciones crecen y se reorganizan formando cristales de SiC y Si_3N_4 , cuyo crecimiento se ve afectado por un aumento de la temperatura final de ceramificación.¹⁴

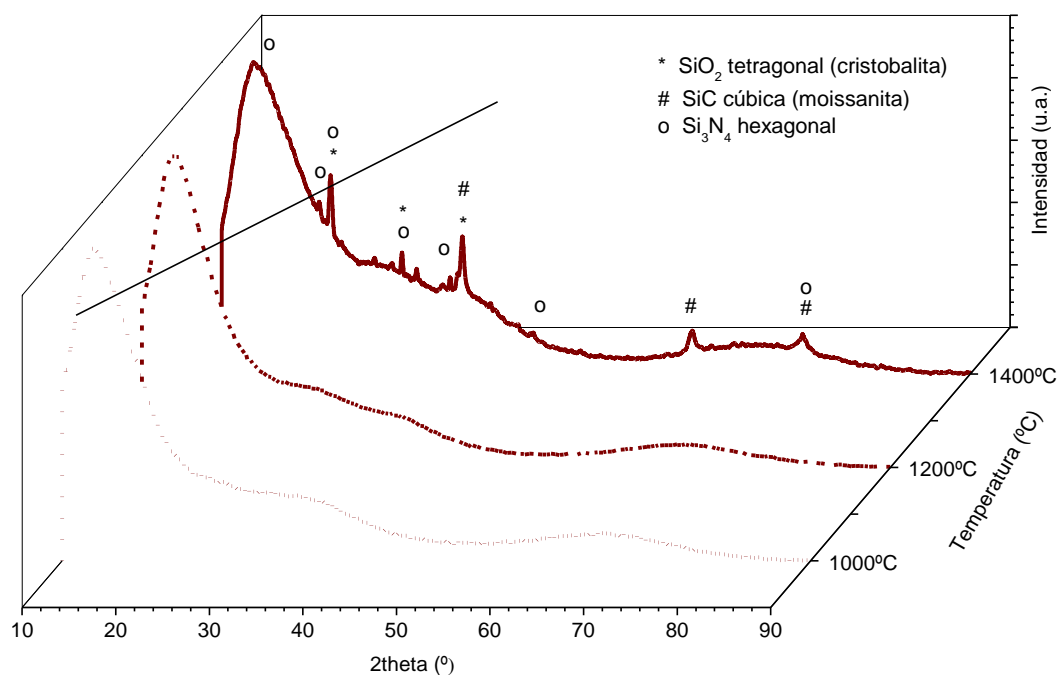


Figura 6.1. Difractogramas obtenidos para las pastillas obtenidas a partir del precursor polimérico CERASET, y posteriormente tratadas a distintas temperaturas (1000 °C, 1200 °C y 1400 °C).

✓ Cerámicas tipo SiCO

En la figura 6.2 se muestra la caracterización mediante difracción de rayos X de las muestras de tipo SiCO y con ello la evolución de la cristalinidad de las muestras con la temperatura. Se observa como el material se mantiene predominantemente amorfo en todo el rango de temperaturas estudiadas. Sin embargo, al igual que sucede con la muestra de SiCN descrita en el apartado anterior, a 1400 °C comienzan a aparecer algunas reflexiones en el diagrama de difracción. En este caso, estas reflexiones corresponden a carburo de silicio, SiC, cúbico de tipo moissanita con picos de difracción a $2\theta = 35.6^\circ$, 60° y 71.8° . Este SiC se forma no solo por segregación de fases como consecuencia del calentamiento, sino también debido a la reacción de reducción carbotérmica que se produce entre los nanodominios de SiO₂ con el carbón libre.¹⁶⁻¹⁷ Estas cerámicas tienen un alto contenido en carbono que al igual que en el caso del

SiCN, no presenta ninguna reflexión en los diagramas de difracción de rayos X debido a su carácter desordenado, encontrándose como carbono turbostrático.¹¹⁻¹³

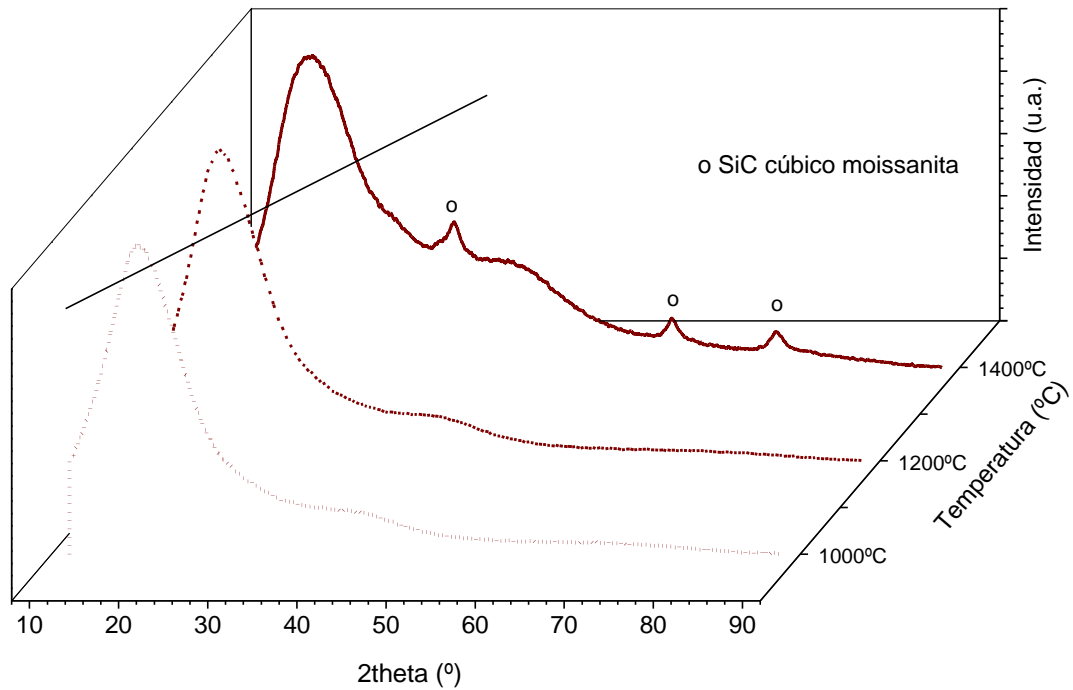


Figura 6.2. Difractogramas obtenidos para las pastillas obtenidas a partir del precursor polimérico TTCS, y posteriormente tratadas a distintas temperaturas (1000 °C, 1200 °C y 1400 °C).

6.2.3. Espectroscopía Raman

✓ Cerámicas tipo SiCN

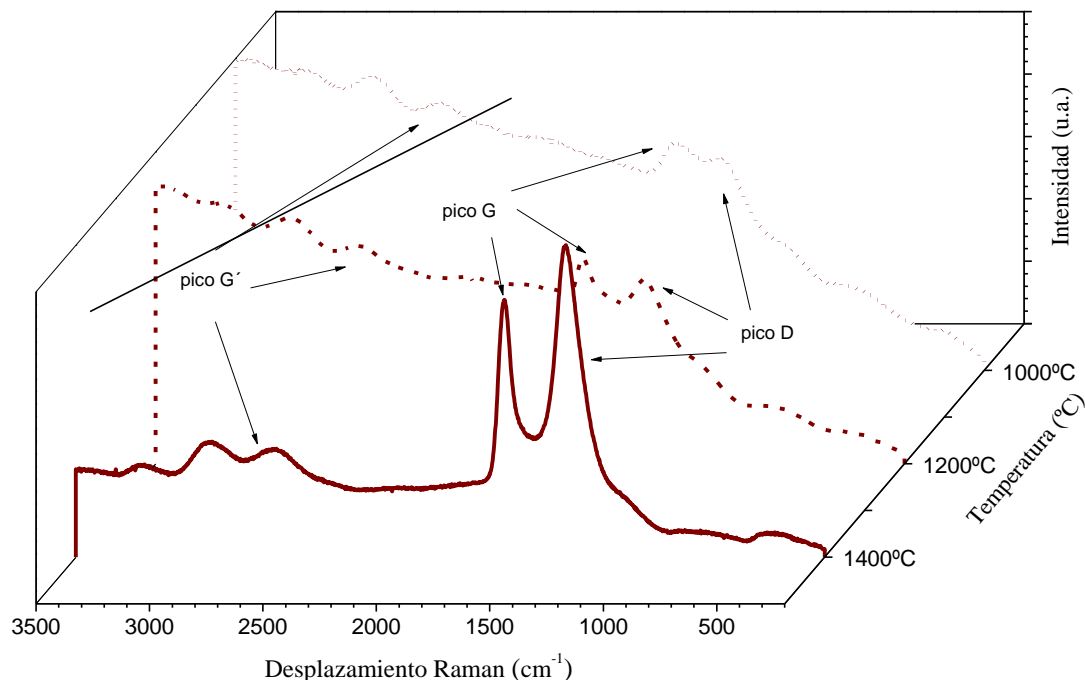


Figura 6.3. Espectros Raman correspondientes a cerámicas de composición SiCN preparadas por descomposición térmica del precursor CERASET y posteriormente tratadas a temperaturas de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C.

En la figura 6.3 se muestran los espectros Raman registrados para cerámicas de composición SiCN obtenidas a partir del precursor CERASET. Se puede observar como las bandas G y D (1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1}) características del carbono se van definiendo progresivamente con el incremento de temperatura, quedando como dos bandas muy intensas a una temperatura de ceramificación de 1400 °C. La formación de dichas bandas se relaciona con la segregación del carbono libre presente en la microestructura cerámica y su correspondiente al ordenamiento del carbono libre presente en la microestructura. Así, de zonas carbonosas predominantemente amorfas o con carbono turbostrático se evoluciona hasta zonas nanocristalinas que, aunque no tengan tamaños de cristalito suficientemente grandes para dar reflexiones en los diagramas de difracción de rayos X, si muestran ordenamiento a corto alcance en los espectros Raman. Adicionalmente, a 1200 °C y 1400 °C, empieza a observarse la doble banda G' (2700

cm^{-1} aproximadamente) que indica la grafitización del carbono libre presente en la microestructura de las cerámicas estudiadas.

En general las zonas de carbono libre están compuestas de enlaces mixtos con hibridaciones sp^3 y sp^2).^{14, 18-23} Mediante la espectroscopía Raman, es posible calcular el ratio de intensidades de ambos picos (D y G) que dan una medida del tamaño de clusters de carbono mediante la aplicación de la ecuación de Ferrari y Robertson^{18, 24} descrita en el Capítulo 3 *Materiales y métodos*. Los tamaños de los clusters de carbono se muestran en la tabla 6.3. Como se observa, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico al que ha sido sometida cada una de las muestras cerámicas aumenta ligeramente el tamaño de clusters o dominios de carbono presente en las cerámicas. En todo caso, el crecimiento de los clusters de carbono queda limitada por la estructura de nanodominios presente en la cerámica,²⁵ que limita la difusión y crecimiento de los clusters de carbono e inhibe la formación de cristales mayores que darían reflexiones en el diagrama de difracción de rayos X..

Tabla 6.3. *Tamaño de clusters de carbono calculados mediante la ecuación de Ferrari y Robertson^{18, 24}.*

T^a ceramificación	I_D/I_G	L_a (nm)
1000 °C	0.878	1.263
1200 °C	0.924	1.296
1400 °C	1.172	1.459

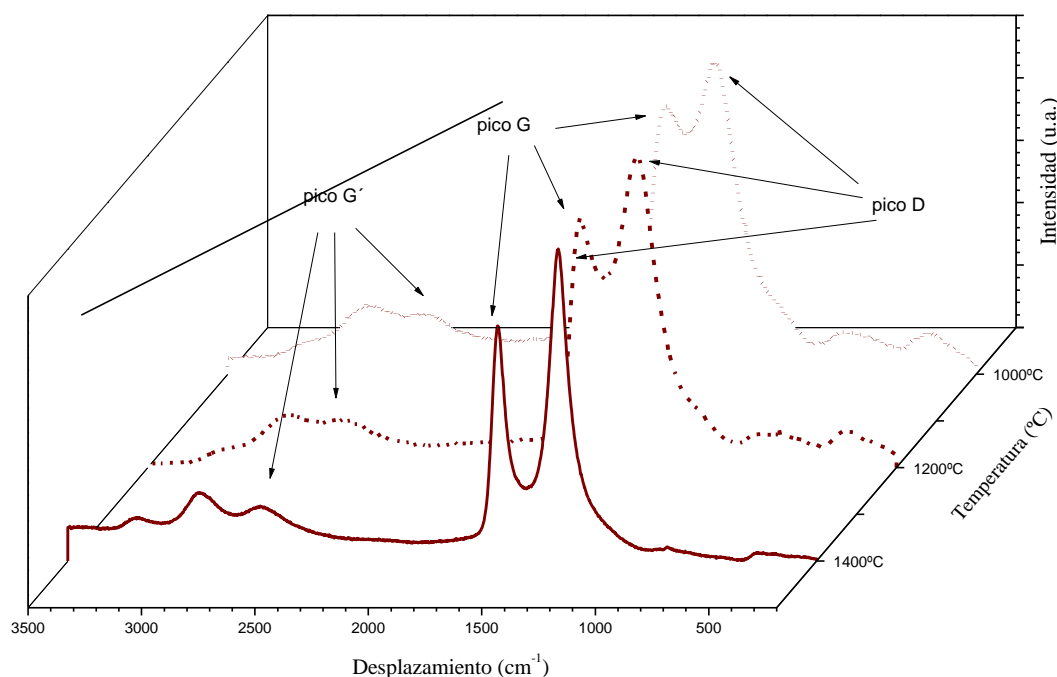
✓ *Cerámicas tipo SiCO*

Figura 6.4. Resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman para las pastillas obtenidas a partir del precursor polimérico TTCS ceramificadas y con tratamiento térmico posterior a temperaturas de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C.

En la figura 6.4 se muestran los espectros Raman obtenidos para las pastillas de SiCO, preparadas mediante el proceso de ceramificación del precursor polimérico TTCS, tratadas a temperaturas isoterma de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C durante una hora. Se puede observar que, a semejanza de lo observado para la composición de SiCN, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico al que es sometido cada una de las muestras aumenta la relación de los picos G y D (1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1}), y las bandas se van definiendo de forma más clara debido al reordenamiento de los dominios de carbón libre en estructuras nanocristalinas. Las bandas son mucho más intensas que en el caso del precursor SiCN, lo que se puede atribuir al mayor contenido de carbono en las microestructuras de estas muestras cerámicas (Tabla 6.2) que facilitaría la adopción de estructuras más organizadas. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de aplicar la ecuación de Ferrari a los espectros de la Figura 6.4, el tamaño de los clusters (Tabla 6.4) no es significativamente mayor que en el caso de la composición

SiCN, lo cual es explicable por el confinamiento en la estructura de nanodominios.²² De modo que la mayor cantidad de carbono en esta composición se traduce en un mayor número de clusters, pero no en un incremento de su tamaño.

Tabla 6.4. *Tamaño de clusters de carbono calculados mediante la ecuación de Ferrari y Robertson^{18, 24}.*

T^a ceramificación	I_D/I_G	L_a (nm)
1000 °C	1.163	1.454
1200 °C	1.260	1.514
1400 °C	1.345	1.564

6.2.4. Microscopía óptica

Se ha realizado la caracterización microestructural de las muestras cerámicas de tipo SiCN y SiCO tomando micrografías de la superficie de pastillas pulidas a espejo, usando magnificaciones de 100X y 500X. En la figura 6.5.a, 6.5.b y 6.5.c, se muestran las micrografías correspondientes a una magnificación de 100 aumentos para las tres cerámicas de tipo SiCN y en la figura 6.6.a, 6.6.b y 6.6.c se muestran las micrografías correspondientes a las tres cerámicas de tipo SiCO, obtenidas todas estas muestras cerámicas mediante tratamiento térmico a las temperaturas de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C durante una hora.

En ambos casos se observa claramente que las muestras cerámicas presentan una microestructura con dos fases bien diferenciadas, con una aparente segregación de componentes. Para la identificación de las distintas fases se recurrirá a análisis químico mediante EDX, descrito en un apartado posterior. En cualquier caso, podría asumirse que las zonas más oscuras podrían deberse a zonas enriquecidas en carbono respecto de la matriz cerámica amorfa. En el caso de la composición SiCO (Figuras 6.6.a, 6.6.b y 6.6.c), la proporción entre ambas fases se mantiene invariante con la temperatura a la que se prepara la muestra, observándose ya que el contenido rico en carbono ya es bastante apreciable en las cerámicas obtenidas a 1000 °C. Las diferencias en las tres muestras cerámicas de tipo SiCO preparadas a distintas temperaturas son mínimas bajo observación por mediante microscopía óptica. En cambio, en las cerámicas de tipo SiCN se aprecia una acusada tendencia a la segregación con la temperatura.²³ Al tratar las cerámicas de tipo SiCN a temperaturas mayores se produce una separación cada vez más evidente hasta que, en la pastilla sometida a una temperatura de ceramificación de 1400 °C, esta fase carbonosa se convierte en la fase aparentemente predominante de la microestructura. Teniendo en cuenta que esto no se observa en la composición SiCO, que además tiene una mayor proporción de carbón libre, esta aparente formación de amplias zonas carbonosas solo podría justificarse como una segregación hacia la superficie del carbón libre.

Es interesante el hecho de que, a pesar de haber un importante componente de carbono libre segregado con respecto de la fase cerámica, éste no proporciona una reflexión intensa en difracción de rayos-X (Figura 6.1 y 6.2). Esto puede deberse a que el carbono no llegue a cristalizar completamente, quedando como un carbón

turbostrático desordenado o nanocristalino, ¹¹⁻¹³ como se explica con anterioridad y tal y como el carbono que se forma por pirolisis de productos naturales ²⁶⁻²⁹.

✓ *Cerámicas tipo SiCN*

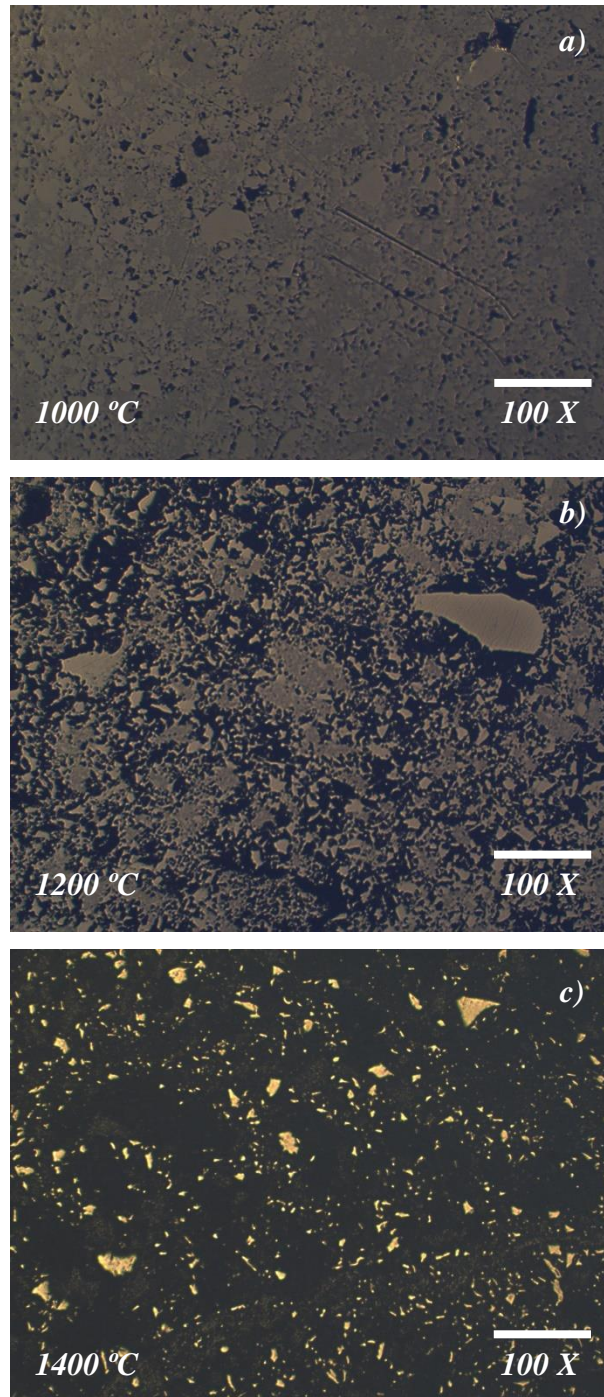


Figura 6.5. Micrografías ópticas de las pastillas cerámicas preparadas a partir del precursor CERASET (SiCN) y posteriormente tratadas a temperaturas de **a)** 1000 °C, **b)** 1200 °C y **c)** 1400 °C. La magnificación de las imágenes es de 100 aumentos.

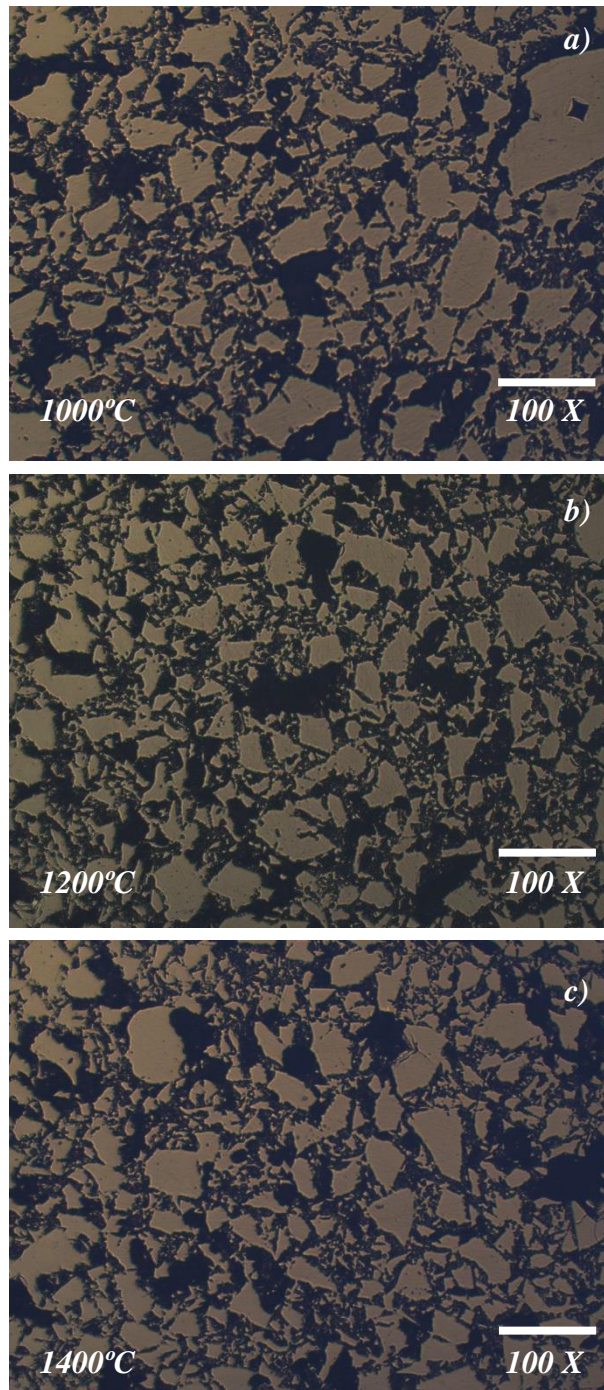
✓ *Cerámicas tipo SiCO*

Figura 6.6. Micrografías ópticas de las pastillas cerámicas preparadas a partir del precursor TTCS (SiCO) y posteriormente tratadas a temperaturas de **a)** 1000 °C, **b)** 1200 °C y **c)** 1400 °C. La magnificación de las imágenes es de 100 aumentos.

6.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

✓ *Cerámicas tipo SiCN*

Con esta técnica de caracterización se han observado las pastillas cerámicas obtenidas a partir del precursor polimérico CERASET tras su ceramificación y posterior tratamiento a distintas temperaturas (1000 °C, 1200 °C y 1400 °C). Las micrografías SEM se han obtenido de las muestras cerámicas previamente sometidas a un pulido a “espejo”. El resultado es similar a lo observado en las imágenes obtenidas con el microscopio óptico. Las micrografías SEM del material (figura 6.7) preparado a 1000 °C muestran una microestructura razonablemente homogénea, lo que se confirma en el análisis químico mediante EDX incluido en la figura 6.8. Todos los elementos químicos que constituyen la cerámica, Si, C y N aparecen homogéneamente distribuidos por toda la superficie, sin zonas enriquecidas en ninguno de ellos. Algunas grietas y poros indican que no es totalmente denso, lo cual se corresponde con la densidad relativa, determinada mediante el método de Arquímedes, de 2.1 g/cm³, similar a los valores máximos encontrados en la bibliografía.³⁰ La porosidad residual del material se debe a la pérdida de masa que ocurre durante la descomposición térmica del precursor, de alrededor de un 15 %, así como al incremento de densidad asociado a la conversión polímero-cerámica.³¹ En cambio, las Figuras 6.9 y 6.10, que muestran los EDX de las pastillas preparadas a 1200 °C y 1400 °C, ilustran claramente la progresiva segregación de las fases correspondientes al carbón libre y a los incipientes cristales cerámicos.²² En estas muestras las zonas enriquecidas en carbón se pueden diferenciar con facilidad de aquellas enriquecidas en silicio, estando ya ambos elementos casi totalmente separados en la imagen tomada para la muestra preparada a 1400 °C. El silicio aparece en estas imágenes asociado al nitrógeno, por lo que el análisis composicional de dichos cristales apunta a que los granos formados se componen principalmente de nitruro de silicio, tal y como se adelantó en el estudio por difracción de rayos X mostrado anteriormente (Figura 6.1). Estos resultados se correlacionan perfectamente con lo observado mediante microscopía óptica del apartado anterior.

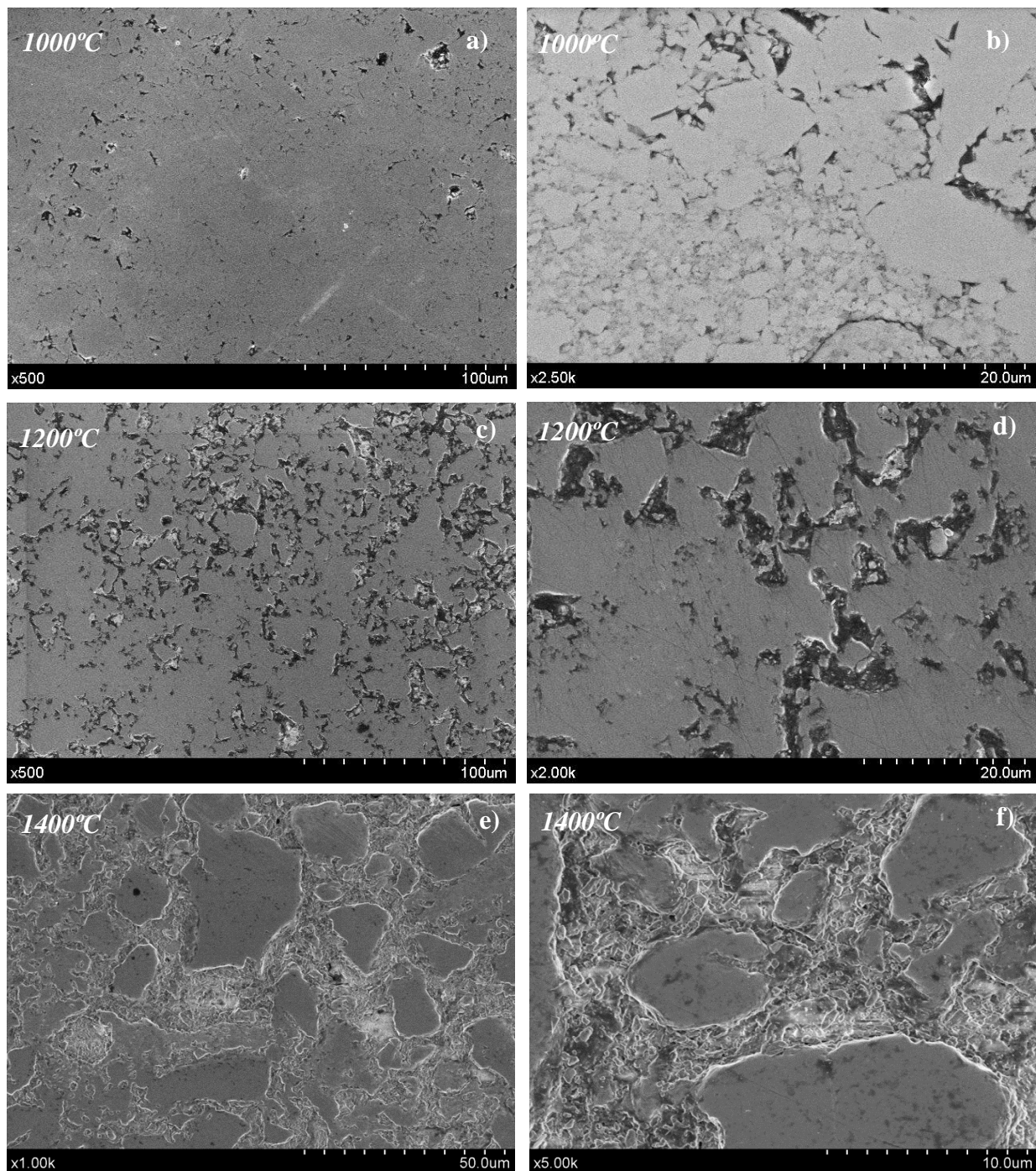


Figura 6.7. Micrografías SEM de las pastillas de SiCN preparadas a 1000 °C (a y b), 1200 °C (c y d) y 1400 °C (e y f) a partir de la descomposición térmica del precursor cerámico CERASET.

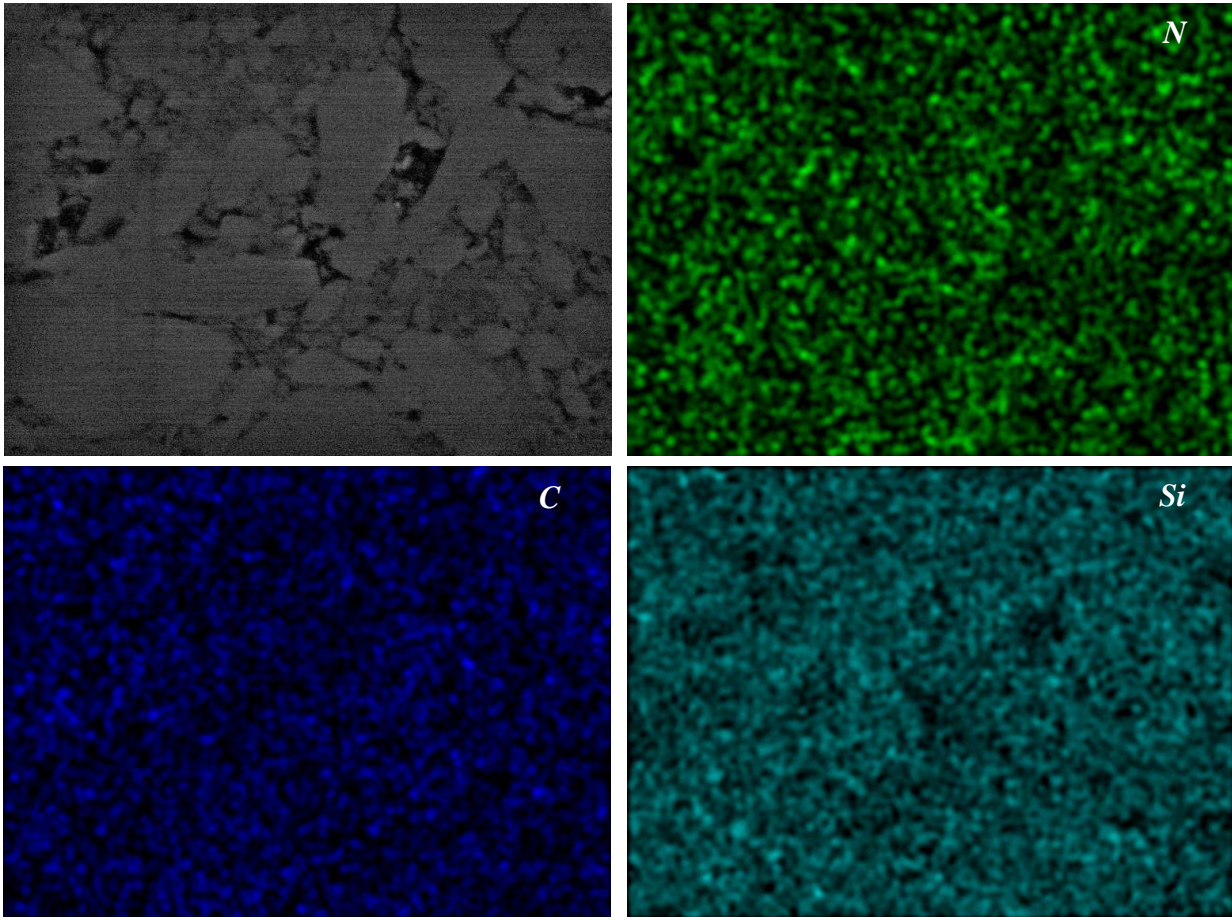


Figura 6.8. Mapas composicionales de Si, C, y N obtenidos mediante XEDS- SEM en la pastilla tratada a 1000 °C obtenidas a partir del precursor cerámico CERASET ($V=20$ KV, 1000X).

En este tipo de cerámica de tipo SiCN obtenida a 1000 °C se observa una homogeneidad a lo largo de la superficie de la misma, por lo que no se consideró necesario realizar análisis puntuales composicionales de la misma.

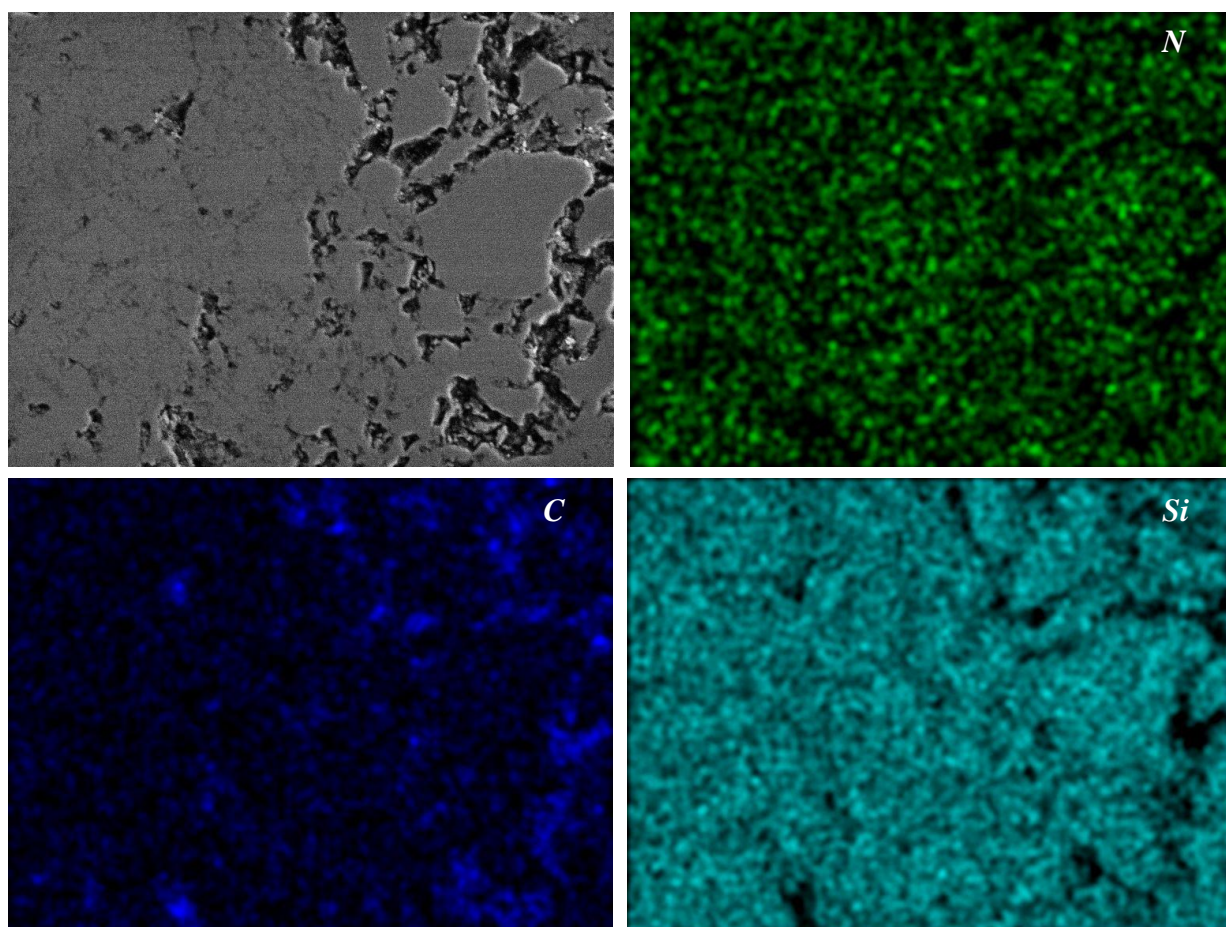


Figura 6.9. Mapas composicionales de Si, C, y N obtenidos mediante XEDS- SEM en la pastilla tratada a 1200 °C obtenidas a partir del precursor cerámico CERASET (V=20 KV, 1000X).

En este tipo de cerámica de tipo SiCN obtenida a 1200 °C se observa una homogeneidad a lo largo de la superficie de la misma, por lo que no se consideró necesario realizar análisis puntuales composicionales en la superficie de la pastilla.

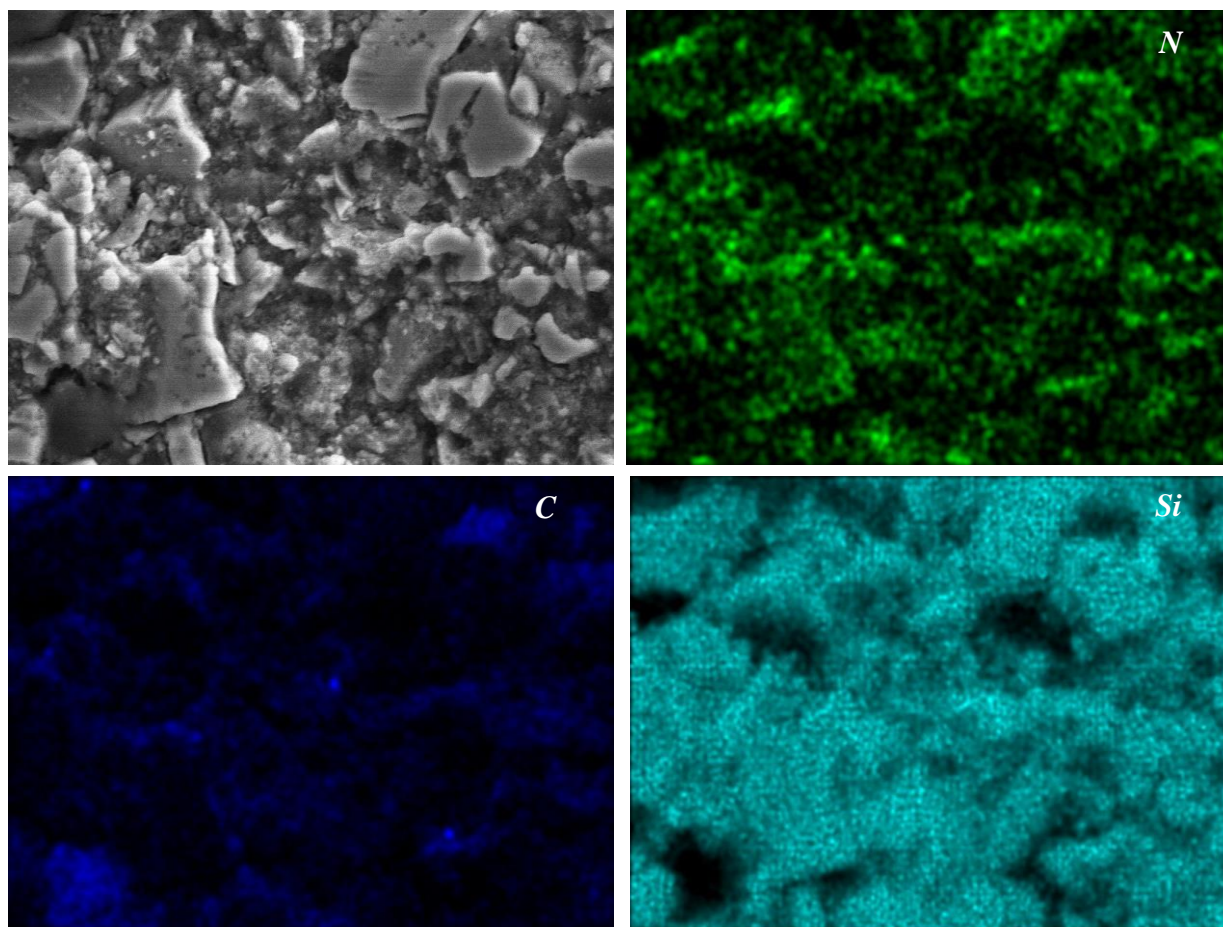


Figura 6.10. Mapas composicionales de Si, C, y N obtenidos mediante XEDS- SEM en la pastilla tratada a 1400 °C obtenidas a partir del precursor cerámico CERASET (V=20 KV, 1000X).

✓ *Cerámicas tipo SiCO*

En claro contraste con la composición de SiCN, las micrografías SEM obtenidas de la cerámica de tipo SiCO (Figura 6.11), obtenidas mediante ceramificación del precursor polimérico TTCS, presentan una microestructura similar al ser tratadas a temperaturas de 1000 °C, 1200 °C y de 1400 °C (Figuras 6.11, 6.12 y 6.13). Tal y como se anticipaba en las fotos tomadas por microscopía óptica, no hay un incremento importante de la segregación de fases al aumentar la temperatura del tratamiento. Es evidente como a 1000 °C se detecta una cierta cantidad de carbono libre (Figura 6.11) separada de las zonas ricas en silicio y oxígeno^{23, 32}. Esta segregación no se aprecia excesivamente superior en la muestra preparada a 1400 °C (Figura 6.14). Igualmente,

las zonas correspondientes a la matriz cerámica amorfa (las deficientes en carbono) no permiten distinguir cristales de SiO_2 ni de SiC , estando los tres elementos homogéneamente distribuidos en estas zonas. Así, no parece que haya ocurrido una formación clara de cristales de estos compuestos, tal y como sí ocurría con los cristales de Si_3N_4 en la cerámica de tipo SiCN . De nuevo, estos resultados están de acuerdo con los difractogramas de DRX registrados (Figura 6.2) para estas composiciones, que mostraban la notable resistencia a la cristalización de este tipo de cerámica, incluso para temperaturas tan altas como $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

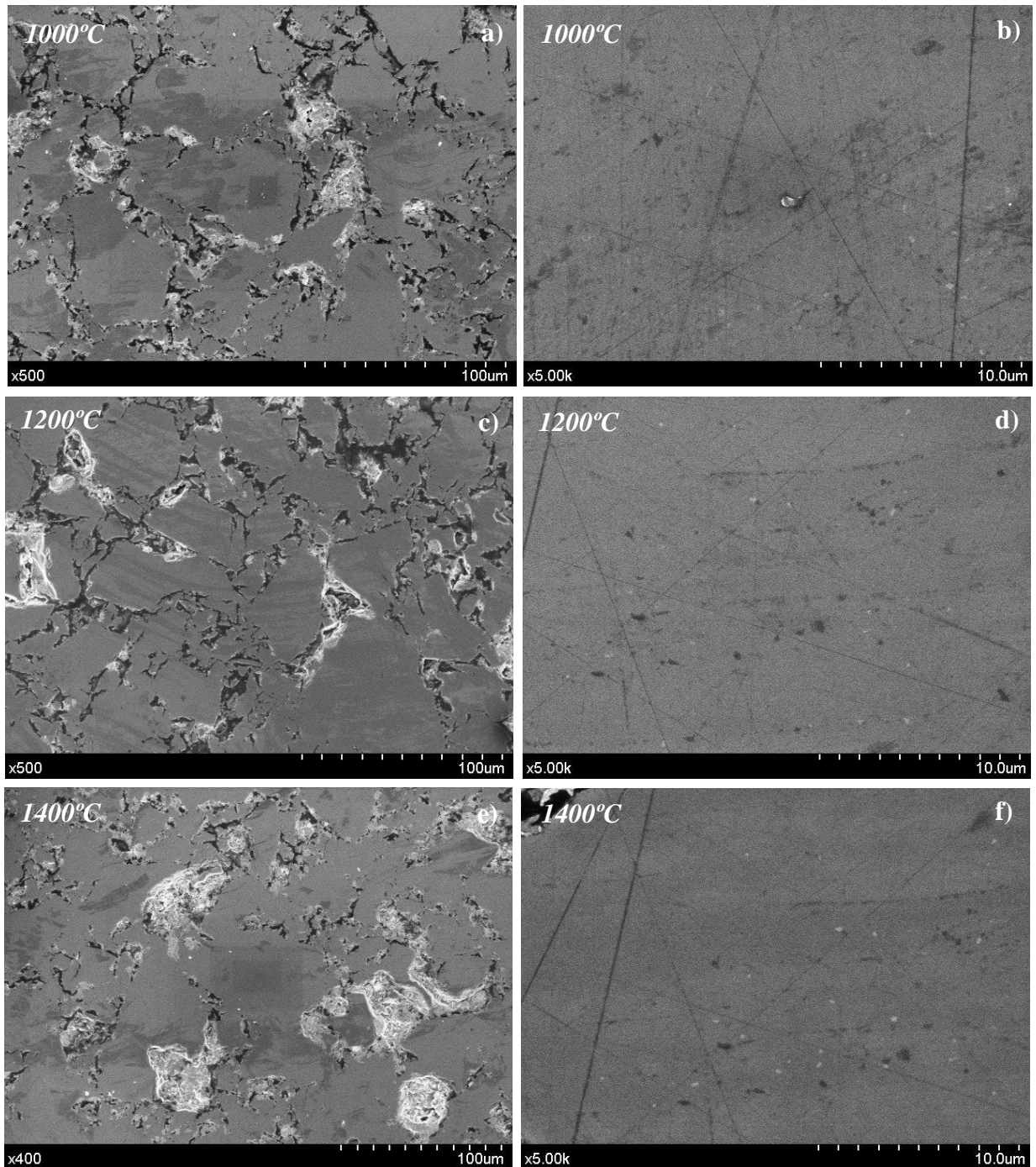


Figura 6.11. Micrografías SEM pastilla ceramificada a 1000 °C (a y b), 1200 °C (c y d) y 1400 °C (e y f) obtenidas a partir del precursor cerámico TTCS a distinta magnificación.

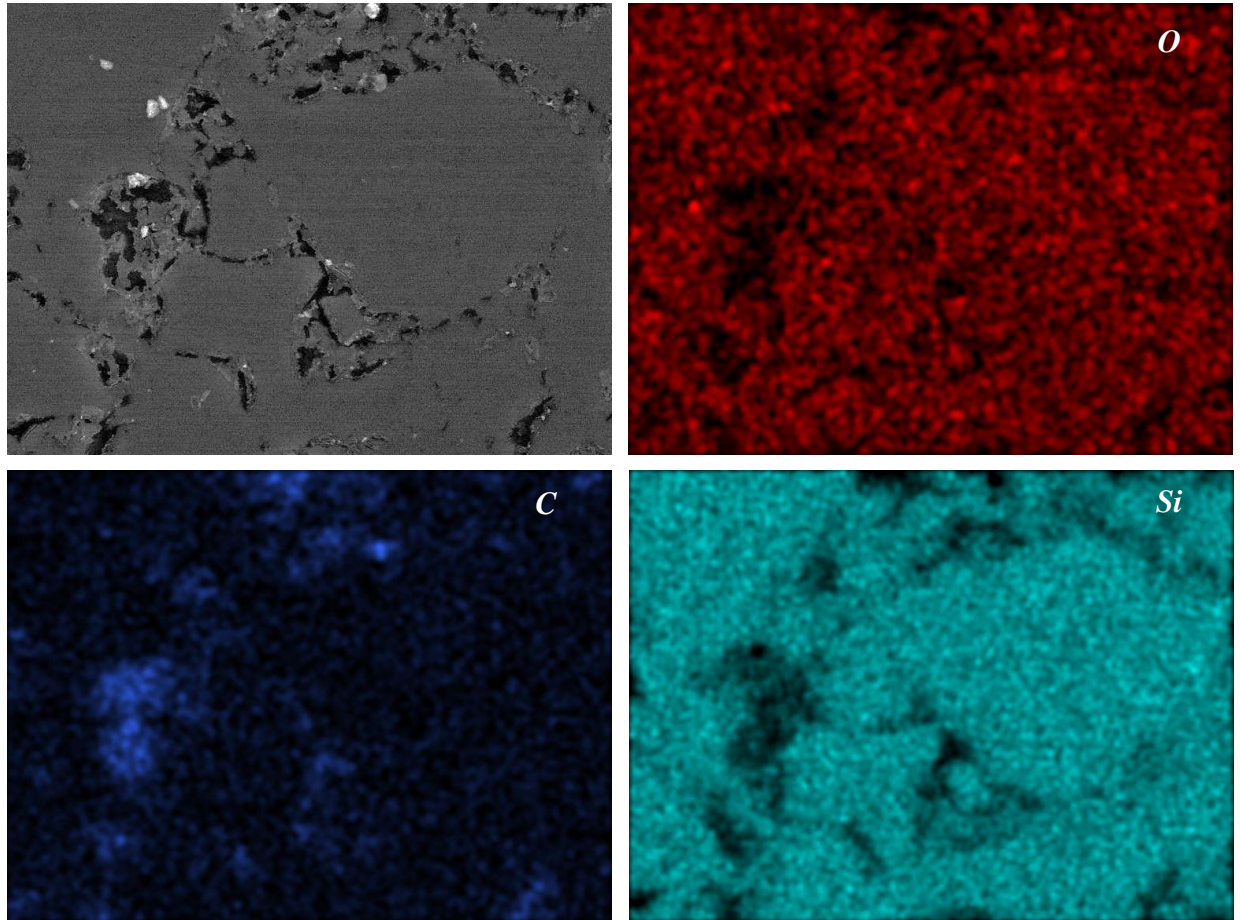


Figura 6.12. Mapas composicionales de Si, C y O obtenidos mediante XEDS- SEM en la pastilla ceramificada a 1000 °C obtenidas a partir del precursor cerámico TTCS (V=20 KV, 1000X).

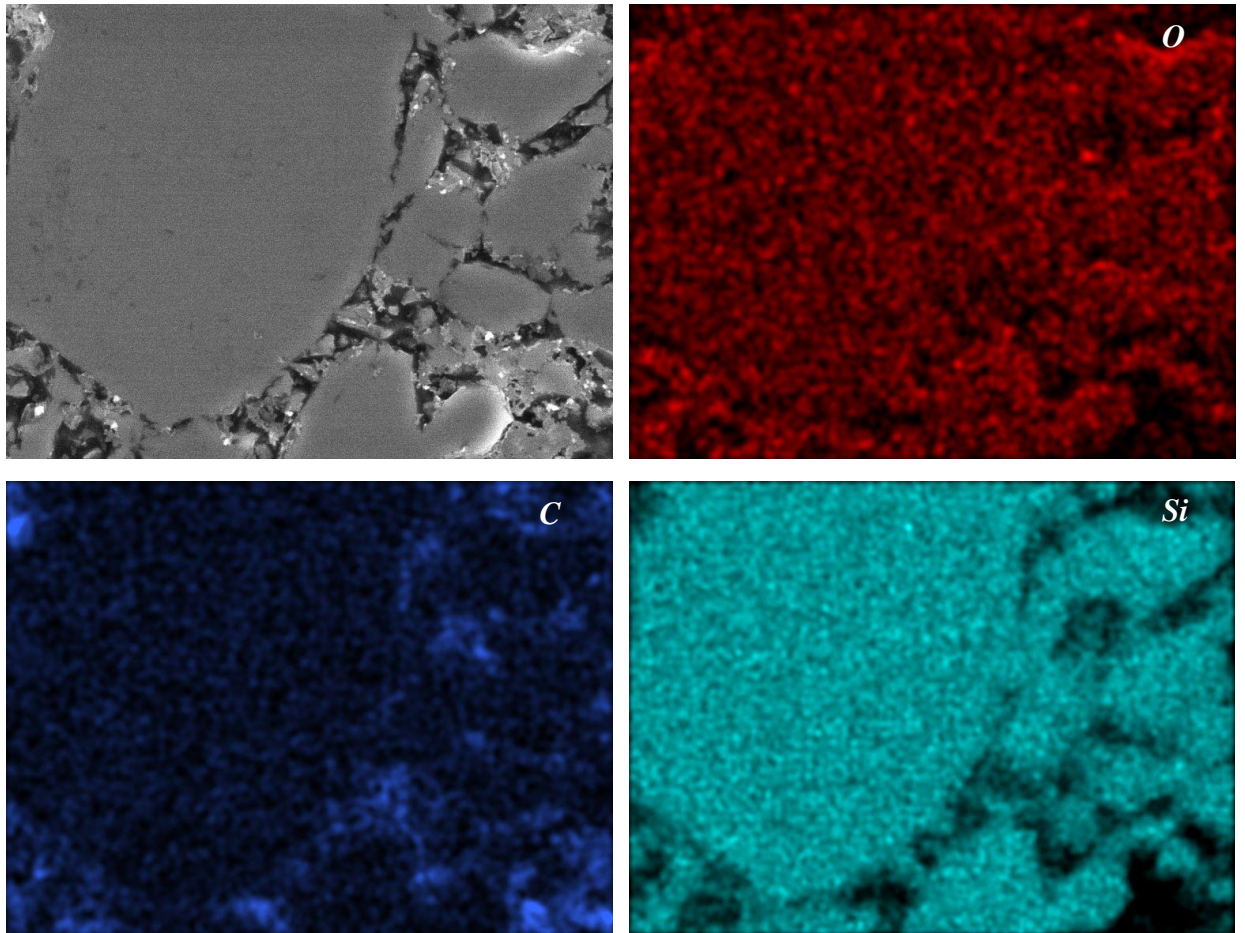


Figura 6.13. Mapas composicionales de Si, C y O obtenidos mediante XEDS- SEM en la pastilla ceramificada a 1200 °C obtenidas a partir del precursor cerámico TTCS (V=20 KV, 1000X).

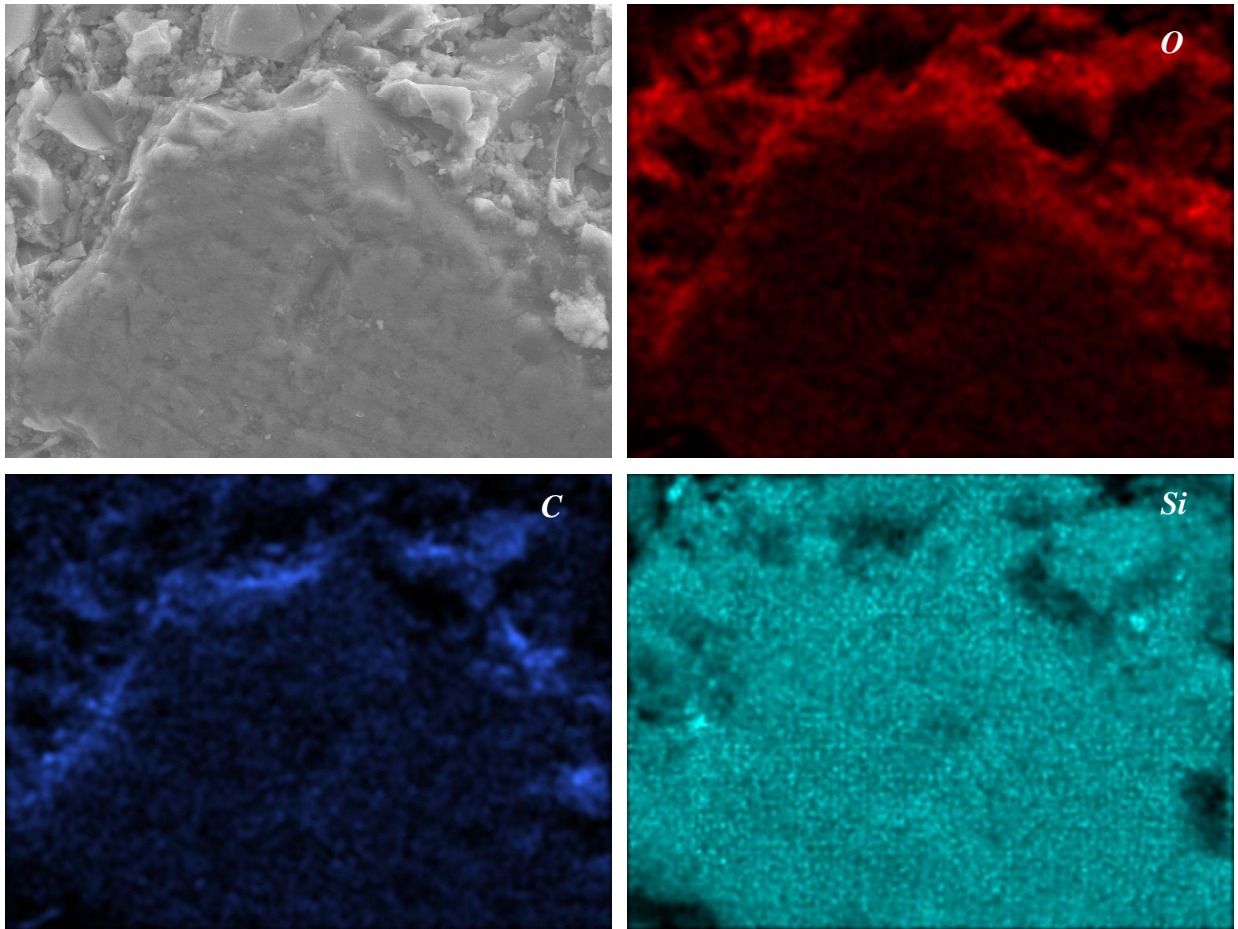


Figura 6.14. Mapas composicionales de Si, C y O obtenidos mediante XEDS- SEM en la pastilla ceramificada a 1400 °C obtenidas a partir del precursor cerámico TTCS (V=20 KV, 1000X).

6.2.6. Capacidad calorífica mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El calor específico o capacidad calorífica específica (C_p) es la energía necesaria para elevar un grado la temperatura de un kilogramo de masa de un material. Sus unidades en el sistema internacional (SI) se expresan en J/kg K. La capacidad calorífica es una propiedad térmica extraordinariamente relevante para muchas de las potenciales aplicaciones de estos materiales. Por ello en este epígrafe se aborda su caracterización e influencia de las condiciones de procesado en los valores resultantes. Para la determinación de la capacidad calorífica se ha empleado un calorímetro diferencial de barrido (DSC), descrito en el *Capítulo 3*. Las muestras cerámicas se obtuvieron a partir de precursores en polvo, ceramificados a 1000 °C y posteriormente tratados a 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C en atmósfera de argón durante 1 hora. La cantidad de muestra utilizada en cada uno de los experimentos es aproximadamente de 15-20 mg.

Para llevar a cabo la determinación de la capacidad calorífica de las muestras en polvo se utiliza un método estándar definido en la norma internacional ASTM E2716-09.³³ En esta norma se define la determinación de la capacidad calorífica mediante calorimetría diferencial de barrido en temperatura modulada para sólidos y líquidos estables, para ello se utilizan saltos isoterms (Método estándar E1269, Método B).³⁴

En este método, la capacidad calorífica reversible se obtiene de la amplitud de la señal modulada del flujo de calor de acuerdo con la siguiente ecuación (7.5):

$$C_{p\ Rev} = \left(\frac{\text{Heat Flow Amplitude}}{\text{Heat Rate Amplitude}} \right) K C_p \quad (7.5)$$

donde $K C_p$ es la constante de calibración, dependiente del equipo, y que se determina a partir de los resultados obtenidos usando un patrón de C_p conocida, en nuestro equipo se usa un disco de zafiro. En ausencia de eventos térmicos la C_p no reversible es cero, por lo que la C_p reversible es igual a la medida en condiciones convencionales.

✓ *Determinación de la KC_p*

En la Figura 6.15 se muestra la calibración realizada con el patrón de zafiro a partir del cual se determina la constante de calibración C_p , necesaria para estimar la capacidad calorífica de las cerámicas. Para las isotermas se han escogido temperaturas de 47, 107, 157, 207, 257, 307, 357, 407, 447, 507 y 547°C. En todos los casos la duración de las isotermas es de 20 minutos, tiempo necesario para estabilizar la modulación del flujo de calor de tal modo que la medida de la C_p sea igualmente estable. Los valores de KC_p obtenidos de la calibración se incluyen en la tabla 6.5. La modulación de la temperatura es de 0.60 °C cada 110 segundos.

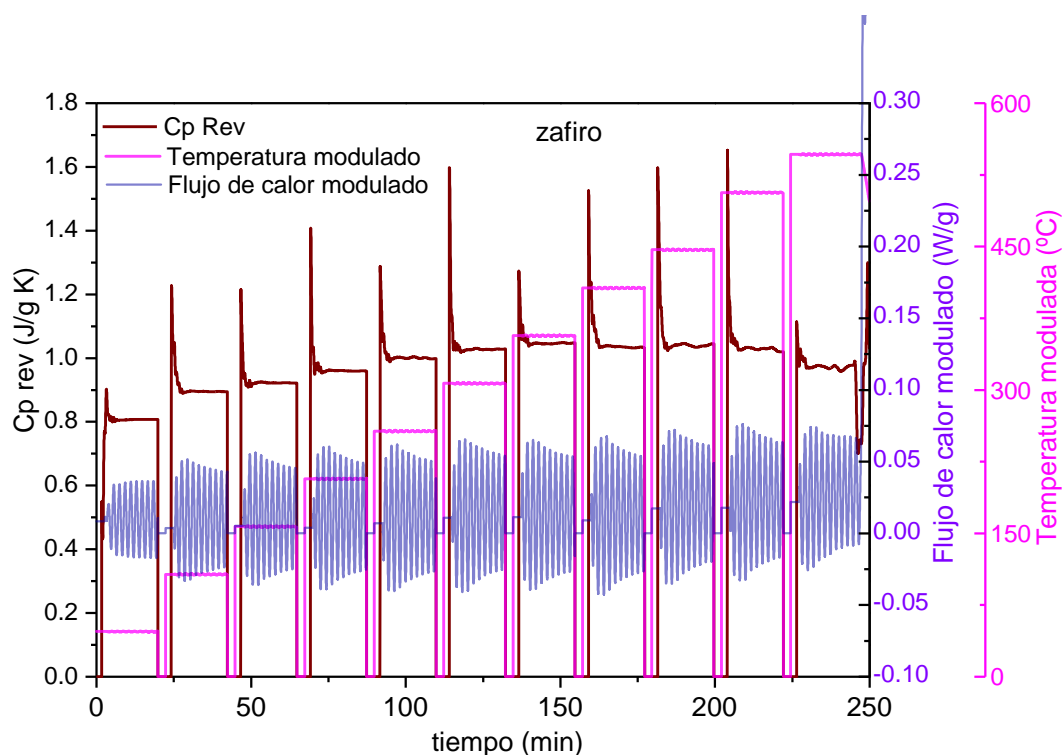


Figura 6.15. Experimento de DSC modulado realizado para la determinación de las KC_p a distintas temperaturas a partir de los valores de C_p medidos para un patrón de zafiro.

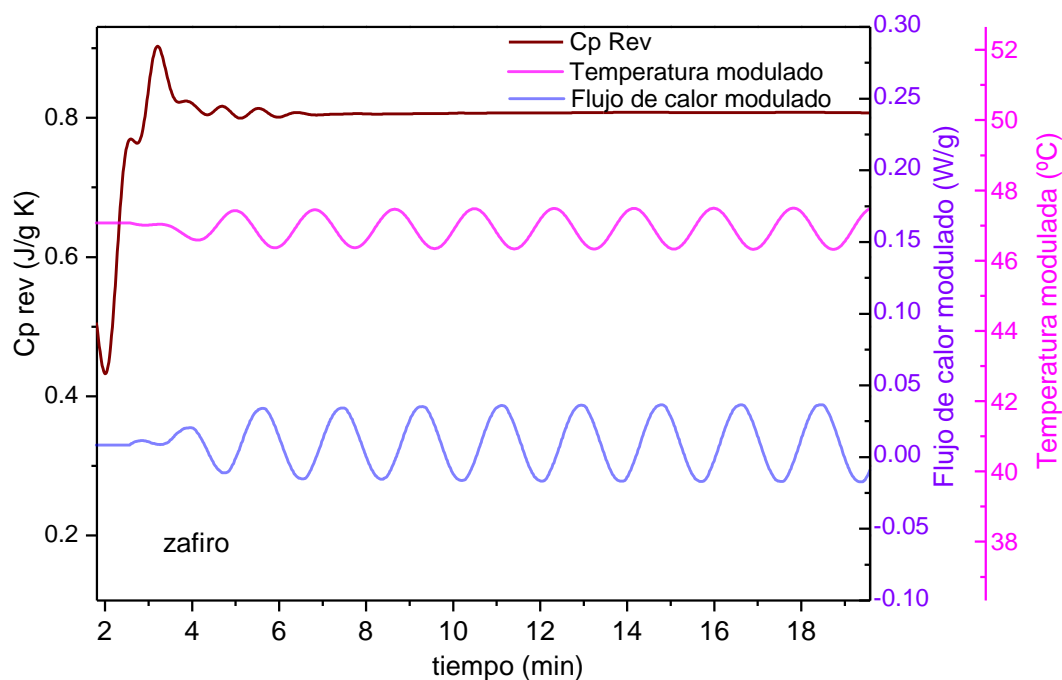


Figura 6.16. Ampliación de la modulación realizada para la temperatura y el flujo de calor en cada una de las isotermas realizadas durante los experimentos de DSC modulado.

En la Figura 6.16 se muestra un detalle de los resultados mostrados en 6.15, donde se puede apreciar la modulación de la temperatura, con la consiguiente modulación del flujo de calor intercambiado con el medio, del cual se deduce la C_p . Como se puede ver, el cálculo de C_p requiere de la estabilización de la señal de flujo de calor. Los valores de la constante de calibración K_{Cp} , determinados para cada una de las temperaturas escogidas se determinan de la relación entre el valor de C_p obtenido a cada temperatura y el esperado teóricamente para el disco de zafiro. Estos valores se encuentran recopilados en la tabla 6.4.

Tabla 6.5. Valores de C_p observada, teórica y constantes de calibración a varias temperaturas de isoterma, obtenidas de la figura 6.15.

<i>Temperatura de isoterma (°C)</i>	<i>Cp teórica</i>	<i>Cp medida</i>	<i>KCp Zafiro</i>
47	0.8194	0.8076	1.0146
107	0.9168	0.8948	1.0246
157	0.9775	0.9223	1.0599
207	1.0250	0.9591	1.0687
257	1.0628	0.9974	1.0656
307	1.0934	1.0280	1.0636
357	1.1184	1.0460	1.0692
407	1.1393	1.0320	1.1040
447	1.1538	1.0380	1.1116
507	1.1727	1.0300	1.1385
547	1.1839	0.9743	1.2151

✓ *Determinación de la C_p de las cerámicas tipo SiCN*

En la Figura 6.17, 6.18 y 6.19 se muestran los experimentos realizados para determinar las C_p correspondientes a las cerámicas de composición SiCN, tratadas a una temperatura de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C. Los valores de C_p correspondientes a cada material a distintas temperaturas se deducen de multiplicar la C_p observada por la constante de calibración C_p , y se tabulan en la Tabla 6.6.

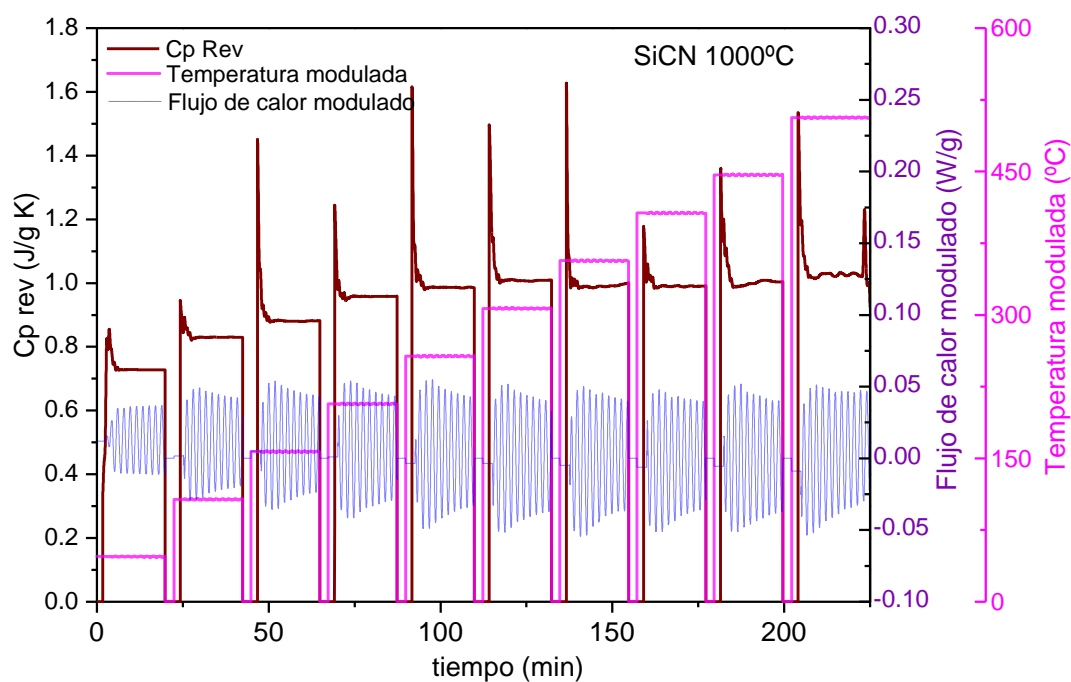


Figura 6.17. Experimentos de DSC modulado realizados para la determinación de las C_p a distintas temperaturas a partir de los valores de C_p medidos para polvo cerámico obtenido a partir de CERASET a una temperatura de ceramificación de 1000 °C.

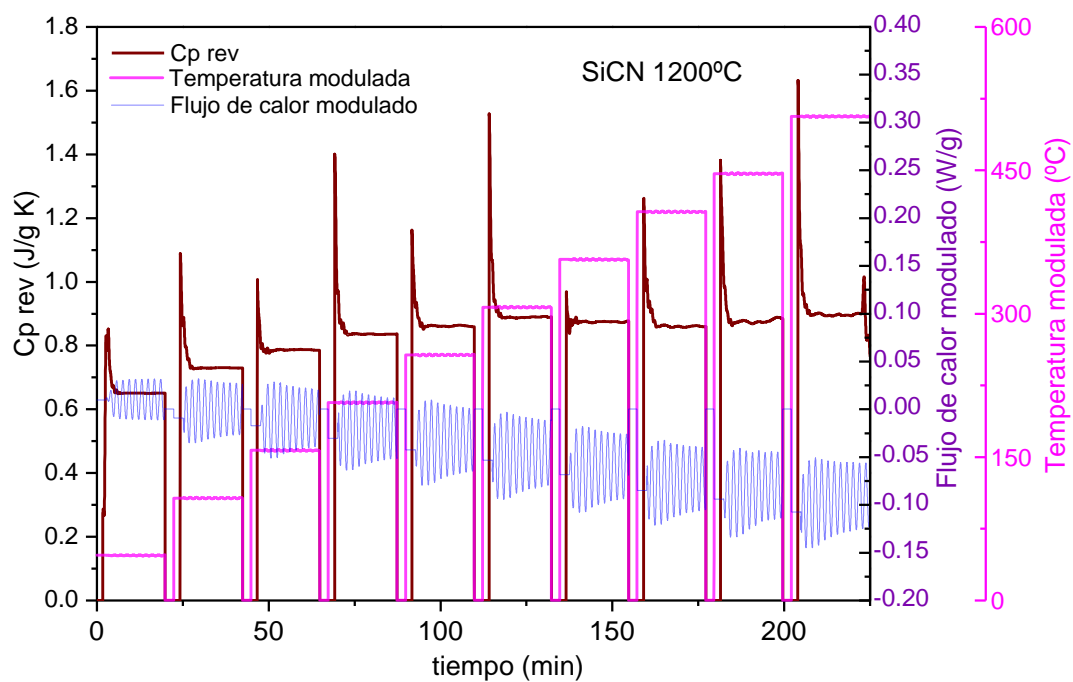


Figura 6.18. Experimentos de DSC modulado realizados para la determinación de las C_p a distintas temperaturas a partir de los valores de C_p medidos para polvo cerámico obtenido a partir de CERASET a una temperatura de ceramificación de 1200 °C.

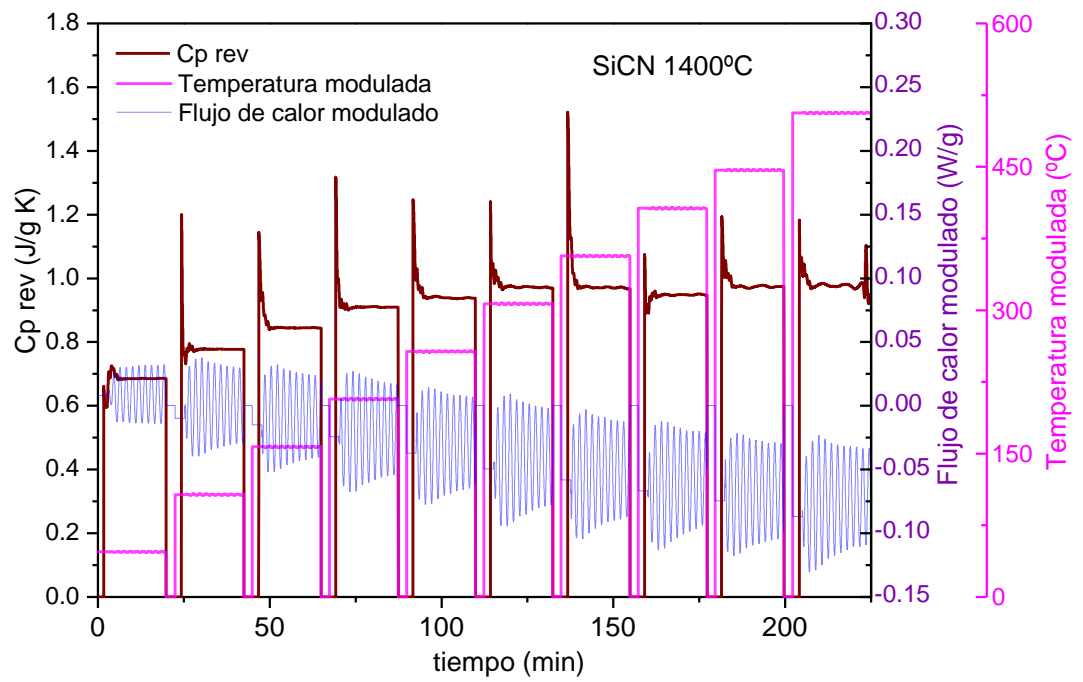


Figura 6.19. Experimentos de DSC modulado realizados para la determinación de las C_p a distintas temperaturas a partir de los valores de C_p medidos para polvo cerámico obtenido a partir de CERASET a una temperatura de ceramificación de 1400 °C.

Tabla 6.6. Valores de C_p observados y calculados (a partir de las constantes de calibración del zafiro) a varias temperaturas correspondientes a las cerámicas de tipo SiCN, tratadas a temperaturas de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C.

<i>Temperatura de isoterma (°C)</i>	<i>Cp medida CERASET 1000 °C</i>	<i>Cp medida CERASET 1200 °C</i>	<i>Cp medida CERASET 1400 °C</i>	<i>Cp calculada CERASET 1000 °C</i>	<i>Cp calculada CERASET 1200 °C</i>	<i>Cp calculada CERASET 1400 °C</i>
47	0.728	0.651	0.686	0.73833	0.66051	0.69562
107	0.83	0.730	0.777	0.85041	0.74836	0.7958
157	0.880	0.781	0.844	0.93214	0.82743	0.89473
207	0.959	0.836	0.910	1.02436	0.89333	0.97199
257	0.987	0.860	0.940	1.05182	0.91607	1.00142
307	1.009	0.891	0.9696	1.07319	0.94779	1.03128
357	0.998	0.875	0.9693	1.06686	0.93546	1.03639
407	0.990	0.860	0.9471	1.09315	0.94853	1.04557
447	1.003	0.873	0.9743	1.1149	0.97073	1.08299
507	1.03	0.895	0.9811	1.1727	1.01877	1.11703

✓ *Determinación de las C_p de las cerámicas tipo SiCO.*

En las Figuras 6.20, 6.21 y 6.22 se muestran los experimentos realizados para determinar las C_p correspondientes a las cerámicas de composición SiCO, tratadas a una temperatura de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C. Los valores de C_p correspondientes a cada material a distintas temperaturas se deducen de multiplicar la C_p observada por la constante de calibración C_p , y se tabulan en la Tabla 6.7.

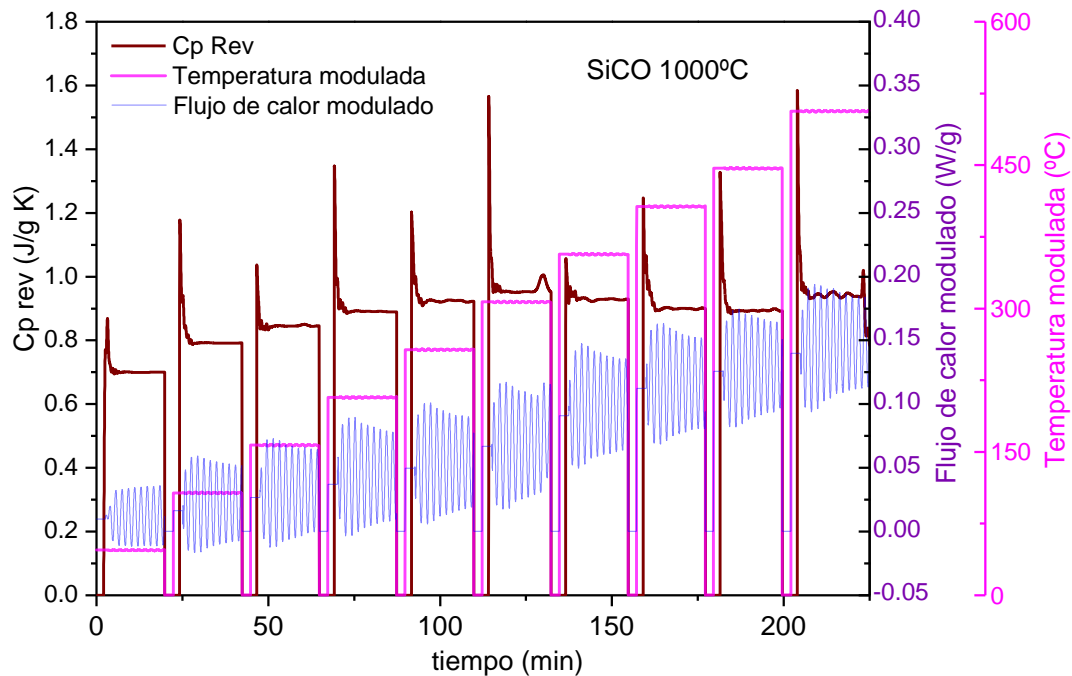


Figura 6.20. Experimentos de DSC modulado realizados para la determinación de las C_p a distintas temperaturas a partir de los valores de C_p medidos para polvo cerámico obtenido a partir de TTCS a una temperatura de ceramificación de 1000 °C.

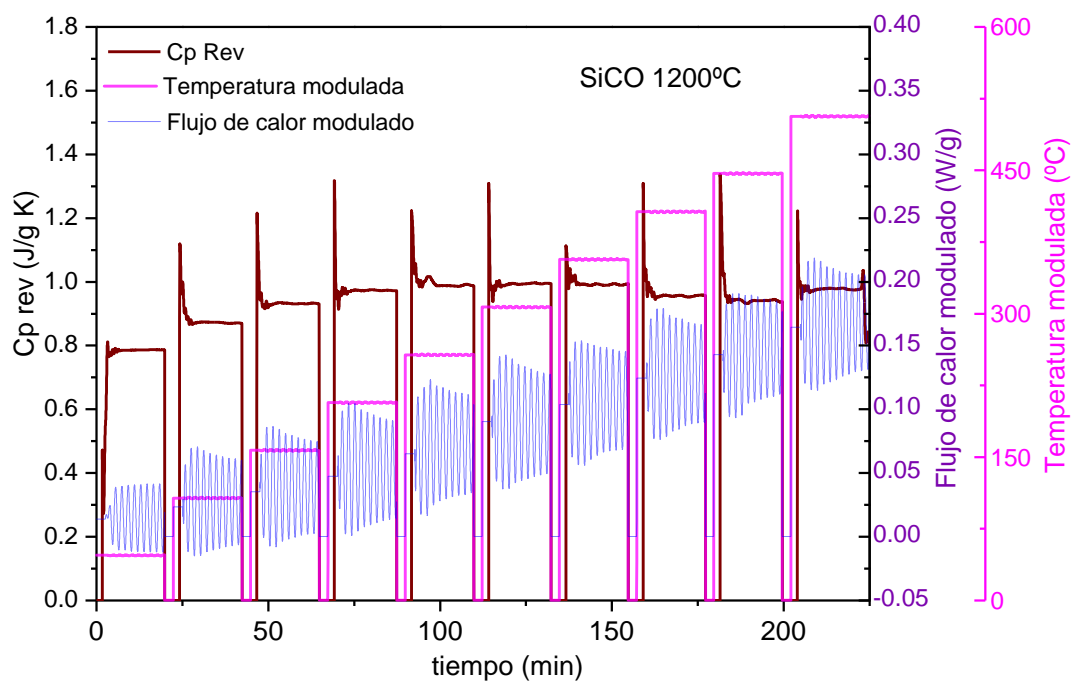


Figura 6.21. Experimentos de DSC modulado realizados para la determinación de las C_p a distintas temperaturas a partir de los valores de C_p medidos para polvo cerámico obtenido a partir de TTCS a una temperatura de ceramificación de 1200 °C.

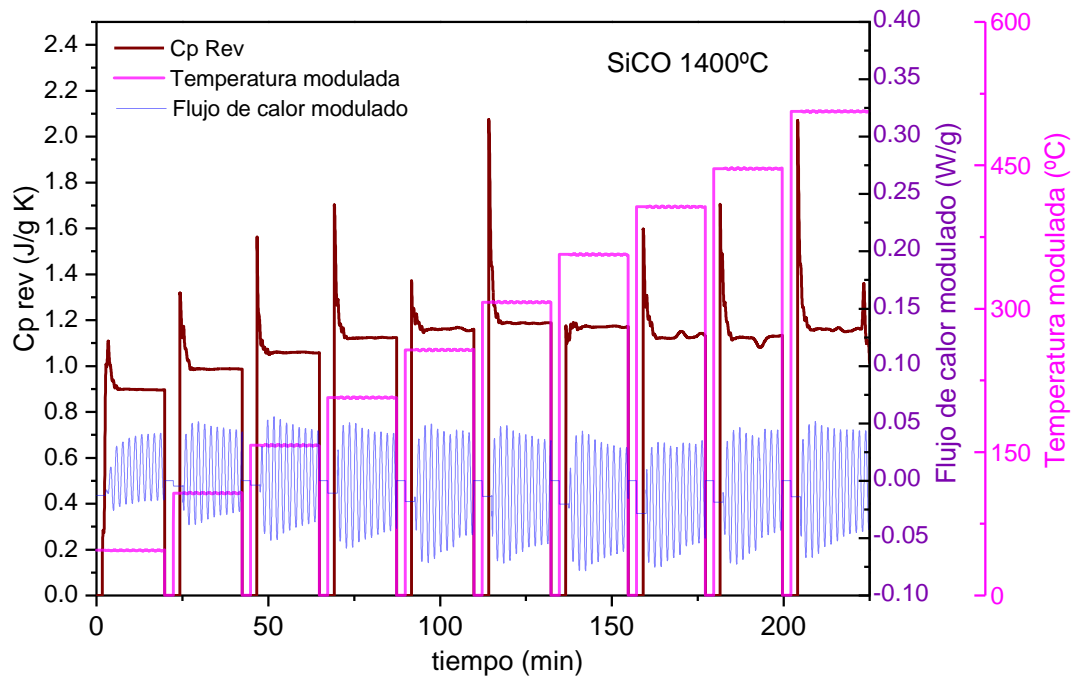


Figura 6.22. Experimentos de DSC modulado realizados para la determinación de las C_p a distintas temperaturas a partir de los valores de C_p medidos para polvo cerámico obtenido a partir de TTCS a una temperatura de ceramificación de 1400 °C.

Tabla 6.7. Valores de C_p observada y teórica (a partir de las constantes de calibración del zafiro) a varias temperaturas de isoterma obtenidas de la figura 6.15 para los polvos cerámicos obtenidos a partir del precursor polimérico TTCS a distintas temperaturas de ceramificación (1000 °C, 1200 °C y 1400 °C).

<i>Temperatura de isoterma (°C)</i>	<i>Cp medida TTCS 1000 °C</i>	<i>Cp medida TTCS 1200 °C</i>	<i>Cp medida TTCS 1400 °C</i>	<i>Cp calculada TTCS 1000 °C</i>	<i>Cp calculada TTCS 1200 °C</i>	<i>Cp calculada TTCS 1400 °C</i>
47	0.700	0.787	0.897	0.711	0.798	0.910
107	0.791	0.871	0.988	0.811	0.892	1.012
157	0.844	0.931	1.057	0.895	0.987	1.120
207	0.890	0.973	1.123	0.952	1.039	1.200
257	0.923	0.988	1.161	0.984	1.053	1.237
307	0.953	0.996	1.189	1.013	1.059	1.265
357	0.928	0.990	1.170	0.992	1.058	1.251
407	0.901	0.959	1.121	0.995	1.058	1.238
447	0.895	0.943	1.130	0.995	1.048	1.256
507	0.939	0.975	1.161	1.069	1.110	1.322

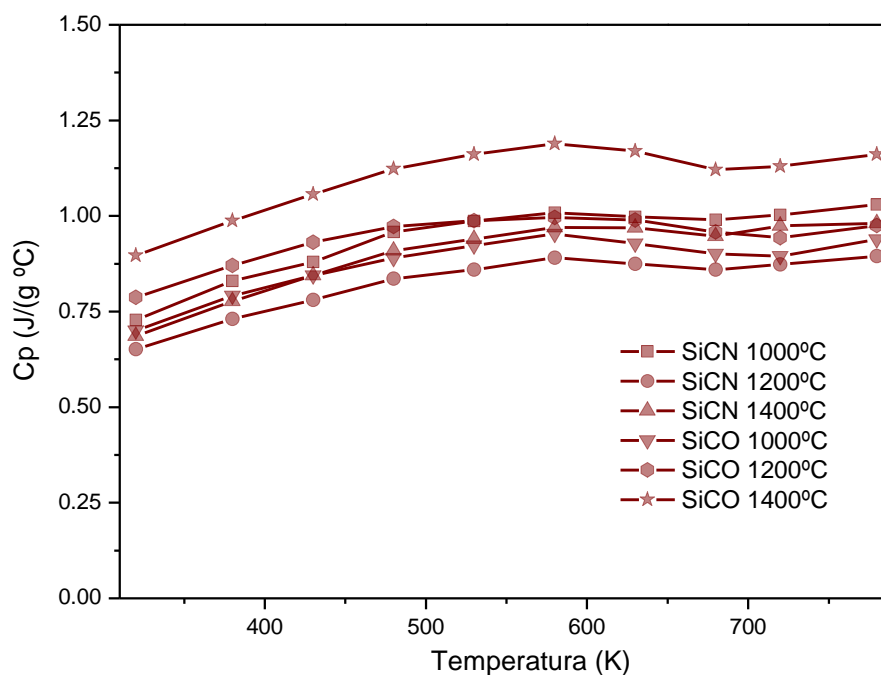


Figura 6.23. Comparación de los valores de C_p calculados para los polvos cerámicos obtenidos a partir de CERASET y TTCS a las temperaturas de ceramificación 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C.

En la Figura 6.23 se comparan los valores de C_p calculados para cada cerámica sintetizada, en función de la temperatura. Se puede observar como la tendencia es similar en todos los casos, con un no muy acusado crecimiento con la temperatura. Por otro lado, un incremento de la temperatura de ceramificación no provoca cambios significativos en la C_p de la composición SiCN mientras que en el caso del SiCO, si hay un incremento de la capacidad calorífica con la temperatura de ceramificación. Esto podría estar relacionado con la segregación del carbón libre en zonas cada vez más cristalinas por lo que el efecto sería más acusado en esta composición, con casi un 40% de carbón. En general, los valores de C_p indican que estas PDC tienen una elevada capacidad calorífica, iguales o superiores a materiales como el SiC ($0.69 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$) o el acero inoxidable ($0.46 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$).³⁵ Esto, unido a su elevada resistencia térmica y química, resistencia al shock térmico y su baja conductividad térmica debida a su naturaleza amorfa, hacen que sean materiales con interés para formar recubrimientos de, por ejemplo, SiC sin una pérdida significativa de calor latente.³⁶

6.3. CONCLUSIONES

Se han obtenido las distintas muestras cerámicas en forma de pastilla mediante hotpressing a partir de los dos precursores comerciales polyureavynilsilazane (CERASET) y 1, 3, 5, 7- tetramethyl-1, 3, 5, 7- tetravinylcyclotetrasiloxane (TTCS). Se han encontrado las condiciones de presión y temperatura óptimas para ambos sistemas cerámicos, SiCN (CERASET) y SiCO (TTCS) que permiten obtener materiales con densidades iguales o superiores al 85%. Estas densidades son bastante altas, del orden de las más altas publicadas para este tipo de materiales.

Se han caracterizado todas las muestras cerámicas de ambos sistemas cerámicos, SiCN y SiCO mediante difracción de rayos X. Este estudio ha mostrado que las muestras se mantienen mayoritariamente amorfas por debajo de 1400 °C. A temperaturas de 1400 °C ya empieza a observarse una cristalización incipiente. Para las cerámicas tipo SiCN se observa segregación de fases nanocristalinas de SiC y Si₃N₄ mientras que para la cerámica de tipo SiCO se segregan las fases nanocristalinas de SiO₂ y SiC. El carbono libre en las muestras cerámicas obtenidas, no presenta reflexiones en difracción de rayos X debido a que éste permanece como carbono turbostrático amorfo. Los espectros Raman muestran la segregación del carbono libre presente en la microestructura cerámica y su correspondiente ordenamiento en enlaces C-C con hibridaciones de enlaces sp²/sp³. Se concluye del estudio por espectroscopía Raman que al aumentar la temperatura las muestras el carbono libre amorfo evolucionan a formas más ordenadas.

La evolución microestructural de las muestras cerámicas se ha estudiado mediante microscopía. En las muestras cerámicas de tipo SiCN se observa una acusada tendencia a la segregación del carbono libre en la estructura al aumentar la temperatura mientras que en las muestras cerámicas de tipo SiCO esta tendencia es menos acusada pues se observa dicha segregación ya desde las temperaturas más bajas manteniéndose invariante. El análisis por EDX ratifica la segregación de fases de SiC, Si₃N₄ y carbono libre en las muestras tipo SiCN, mientras que en las tipo SiCO se observa la segregación SiC, SiO₂ y carbón libre.

Finalmente, se han determinado los valores de la capacidad calorífica en función de la temperatura para las muestras de ambas composiciones mediante MDSC (*Modulated Differential Scanning Calorimetry*).

6.4. REFERENCIAS

1. Cordelair, J. G., P., Electrical Conductivity Measurements as a Microprobe for Structure Transitions in Polysiloxane Derived Si-O-C Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1947-1957.
2. Haluschka, C.; Engel, C.; Riedel, R., Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Polysilazanes Part II. Investigation of Electrical Properties. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1365-1374.
3. Li-Anne Liew, R. A. S., Victor M. Bright,; Martin L. Dunn, J. W. D., Rishi Raj, Processing and Characterization of Silicon Carbon-Nitride Ceramics_Application of Electrical Properties Towards Mems Thermal Actuators. *Sensors and Actuators A* **2003**, *103*, 171-181.
4. Jacobson, N. S.; Opila, E. R.; Lee, K. N., Oxidation and Corrosion of Ceramics and Ceramic Matrix Composites. *Solid State and Materials Science* **2001**, *5*, 9.
5. Kurtenbach, D.; Mitchell, B. S.; Zhang, H.; Ade, M.; Müller, E., Crystallization Kinetics of Amorphous Silicon Carbide. *Thermochimica Acta* **1999**, *337*, 7.
6. Iwamoto, Y.; Volger, W.; Kroke, E.; Riedel, R.; Saitou, T.; Matsunaga, K., Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Organometallic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2170-2178.
7. Kumar, N. V. R.; Prinz, S.; Cai, Y.; Zimmermann, A.; Aldinger, F.; Berger, F.; Muller, K., Crystallization and Creep Behavior of Si-B-C-N Ceramics. *Acta Materialia* **2005**, *53*, 4567-4578.
8. Kumar, R.; Cai, Y.; Gerstel, P.; Rixecker, G.; Aldinger, F., Processing, Crystallization and Characterization of Polymer Derived Nano-Crystalline Si-B-C-N Ceramics. *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 7088-7095.
9. Malek, J., Kinetic Analysis of Crystallization Processes in Amorphous Materials. *Thermochimica Acta* **2000**, *355*, 239-253.
10. Dasgupta, K.; Sathiyamoorthy, D., Disordered Carbon - Its Preparation, Structure, and Characterisation. *Materials Science and Technology* **2003**, *19*, 995-1002.
11. Li, Z. Q.; Lu, C. J.; Xia, Z. P.; Zhou, Y.; Luo, Z., X-Ray Diffraction Patterns of Graphite and Turbostratic Carbon. *Carbon* **2007**, *45*, 1686-1695.

12. Walters, C. C.; Kliewer, C. E.; Awwiller, D. N.; Rudnicki, M. D.; Passey, Q. R.; Lin, M. W., Influence of Turbostratic Carbon Nanostructures on Electrical Conductivity in Shales. *International Journal of Coal Geology* **2014**, *122*, 105-109.
13. Zhang, X.; Liu, C.; Hong, C.; Han, J.; Han, W.; Du, S., Sol-Gel-Derived Siboc Ceramics with Highly Graphitized Free Carbon. *Ceramics International* **2015**, *41*, 15292-15296.
14. Bill, J., et al., Investigations into the Structural Evolution of Amorphous Si-C-N Ceramics from Precursors. *Zeitschrift Fur Metallkunde* **2000**, *91*, 335-351.
15. Bill, J., et al., Structure Analysis and Properties of Sicn Ceramics Derived from Polysilazanes. *Phys. stat. sol.* **1998**, *166*, 28.
16. Filsinger, D.; Bourrie, D., Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, *73*, 1726-1732.
17. Parmentier, J.; Babonneau, F.; Soraru, G. D., Influence of the Microstructure on the High Temperature Behaviour of Gel-Derived Sioc Glasses. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 817-824.
18. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *61*, 14095-14107.
19. Ferrari, A. C., et al., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 4.
20. Kleebe, H. J., Microstructure and Stability of Polymer-Derived Ceramics; the Si-C-N System. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **1998**, *166*, 297-313.
21. Kleebe, H. J.; Stormer, H.; Trassl, S.; Ziegler, G., Thermal Stability of Sicn Ceramics Studied by Spectroscopy and Electron Microscopy. *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 858-866.
22. Saha, A.; Raj, R.; Williamson, D. L., A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived Sico. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 2188-2195.
23. Mera, G.; Tamayo, A.; Nguyen, H.; Sen, S.; Riedel, R., Nanodomain Structure of Carbon-Rich Silicon Carbonitride Polymer-Derived Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1169-1175.
24. Ferrari, A. C., Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.

25. Monthieux, M.; Delverdier, O., Thermal Behavior of (Organosilicon) Polymer-Derived Ceramics. V: Main Facts and Trends. *Journal of the European Ceramic Society* **1996**, *16*, 17.
26. Bernard, S.; Beyssac, O.; Benzerara, K.; Findling, N.; Tzvetkov, G.; Brown, G. E., Xanes, Raman and Xrd Study of Anthracene-Based Cokes and Saccharose-Based Chars Submitted to High-Temperature Pyrolysis. *Carbon* **2010**, *48*, 2506-2516.
27. Zhu, J.; Park, S. W.; Joh, H.-I.; Kim, H. C.; Lee, S., Preparation and Characterization of Isotropic Pitch-Based Carbon Fiber. *Carbon letters* **2013**, *14*, 94-98.
28. Manoj, B., Investigation of Nanocrystalline Structure in Selected Carbonaceous Materials. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* **2014**, *21*, 940-946.
29. Manoj, B.; Kunjomana, A. G., Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X Ray Diffraction Technique. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 8.
30. Ishihara, S.; Gu, H.; Bill, J.; Aldinger, F.; Wakai, F., Densification of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics by High-Pressure Hot Isostatic Pressing. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 1706-1712.
31. Konetschny, C.; Galusek, D.; Reschke, S.; Fasel, C.; Riedel, R., Dense Silicon Carbonitride Ceramics by Pyrolysis of Cross-Linked and Warm Pressed Polysilazane Powders. *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, *19*, 2789-2796.
32. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D., Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
33. Materials, A. S. f. T. a., Astm 2716-09 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Sinusoidal Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. 2014.
34. Materials, A. S. f. T. a., Astm E1269-05 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. 2011; Vol. ASTM E1269-05.
35. Goldberg, Y.; Levinshtein M.E.; S.L., R., *Properties of Advanced Semiconductormaterials Gan, Aln, Sic, Bn, Sic, Sige* John Wiley & Sons: New York, 2001.

36. Göbel, A.; Hemberger, F.; Ebert, H. P.; Jansen, M.; Wilfert, J., Thermophysical Properties of an Amorphous Polymer-Derived Si/B/N/C Ceramic. *Thermochimica Acta* **2011**, 520, 20-24.

*CAPÍTULO 7: CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.*

7.1. INTRODUCCIÓN.

Los artículos recogidos en la bibliografía científica sobre propiedades eléctricas de PDCs están dedicados principalmente a los sistemas cerámicos terciarios de tipo SiCN¹⁻⁴ y SiCO.⁵⁻⁶ De forma general, la mayor atención se ha dedicado a la determinación de los valores de conductividad y resistividad eléctricas de diferentes tipos de PDCs, con especial atención a las cerámicas de tipo SiCN y SiCO. Según estos estudios, en materiales cerámicos derivados de polímero se pueden encontrar desde comportamientos típicos de semiconductor (conducción metálica, con valores de conductividades eléctricas de 0.1 a 1 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹, como en el caso del SiC, carbono tipo grafitico amorfo) hasta comportamientos aislantes (conductividades inferiores a 10⁻¹⁰ ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹, como el caso del Si₃N₄).

En la mayor parte de los estudios de las propiedades eléctricas toma un papel relevante el estudio de la evolución y el contenido de carbono libre en la red cerámica⁷⁻⁹ ya que éste posee gran influencia sobre las propiedades eléctricas finales de las PDCs. Para cerámicas pirolizadas a baja temperatura (temperaturas entre 700 y 1200 °C), el carbono libre presente en la estructura no forma una red continua y existe un cierto desorden en los átomos de carbono, lo que no permite una buena conducción a través de la muestra, presentando características de cerámicas aislantes. Para cerámicas pirolizadas a altas temperaturas (sobre 1400 °C) puede aparecer una fase de carbono grafitico de tipo sp² que permite explicar cambios bruscos en las conductividades eléctricas de las cerámicas, además de la formación de una red entrecruzada de este tipo de carbono en los sistemas cerámicos de tipo SiCN y SiCO que conllevan altas conductividades al superarse el límite de percolación.^{7,9,16-17} Además, la conductividad eléctrica de una muestra también puede verse afectada por la cristalinidad del carbono. Esta explicación está apoyada en numerosas investigaciones experimentales y teóricas de cerámicas tipo SiCN y SiCO,^{8, 10-13} que llevaron a la propuesta de modelos microestructurales que plantean la disposición y la evolución del carbono libre presente en la microestructura por distintos autores. En la figura 7.1 se muestran algunos ejemplos de los modelos microestructurales propuestos en bibliografía.^{7, 14-18}

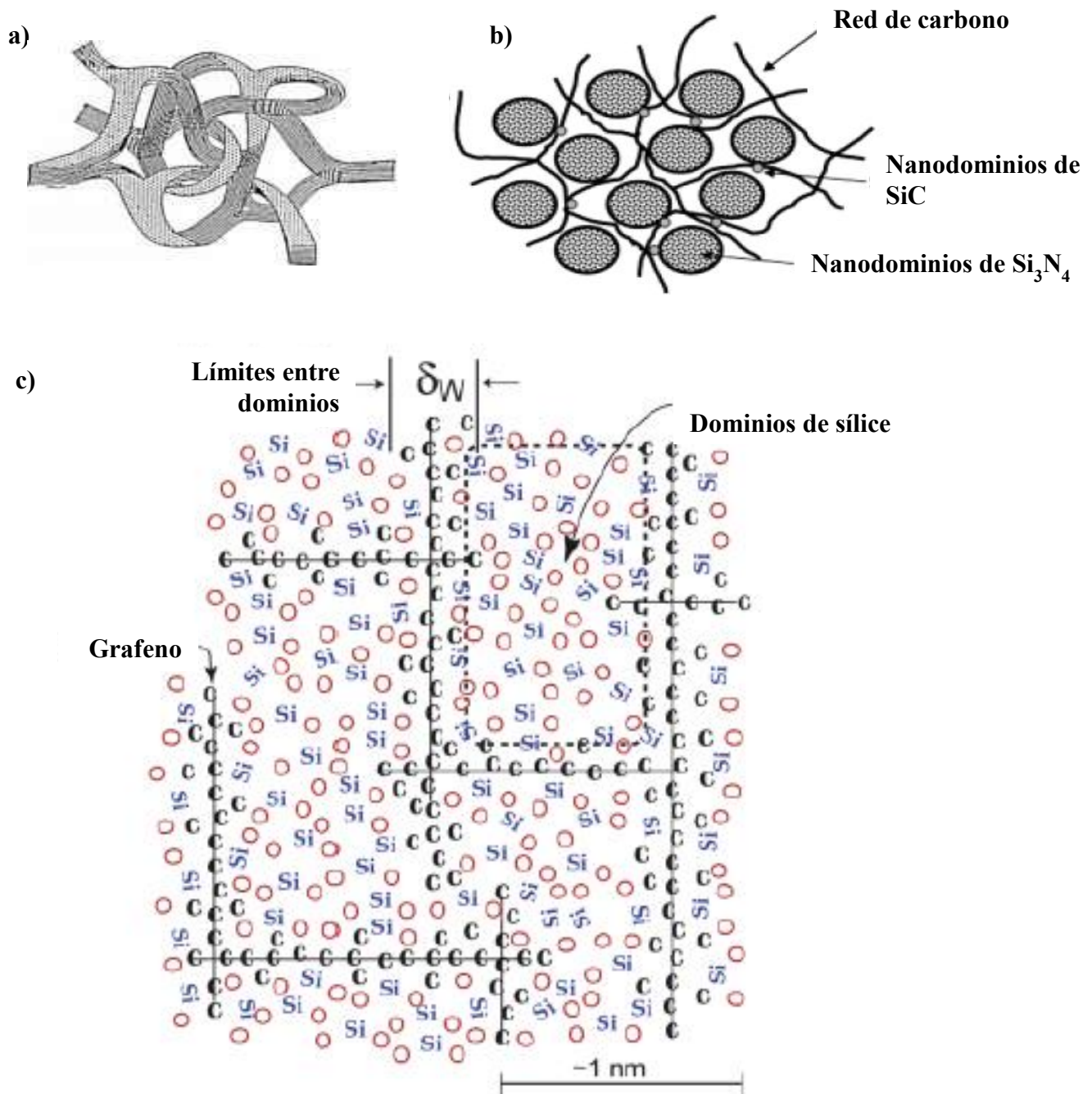


Figura 7.1. a) Modelo de carbono desordenado tipo estructura enlazada propuesto en ¹⁷ b) Modelo microestructural propuesto para cerámicas de tipo SiCN ricas en carbono ¹⁸ c) Modelo microestructural propuesto para cerámicas de tipo SiCO. ⁷

Además, hay varios trabajos de investigación en los que se estudia cómo varía la conductividad de las PDCs mediante la adición de partículas de relleno a la matriz precerámica. Por ejemplo, la adición de MoSi_2 a precursores de tipo polisiloxanos produce un aumento drástico de la conductividad (hasta 14 órdenes de magnitud) de los compuestos (composites) MoSi_2 /SiCO debido a la formación de caminos de percolación a través de las partículas de MoSi_2 .¹⁹⁻²¹ Se han realizado también investigaciones recientes, de sistemas cerámicos de tipo SiCN y SiCO en los que se han dispersado de forma homogénea nanotubos de carbono (MWCNTs)²²⁻²⁹ produciéndose en el sistema cerámico un aumento de la conductividad eléctrica de hasta 7 órdenes de magnitud para fracciones de nanotubos de carbono dispersadas inferiores al 1%.

Debido a la influencia de las condiciones de procesado y la composición del precursor polimérico inicial y de las cerámicas finalmente obtenidas en las propiedades eléctricas finales de las cerámicas. Las propiedades eléctricas de una PDCs entonces pueden obtenerse “a medida” cuidando la composición y las condiciones de procesado de las mismas.

Así, en esta tesis se ha explorado la posibilidad de controlar las propiedades eléctricas mediante el control de las condiciones de procesado para obtener cerámicas con propiedades aislantes o muy conductoras, a partir de un solo precursor. Así, se ha considerado estudiar las propiedades eléctricas de las cerámicas resultantes mediante espectroscopía de impedancia compleja, una técnica que proporciona información acerca del comportamiento eléctrico de los materiales que va más allá de la determinación de conductividad y resistencia, proporcionando información que relaciona microestructura, composición y comportamiento eléctrico. Ésta técnica no ha sido aplicada hasta ahora a este tipo de materiales.

En este capítulo, se presenta una caracterización eléctrica de los dos tipos de cerámicas avanzadas obtenidas a partir de los precursores poliméricos comerciales CERASET y TTCS, cerámicas de tipo SiCN y SiCO, respectivamente. Se ha estudiado el comportamiento eléctrico de ambos sistemas cerámicos, SiCN y SiCO, según la temperatura final de síntesis y según la temperatura de medida. Así, se presenta información acerca la evolución de las propiedades eléctricas con la frecuencia y con la temperatura de medida, además de la evolución de las mismas con las temperaturas de pirólisis. Esto proporciona información microestructural de las cerámicas obtenidas en

nuestro laboratorio e información sobre la homogeneidad eléctrica de la muestra, número de regiones o distintas fases conductoras presentes en la misma, que se corresponderían con las fases e interfases presentes en la microestructura del material objeto de estudio. Esta información microestructural es extraordinariamente valiosa, sobre todo si se considera la dificultad que presenta la caracterización de estos materiales complejos amorfos o nanocristalinos mediante otras técnicas instrumentales tales como la difracción de rayos X y a las microscopías.

7.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

La espectroscopía de impedancia compleja es una técnica de caracterización que se emplea en el estudio de las propiedades eléctricas y electroquímicas de materiales cerámicos conductores y de las diferentes interfases que componen su microestructura. También puede utilizarse esta técnica en el estudio de cualquier material sólido o líquido, semiconductor, conductor mixto o iónico, aislante o dieléctrico.³⁰⁻³²

Por regla general, los materiales se suelen caracterizar eléctricamente mediante medidas a frecuencia fija. Esto es apropiado para medir propiedades eléctricas como la constante dieléctrica o permitividad y la constante de pérdidas o $\tan \delta$, pero solo desde un punto de vista práctico. Desde un punto de vista científico, estos resultados tendrían limitaciones en cuanto a la información que proporcionan, lo que ocurre sobre todo en materiales no homogéneos eléctricamente, ya que éstos tendrán diferentes comportamientos que variarán con la frecuencia a la que se hagan las medidas. Por tanto, un barrido en la frecuencia desde el rango de los mHz hasta los MHz ofrecerá la posibilidad de caracterizar un material electrocerámico completamente y, especialmente, su microestructura eléctrica, siempre teniendo en cuenta las inhomogeneidades presentes en los sistemas cerámicos sinterizados. El concepto de microestructura en materiales cerámicos es fundamental, pero no siempre hay una relación directa entre la microestructura del material y sus propiedades eléctricas. Esto depende en gran medida de si las propiedades eléctricas son intrínsecas del material estudiado, si estas propiedades son sensibles a pequeñas variaciones en la estructura y composición o si son propiedades extrínsecas del material, ya que en este caso las propiedades eléctricas pueden variar drásticamente si hay impurezas. Una de las grandes ventajas de la espectroscopía de impedancia compleja, es que llevando a cabo un análisis adecuado de los datos experimentales registrados, en muchas ocasiones es posible caracterizar las diferentes regiones eléctricamente activas en un material, tanto cualitativamente demostrando la existencia de distintas fases, como cuantitativamente midiendo sus propiedades eléctricas individuales y la contribución de las diferentes regiones activas en el material electrocerámico.³³ De esta forma, las medidas de impedancia del material se toman en un amplio rango de frecuencias, generalmente entre 10^{-2} Hz y 10^7 Hz, y las diferentes regiones del material se caracterizan de acuerdo a sus tiempos de relajación eléctrica o constantes de tiempo.

Las medidas de espectroscopía de impedancia compleja consisten generalmente en aplicar un estímulo eléctrico (voltaje o corriente aplicada conocida) a los electrodos y se observa y registra la respuesta experimentada por el material (voltaje o corriente resultante). Dichos estímulos eléctricos producen en el material electrocerámico múltiples procesos microscópicos, que en un conjunto dan lugar a una respuesta eléctrica global.

La resistencia eléctrica está relacionada con la capacidad de un elemento de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica. La ley de Ohm define la resistencia como la relación entre el voltaje aplicado y la corriente de salida I :

$$R = \frac{V}{I} \quad (7.1)$$

Sin embargo, el uso de esta ecuación se limita a un único elemento, una resistencia ideal. Una resistencia ideal sigue la ley de Ohm a cada corriente, voltaje y frecuencia de corriente alterna. El valor característico de una resistencia R (en ohmios, Ω) es independiente de la frecuencia de la corriente alterna, y las señales de corriente alterna y el voltaje a través de una resistencia ideal están en fase. Para un material idealmente homogéneo, que llena completamente el volumen encerrado entre dos conductores externos (electrodos), de área A que están situados a una distancia d , al aplicar un voltaje V a través de la muestra pasa una corriente I uniforme, y la resistencia se define como:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (7.2)$$

donde ρ ($\Omega \text{ cm}$) es la resistividad eléctrica característica del material, que representa su capacidad a resistir el paso de la corriente por el mismo. La inversa de la resistividad es la conductividad σ (S cm^{-1}), que refleja la capacidad del material para conducir la corriente eléctrica entre dos electrodos.

Una resistencia ideal se puede sustituir en un circuito por otro elemento que no permita el paso de la corriente eléctrica. Este elemento se denomina condensador, y almacena la energía proporcionada por un campo eléctrico. Está formado por dos placas de electrodos separadas por un medio no conductor o dieléctrico. En un condensador ideal, las señales de corriente alterna y el voltaje están completamente fuera de fase. El

valor de la capacidad medida en Faradios (F), depende del área de los electrodos, A , de la distancia entre ellos, d , y de las propiedades del material dieléctrico, que se reflejan en el parámetro denominado permitividad relativa, ϵ , que se correlaciona con la capacidad mediante la siguiente expresión:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (7.3)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío con un valor de $8.85 \cdot 10^{-14}$ F. La permitividad relativa representa la capacidad característica de cada material para almacenar energía eléctrica.

La impedancia es un concepto más general que la resistencia o la capacidad, ya que tiene en cuenta las diferencias en fase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida experimentada por el material estudiado. Como la resistencia, la impedancia se define como la relación entre el voltaje y la corriente, y caracteriza la capacidad de un circuito a resistir el flujo de la corriente eléctrica a la que se somete, representado por el término de “impedancia real” y la capacidad de un circuito para almacenar energía eléctrica, representado por el término de “impedancia imaginaria”. Así, puede definirse la impedancia como una resistencia compleja que aparece cuando la corriente pasa a través de un circuito compuesto por varias resistencias, condensadores e inductores. Esta definición se aplica tanto a corriente continua (DC) como a corriente alterna (AC).

Las medidas experimentales de espectroscopía de impedancia compleja se realizan usando como señal de estímulo un voltaje en corriente alterna V con una amplitud V_A (medida en voltios) aplicado a una frecuencia f (expresada en Hz), de forma que la señal de voltaje en función del tiempo tiene la forma:

$$V(t) = V_A \text{sen}(2\pi ft) = V_A \text{sen}(\omega t) \quad (7.4)$$

siendo ω la frecuencia angular, $\omega=2\pi f$.

En un sistema lineal o pseudolineal, la respuesta de la corriente a un voltaje sinusoidal será también sinusoidal a la misma frecuencia pero con un desplazamiento en fase, determinada por la relación de los componentes capacitivos y resistivos de la corriente de salida como se muestra en la figura 7.2:

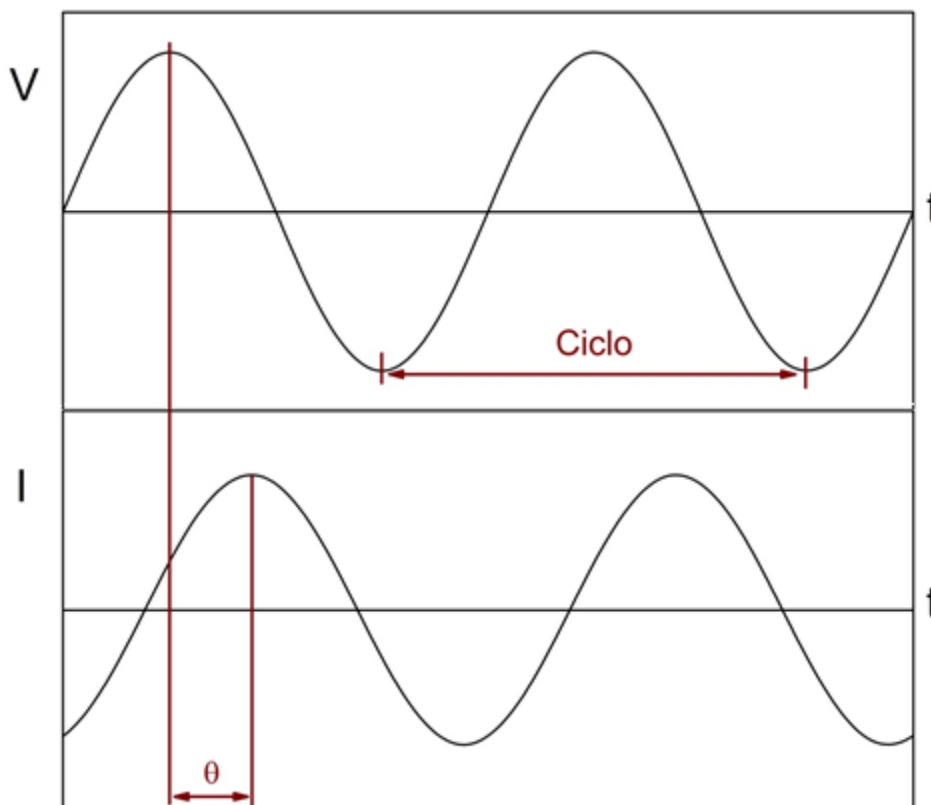


Figura 7.2. Esquema general de un experimento de espectroscopía de impedancia compleja. Voltaje de entrada (V) a una frecuencia f y respuesta de la corriente eléctrica (I) en un material.

En un sistema lineal, la señal de corriente $I(t)$ esta desplazada en fase (θ) y tiene una amplitud diferente, I_A :

$$I(t) = I_A \text{sen}(\omega t + \theta) \tag{7.5}$$

Una expresión análoga a la ley de Ohm permite calcular la impedancia compleja del sistema como el cociente entre el voltaje aplicado $V(t)$ y la corriente $I(t)$:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A \text{sen}(\omega t)}{I_A \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_A \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \tag{7.6}$$

La impedancia se expresa por tanto en términos de una magnitud (en valor absoluto), $Z_A = |Z|$ y un desfase θ . Así, aplicando un voltaje a frecuencia variable, se

obtiene la impedancia de un material electrocerámico según el barrido de frecuencia desde los miliherztios a los megahertzios.

Utilizando la relación de Euler:

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \quad (7.7)$$

donde $j = \sqrt{-1}$, es posible expresar la impedancia como una función compleja.

El potencial $V(t)$ y la corriente $I(t)$ se expresan entonces como:

$$V(t) = V_A e^{j\omega t} \quad (7.8)$$

$$I(t) = I_A e^{j\omega t - j\theta} \quad (7.9)$$

Se representa, por tanto, la impedancia como un número complejo que se expresa como una combinación de una parte real (en fase), Z' y una parte imaginaria (fuera de fase), Z'' , tal y como se expresa en la ecuación 7.10:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = Z_A e^{j\theta} = Z_A (\cos\theta + j\sin\theta) = Z' + jZ'' \quad (7.10)$$

Y el ángulo de fase θ a una determinada frecuencia angular ω , se define, por tanto, como el cociente entre la parte real y la parte imaginaria, como expresa la ecuación (7.11):

$$\tan\theta = \frac{Z'}{Z''} \quad (7.11)$$

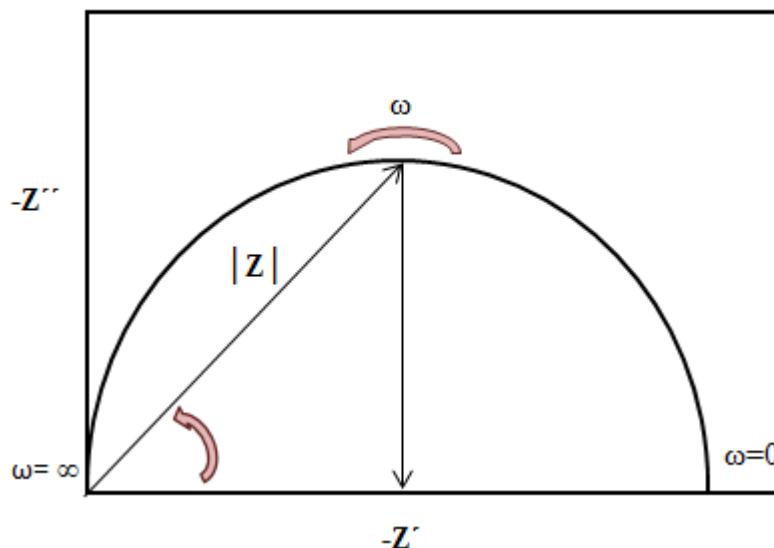


Figura 7.3. Representación general del plano complejo de la impedancia.

Las diferentes regiones eléctricamente activas de un material electrocerámico se caracterizan por una resistencia (R) y una capacidad (C), generalmente dispuestas en paralelo. El tiempo de relajación característico o constante de tiempo τ , de cada elemento RC viene dado por el producto de R y C :

$$\tau = RC \quad (7.12)$$

$$\omega_{\text{máx}} RC = 1 \quad (7.13)$$

En el dominio de las frecuencias, se pueden separar los elementos RC mediante la expresión (7.13). Así, en el espectro de impedancia es posible generalmente identificar diferentes elementos RC y asignarlos a las correspondientes regiones del material estudiado y los valores R y C podrán, por tanto, cuantificarse. Un espectro común de impedancia de un material electrocerámico muestra la presencia de al menos dos elementos distintos atribuibles a diferentes regiones del mismo (interior del grano, límites de grano, etc.). Los datos de impedancia se presentan en la forma de impedancia imaginaria Z'' (capacitiva) frente a la impedancia real Z' (resistiva). Cada elemento paralelo RC da lugar, idealmente, a un semicírculo de donde se extraen los valores R y C . Así, los valores de R se obtienen del punto de corte con el eje de Z' , mientras que los valores de C se calculan aplicando la relación expresada por la ecuación (7.13) a la frecuencia del máximo de cada semicírculo (Figura 7.3).

Una vez obtenidos los valores R y C, se deben asignar estos valores a las regiones de conducción presentes en el material estudiado, en función de los valores cuantificados de capacidades, como se muestran en la tabla 7.1. Para un material electrocerámico con una constante de celda (factor geométrico) de valor la unidad ($l/A = 1 \text{ cm}^{-1}$ siendo A el área transversal de la pastilla estudiada) y una permitividad de aproximadamente 10, se obtiene un valor de capacidad de 10^{-12} F , que es un valor típico para la capacidad del grano (bulk) del material. Los efectos del “bulk” y de los límites de granos son sólo dos de los fenómenos de conducción que pueden ser estudiados mediante espectroscopía de impedancia compleja. Algunos de ellos, se muestran en la tabla 7.1 y se caracterizan por los valores relativos de capacidad.

Tabla 7.1. Valores de capacidades característicos de cada fenómeno de conducción en un material electrocerámico.

<i>Fenómenos de conducción</i>	<i>Capacidad (F)</i>
<i>Grano (“bulk”)</i>	10^{-12}
<i>Fases secundarias minoritarias</i>	10^{-11}
<i>Límites de grano</i>	$10^{-11} - 10^{-8}$
<i>Grano en ferroeléctricos (“bulk ferroelectric”)</i>	$10^{-10} - 10^{-9}$
<i>Capas superficiales</i>	$10^{-9} - 10^{-7}$
<i>Interfase muestra-electrodo</i>	$10^{-9} - 10^{-5}$
<i>Reacciones electroquímicas</i>	10^{-4}

Para llevar a cabo la caracterización eléctrica de un material, los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia se representan en forma de admitancia Y, capacidad C, permitividad ϵ , módulo eléctrico M, e impedancia, cada uno de los cuales está compuesto de una parte real y otra imaginaria. Todos ellos están

correlacionados. Para cada uno de los materiales estudiados se realizarán las representaciones de estos parámetros en el rango de frecuencia barrido (Hz) y para cada una de las temperaturas medidas. En la figura 7.4 se muestran, a modo de ejemplo, las representaciones gráficas para un material electrocerámico cuya respuesta eléctrica se ha simulado considerando dos circuitos en serie compuestos cada uno de ellos por una resistencia y un condensador en paralelo, con valores de resistencias R_1 200000 Ω y R_2 $2 \cdot 10^6$ Ω y capacidades con valores de C_1 $1 \cdot 10^{-11}$ y C_2 $1 \cdot 10^{-10}$, en cada uno de los circuitos 1 y 2 respectivamente.

En el caso representado se asume la contribución de dos componentes, simulando un material con un comportamiento eléctrico no homogéneo. La representación de la figura 7.4.a muestra la representación en forma de plano complejo donde se muestra la parte imaginaria de la impedancia frente a la real a distintas frecuencias. En este caso uno de los elementos domina la impedancia total, dando lugar a un semicírculo distorsionado a altas frecuencias. E, en ciertas circunstancias, dominar la impedancia total, dando lugar a un semicírculo distorsionado a altas frecuencias en el plano complejo (figura 7.4a), siendo complicado la obtención del valor de resistencia asociada a los granos (bulk). Del corte de ambos semicírculos con el eje Z' , se obtendría la resistencia de ambos componentes, lo cual puede ser difícil en caso de solapamiento. La figura 7.4.b aporta información sobre la capacidad de la muestra, o en su defecto, las capacidades de los distintos componentes de la misma. Según los valores de estas capacidades, se obtendrá información sobre los fenómenos de conducción responsables de la misma, tal y como se muestra en la tabla 7.1. La figura 7.4.c. aporta información sobre la admitancia de los distintos componentes de la muestra que nos servirá para obtener los datos de resistencia (resistencia del material estudiado). Finalmente, las representaciones espectroscópicas (componentes imaginarias frente a la frecuencia) del módulo (M'') y de la impedancia (Z'') mostradas en la figura 7.4.d proporcionan información sobre los distintos elementos que contribuyen a la respuesta eléctrica. Así, Z'' muestra dos picos, correspondientes a cada uno de los semicírculos en 7.4.a. Así, las representaciones de impedancia distinguen entre los elementos más resistivos en la muestra, ya que la altura del pico de impedancia, Z''_{\max} , es igual a $R/2$ para ese elemento en concreto. Por otro lado, la representación del módulo M'' distingue aquellos elementos con la menor capacidad, ya que el máximo del pico de M'' es igual a $C_0/2C$ para ese elemento.

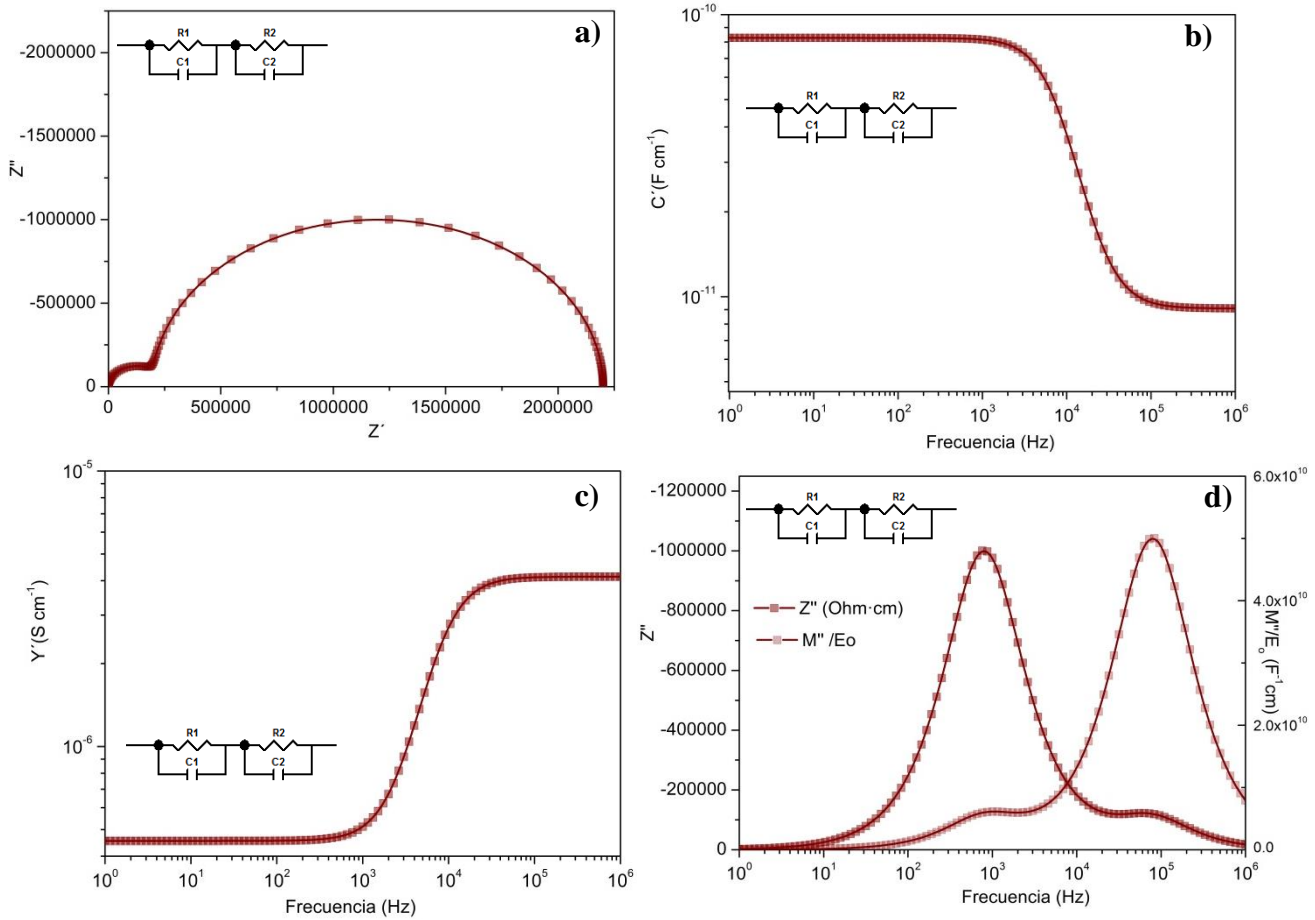


Figura 7.4. Representación de los resultados simulados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia compleja. **a)** representación de la impedancia compleja, parte real frente a parte imaginaria (Z'' - Z') **b)** Representación de la capacidad en el rango de frecuencia simulado ($C'(F.cm^{-1})$ - Frec (Hz)) **c)** Representación de la admitancia en el rango de frecuencia simulado ($Y'(S.cm^{-1})$ - Frec (Hz)) **d)** Representación de la impedancia compleja en el rango de frecuencia simulado ($Z''(\Omega cm^{-1})$ - Frec (Hz)) y el módulo eléctrico $M''/E_0 (F^{-1} cm)$ en el rango de frecuencia medido ((M''/E_0) - Frec (Hz)).

La caracterización eléctrica completa de un material, requiere medidas de espectroscopía de impedancia compleja, en función de la temperatura. Una vez obtenidos los datos experimentales del material se calculan los valores de conductividad en función de la temperatura a partir del punto de corte de Z'' con el eje de las x (Z') en la representación del plano complejo de la impedancia (figura 7.3). Estos valores se representan utilizando la expresión de Arrhenius para la conductividad (ecuación 7.14), tal como se muestra en la figura 7.5:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (7.14)$$

donde σ es la conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), σ_0 es el factor preexponencial ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), E_a es la energía de activación (eV), k es la constante de Boltzman ($8.61734 \cdot 10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$).

Tomando logaritmos en la ecuación (7.14), se obtiene:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (7.15)$$

Generalmente, en espectroscopía de impedancia compleja, la ecuación (7.15) se expresa de la siguiente forma:

$$\ln \sigma = \left[-\frac{E_a}{1000 k} \right] \frac{1000}{T} + \ln \sigma_0 \quad (7.16)$$

Expresando la relación de Arrhenius como logaritmo decimal en la ecuación (7.17):

$$\log \sigma = \left[-\frac{E_a}{1000 k} \log e \right] \frac{1000}{T} + \log \sigma_0 \quad (7.17)$$

Se representan los datos de conductividad obtenidos experimentalmente, σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) para cada temperatura (K), tal y como se muestra en la figura 7.5.

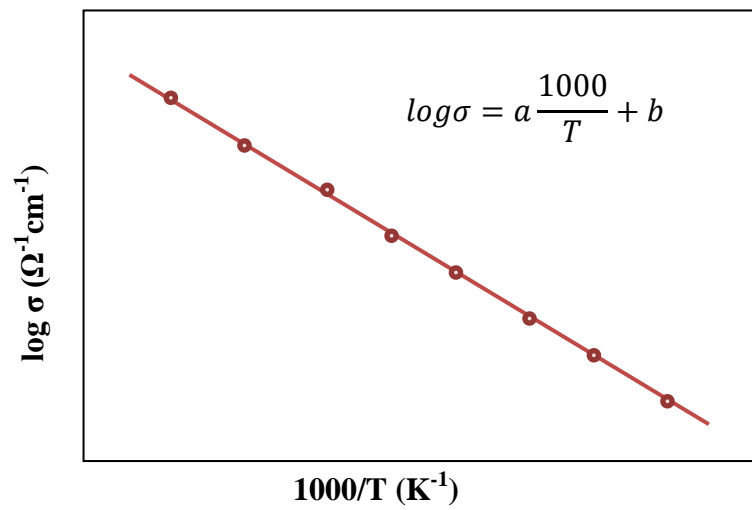


Figura 7.5. Representación de Arrhenius de datos simulados para el cálculo de la energía de activación expresada en eV.

Si los datos experimentales se ajustan a una línea recta, la energía de activación E_a , en eV, se calculará mediante la pendiente de dicha recta según la expresión:

$$E_a = \left[-\frac{1}{\log e} 1000 k \right] a \quad (7.18)$$

Sustituyendo los valores de la constante de Boltzman y log e, la expresión queda como:

$$E_a(eV) = -0.19842 a \quad (7.19)$$

La energía de activación nos da la relación de la variación de la conductividad de los materiales con la temperatura. Así, valores de energía de activación bajos implican que el material estudiado no experimenta cambios considerables de conductividad con la temperatura, mientras que valores altos de energía de activación implican que el material experimenta cambios bruscos en su conductividad según la temperatura a la que se encuentre el mismo.

7.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE CERÁMICAS OBTENIDAS A PARTIR DEL PRECURSOR POLIMÉRICO CERASET (SiCN).

A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia compleja para los sistemas cerámicos de composición SiCN, obtenidos a distintas temperaturas de ceramificación (1000 °C, 1200 °C y 1400 °C) con un tiempo de isoterma de una hora y en atmósfera inerte de Argón.

✓ SiCN 1000 °C

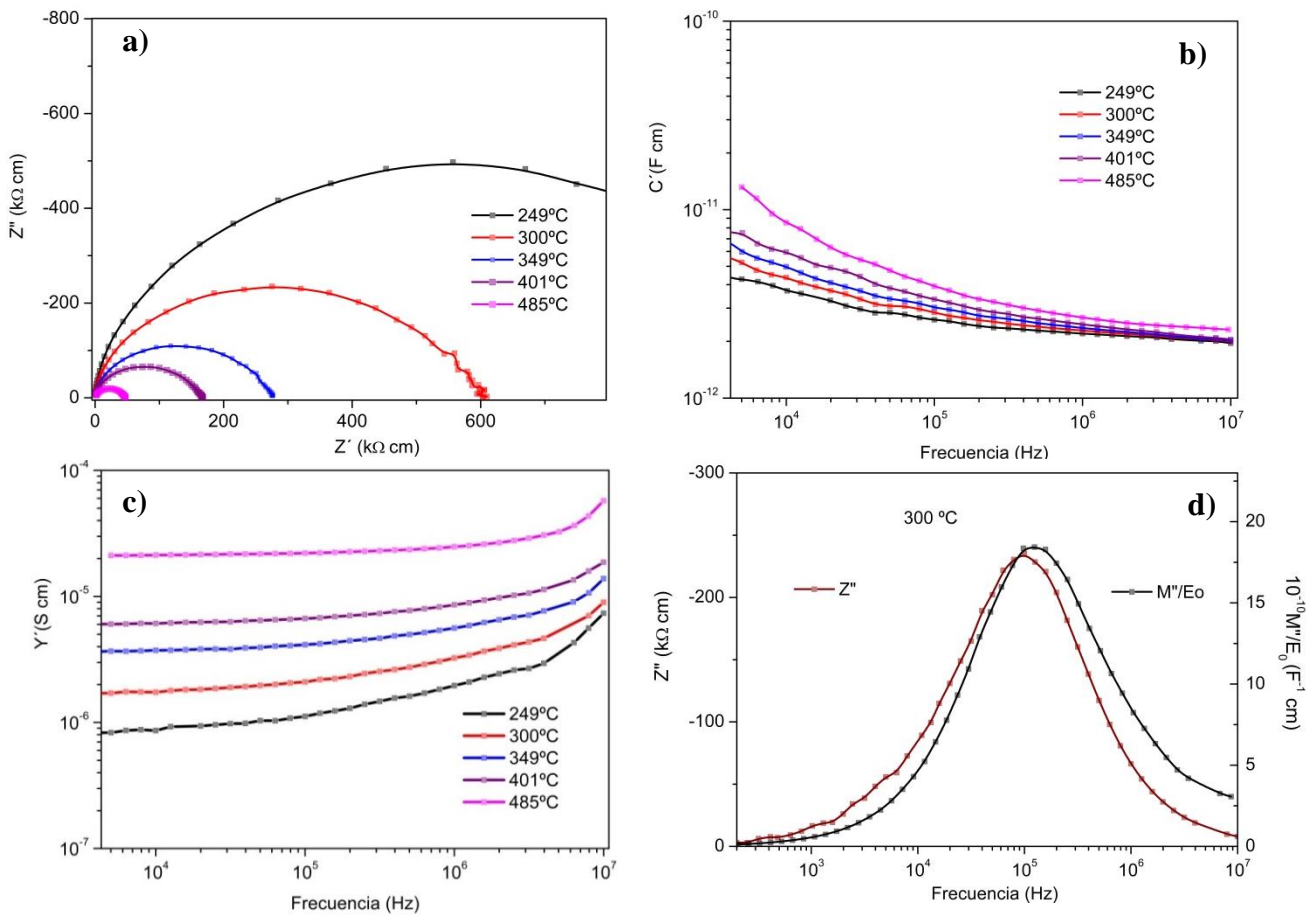


Figura 7.6. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia compleja de las cerámicas de tipo SiCN ceramificadas a 1000 °C (1h) **a)** representación de la impedancia compleja, parte real frente a parte imaginaria ($Z'-Z''$) **b)** Representación de la capacidad en el rango de frecuencia medido (C' - Frec (Hz)) **c)** Representación de la admitancia en el rango de frecuencia medido (Y' - Frec (Hz)) **d)** Representación de la impedancia compleja en el rango de frecuencia medido (Z'' - Frec (Hz)) y M''/E_0 en el rango de frecuencia medido ((M''/E_0) - Frec (Hz)).

Esta muestra es muy resistiva, lo que no permite realizar medidas experimentales de impedancia a temperaturas por debajo de los 250 °C. Las representaciones del plano complejo de la impedancia (diagramas Cole-Cole) de la Figura 7.6.a, obtenidos a diferentes temperaturas, muestran un semicírculo sencillo, lo que indica que el material es eléctricamente homogéneo. Esto se confirma en la representación de la capacidad (Figura 7.6.b) frente a la frecuencia donde ésta toma valores aproximadamente constantes en torno a 2-3 pF, con una subida a valores bajos

de frecuencia indicando una posible respuesta potencial.³⁴⁻³⁵ Este comportamiento es típico de los sistemas reales, que se comportan como condensadores imperfectos, lo que normalmente se modela añadiendo un elemento de fase constante en paralelo al circuito RC que habitualmente se usa para describir el comportamiento eléctrico de un sólido.³⁴⁻³⁵ Los valores de capacidad obtenidos indican que el fenómeno responsable de la conducción en esta muestra es de conducción en “bulk”. La admitancia Y' , representada frente a la frecuencia en la figura 7.6c muestra la conductividad del “bulk”, así como la dispersión a alta frecuencia debido al comportamiento no ideal. La homogeneidad eléctrica de la cerámica preparada a 1000 °C también se observa en la figura 7.6.d donde los máximos de los picos Z'' y M'' frente a la frecuencia prácticamente coinciden salvo un leve desplazamiento en la frecuencia del máximo. La respuesta eléctrica observada concuerda con la microestructura esperada para una pastilla preparada a 1000 °C. A esa temperatura la cerámica es casi totalmente amorfa, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (figura 6.13, Capítulo 6), sin que se aún se hayan formado cristales de SiC o de Si₃N₄, ni la fase de carbón libre se haya desarrollado completamente. Las fotografías tanto ópticas como obtenidas por microscopía SEM, así como los “mapeos” composicionales de EDX confirman esta homogeneidad (figura 6.6, Capítulo 6).

A continuación, la figura 7.7 muestra la representación de Arrhenius de la conductividad del “bulk”. La conductividad se determina a partir de la inversa de la resistividad total de la muestra, estimada a partir del punto de corte de Z'' a baja frecuencia para cada temperatura (figura 7.6a). Se observa como los valores de conductividad a distintas temperaturas se ajustan a una línea recta con un coeficiente de correlación r^2 de 0.99, obteniéndose una energía de activación a partir de la pendiente, expresada en eV, de 0.48 eV. Es interesante destacar el bajo valor de la energía de activación, lo que indica que la respuesta eléctrica del material es poco sensible a los cambios de temperatura.

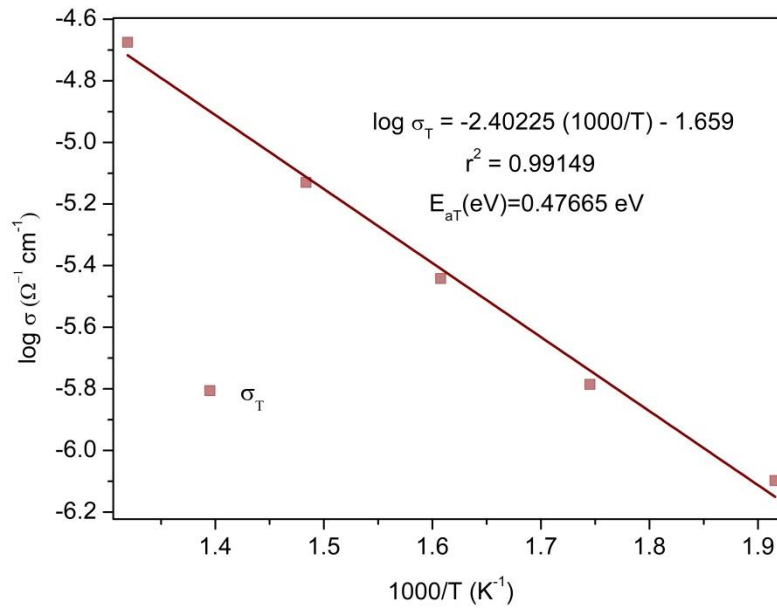


Figura 7.7. Representación de Arrhenius para una pastilla de SiCN ceramificada a 1000 °C.

✓ SiCN 1200 °C

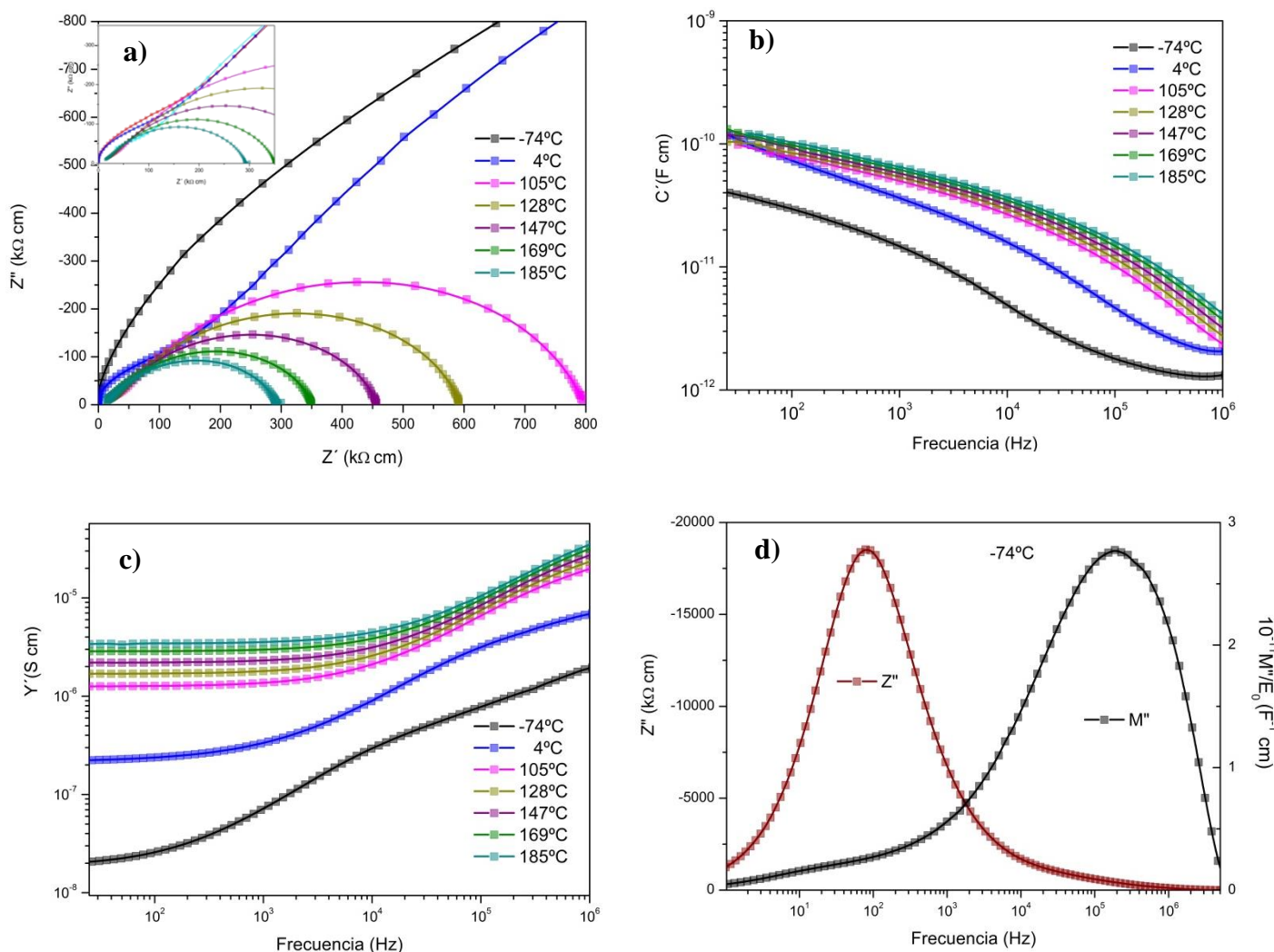


Figura 7.8. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia compleja de las cerámicas de tipo SiCN ceramificadas a 1200 °C (1h) **a)** representación de la impedancia compleja, parte real frente a parte imaginaria ($Z'-Z''$) **b)** Representación de la capacidad en el rango de frecuencia medido ($C'-Frec$ (Hz)) **c)** Representación de la admitancia en el rango de frecuencia medido ($Y'-Frec$ (Hz)) **d)** Representación de la impedancia compleja en el rango de frecuencia medido ($Z''-Frec$ (Hz)) y el M''/E_0 en el rango de frecuencia medido ($(M''/E_0)-Frec$ (Hz)).

El estudio mediante impedancia compleja de la cerámica tratada a una temperatura de 1200 °C muestra que el recocido a mayores temperaturas provoca cambios importantes en la respuesta eléctrica del material. Se ha llevado a cabo el

estudio de las propiedades eléctricas en un rango de temperatura que va desde -74°C a 185°C (las medidas realizadas a -4°C y 25°C son omitidas para la mejor comprensión de las figuras). La resistencia total disminuye significativamente para esta muestra en comparación con la preparada a 1000°C y descrita anteriormente, pues ya es posible realizar medidas de impedancia incluso a temperaturas bajo cero. Por otro lado, el material ya no se muestra eléctricamente homogéneo. De la representación del plano complejo de la impedancia (Figura 7.8a) puede intuirse la presencia de un segundo semicírculo a frecuencias altas. Sin embargo, no queda nítidamente definido al estar muy solapado por el semicírculo dominante. La presencia de una segunda fase también se observa en la representación de la capacidad frente a la frecuencia (Figura 7.8.b); así, se discriminan dos regímenes distintos a alta y baja frecuencia para temperaturas bajas (-74°C) que no llegan a resolverse para temperaturas mayores. Lo mismo ocurre en la representación de la conductividad (Figura 7.8.c). En la representación de las partes imaginarias del módulo y la impedancia frente a la frecuencia (Figura 7.8.d) para -74°C , se puede observar claramente el desplazamiento de los máximos de los picos correspondientes a Z'' y M'' indicando el carácter heterogéneo de la muestra. Así, mientras que a alta frecuencia domina la conducción en “bulk” con capacidades en torno a 20-30 pF, a baja frecuencia se aprecia un elevado incremento de la capacidad hasta valores que podrían asociarse a fases minoritarias o a conducción por límites de grano. Las medidas realizadas en este trabajo en un rango amplio de temperaturas han sido especialmente reveladoras para resolver la contribución de estos dos elementos con dos mecanismos distintos de conducción en el material. Estos resultados indican, por tanto, que el material microestructuralmente está compuesto por varios componentes.

Para relacionar este comportamiento con la microestructura de la cerámica, cabe recordar que, a pesar de mostrarse predominantemente amorfa al ser estudiada mediante DRX (Figura 6.13, Capítulo 6), tanto las micrografías SEM como los mapas composicionales obtenidos por EDX de la cerámica tratada a 1200°C , avanzado en el *Capítulo 6* (Figura 6.7), indicaban una apreciable segregación de fases. Esto se confirmaba en los espectros de Raman registrados, los cuales ya mostraban bandas de carbón de apreciable intensidad. Por tanto, sería razonable considerar la incipiente fase carbonosa como uno de los dos componentes, y a la zona amorfa como el segundo de los componentes. El principal fenómeno responsable de la conducción en esta muestra SiCN obtenida a una temperatura de 1200°C es de conducción en “bulk”, ya que como

se muestra en la figura 7.8.b, se tienen valores de capacidades en torno a 20-30 pF. Se tiene un “bulk” muy conductor, predominante a frecuencias altas, y una interfase muy resistiva, dominante a frecuencias pequeñas. Teniendo en cuenta la peculiar microestructura de las PDCs, que al ser amorfas no presentan límites de grano a los que atribuir la conducción dominada por la interfase, se consideran dos elementos distintos: la fase de carbón libre responsable del elemento menos resistivo (hasta ahora denominado “bulk”) y la zona de composición SiCN, responsable del elemento más resistivo (hasta ahora denominada interfase).

A continuación, en la figura 7.9 se lleva a cabo la representación de Arrhenius de los datos experimentales medidos a distintas temperaturas mediante el calentamiento y enfriamiento de la muestra. Este análisis se ha realizado en ambos componentes por separado. La separación de los dos elementos se lleva a cabo mediante la identificación de la resistividad total de la muestra (Z'_{Total}) y la del primer elemento (elemento menos resistivo), que se considerará aquel que tiene el corte con el eje Z' más cercano al origen, es decir, aquel que se produce a alta frecuencia. La resistividad del segundo elemento de la muestra se calculará como la diferencia entre la resistividad total y la resistividad del primer elemento. El primer elemento corresponde, por tanto, al elemento menos resistivo mientras que el segundo elemento corresponde al más resistivo. En la figura 7.9 se observa cómo los datos experimentales correspondientes al primer componente se ajustan a una línea recta con un coeficiente de correlación r^2 de 0.99 y obteniéndose una energía de activación, expresada en eV, de 0.13 eV y los datos experimentales correspondientes al segundo componente se ajustan con un coeficiente de correlación r^2 de 0.99 y obteniéndose una energía de activación, expresada en eV, de 0.17 eV. Estos resultados indican que la conductividad de la muestra es notablemente invariante con la temperatura, pues los valores de energía de activación son muy bajos.

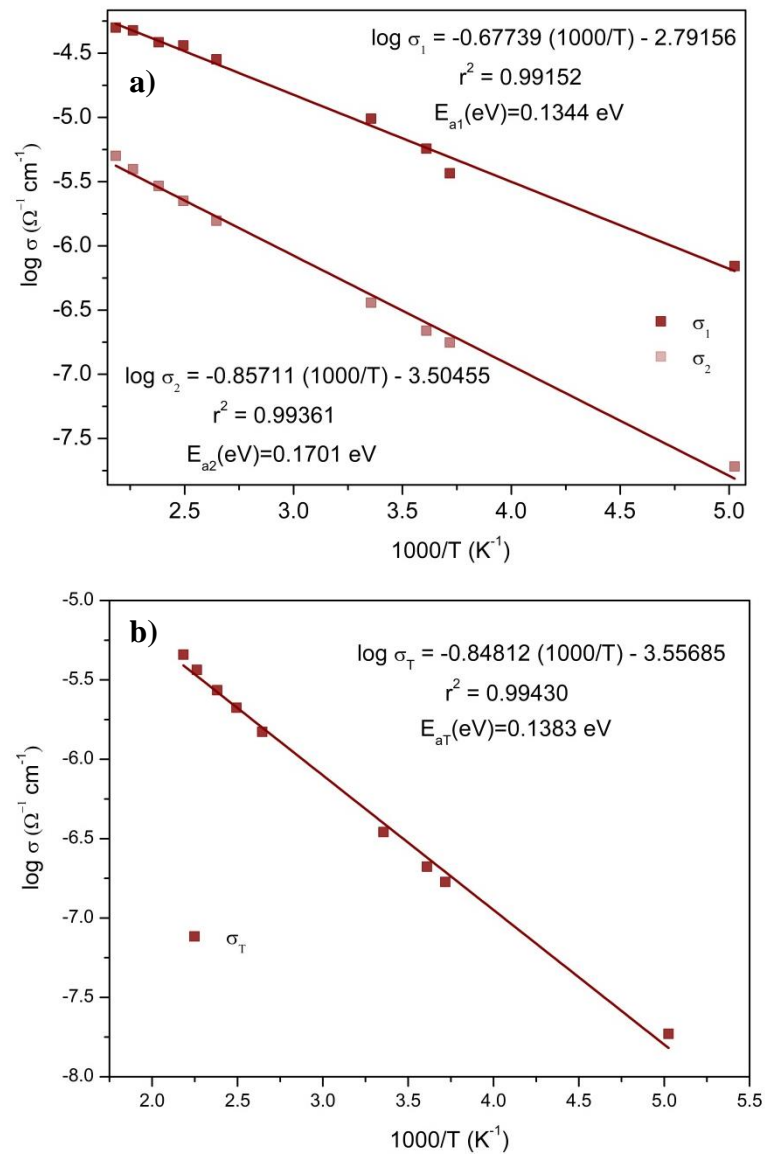


Figura 7.9. Representación de Arrhenius para los distintos componentes correspondientes a la composición SiCN tratada a 1200 °C

✓ SiCN 1400 °C

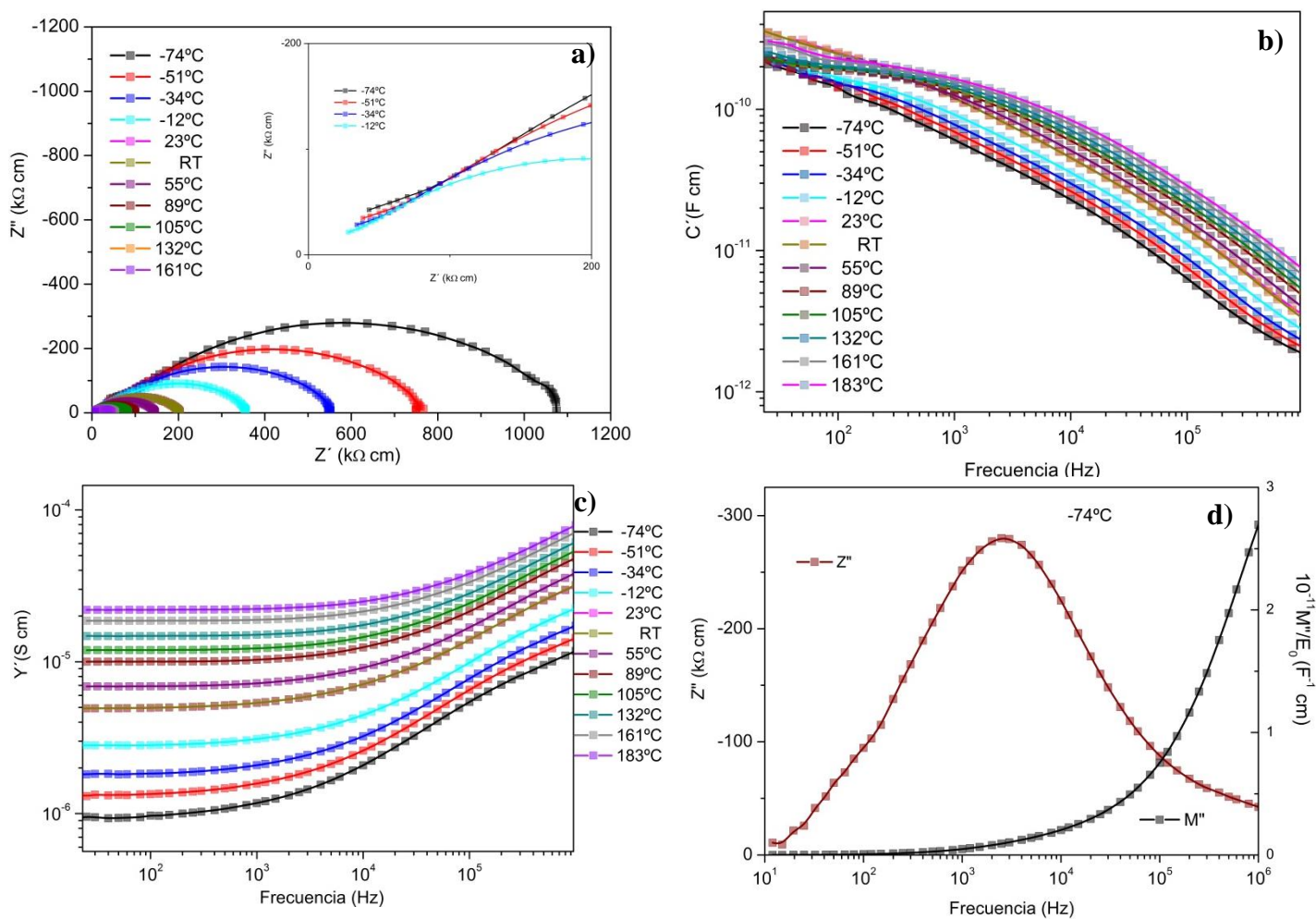


Figura 7.10. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia compleja de las cerámicas de tipo SiCN ceramificadas a 1400 °C (1h) **a)** representación de la impedancia compleja, parte real frente a parte imaginaria ($Z'-Z''$) **b)** Representación de la capacidad en el rango de frecuencia medido ($C'- Frec (Hz)$) **c)** Representación de la admitancia en el rango de frecuencia medido ($Y'- Frec (Hz)$) **d)** Representación de la impedancia compleja en el rango de frecuencia medido ($Z'- Frec (Hz)$) y el M''/E_0 en el rango de frecuencia medido ($(M''/E_0)- Frec (Hz)$).

La pastilla cerámica obtenida mediante tratamiento térmico a una temperatura de 1400 °C muestra el comportamiento más complejo de las tres. Se ha llevado a cabo el estudio de la misma en el rango de temperatura que va desde -74 °C a 183 °C. Esta muestra es la menos resistiva de todas, por lo que se puede establecer una tendencia inversa entre la resistividad y la temperatura de procesado. También se trata de un material no homogéneo eléctricamente, ya que en la figura 7.10.a se observa un

semicírculo muy distorsionado, en el que puede intuirse un semicírculo de baja resistencia a frecuencias elevadas (Inset de Figura 7.10a). Desafortunadamente las medidas a frecuencias superiores a 10^6 Hz resultaron muy ruidosas para definir en más detalle los diferentes semicírculos, lo que no permite definir el elemento más conductor al no llegar las medidas de impedancia a cortar el eje X en la representación Cole-Cole (Figura 7.10.a). Igualmente, se puede observar en la figura 7.10.d como los máximos de los picos Z'' - Frec (Hz) y (M''/E_0) - Frec (Hz) aparecen muy desplazados. De hecho, solo el máximo correspondiente a M''/E_0 puede detectarse. La interfase se muestra dominante hasta el punto de que ni siquiera a las frecuencias superiores puede detectarse el “bulk”. Manteniendo la identificación planteada en la sección anterior, la interfase corresponde a la zona amorfa de la cerámica y el bulk a la fase carbonosa. La conductividad de la fase carbón es muy superior a la de la fase cerámica, como es esperable, con una conductividad de casi un orden de magnitud superior al obtenido en la cerámica preparada a 1200 °C. Esto puede explicarse con la mayor cristalinidad de los “clusters” de carbón libre como consecuencia del recocido a temperatura superior, tal y como se apreciaba en los espectros Raman (Figura 6.3, Capítulo 6). En cualquier caso, la fase amorfa cerámica es el componente dominante de la respuesta eléctrica puesto que la fase carbón corresponde tan solo a un 20% en peso del total de la muestra. A estas temperaturas se ha producido un importante reordenamiento del carbón turboestrático tal y como se describe en el capítulo anterior. Este ordenamiento puede ser responsable del incremento de la conductividad en esta muestra. En cualquier caso, el achatamiento del semicírculo en la Figura 7.10.a y la forma de la representación del módulo en 7.10.d dan idea de que este elemento puede también ser a su vez eléctricamente no homogéneo lo que podría deberse a la coexistencia de zonas nanocristalinas de Si_3N_4 y de zonas amorfas de SiCN. Por tanto, la compleja estructura que adopta la PDC a estas temperaturas deriva en una respuesta eléctrica igualmente compleja, difícil de analizar en detalle.

En la figura 7.11 se lleva a cabo la representación tipo Arrhenius de la conductividad medida a distintas temperaturas. Se observa como los datos experimentales correspondientes al primer componente (menos resistivo, fase carbonosa) se ajustan a una línea recta con un coeficiente de correlación r^2 de 0.97 y obteniéndose una energía de activación, expresada en eV, de 0.084 eV. Los datos

experimentales correspondientes al segundo componente (más resistivo, zona amorfa de la cerámica) se ajustan con un coeficiente de correlación r^2 de 0.99 y obteniéndose una energía de activación, expresada en eV, de 0.103 eV. Las energías de activación de ambos componentes son menores que las obtenidas para la cerámica obtenida a 1200 °C, lo que indica que los cambios en conductividad con la temperatura del material preparado a una temperatura de 1400 °C son incluso menores que los del preparado a 1200 °C.

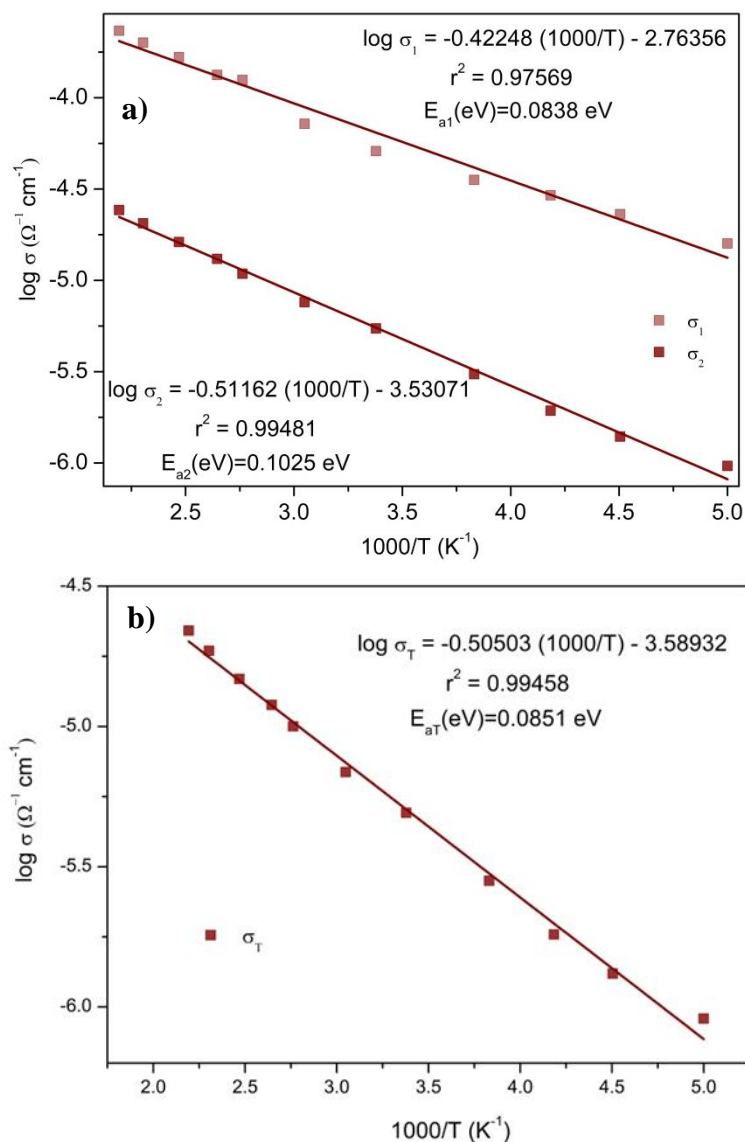


Figura 7.11. Representación de Arrhenius para **a)** los distintos componentes **b)** total correspondientes a la composición SiCN tratada a 1400 °C

7.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA DE CERÁMICAS OBTENIDAS A PARTIR DEL PRECURSOR POLIMÉRICO TTCS (SiCO).

A continuación, se muestran las medidas de espectroscopía de impedancia compleja de pastillas correspondientes a la composición SiCO, preparadas por descomposición térmica del precursor TTCS y posterior recocido a distintas temperaturas (1000 °C, 1200 °C y 1400 °C) en atmósfera inerte utilizando flujo de Ar.

✓ **SiCO 1000 °C**

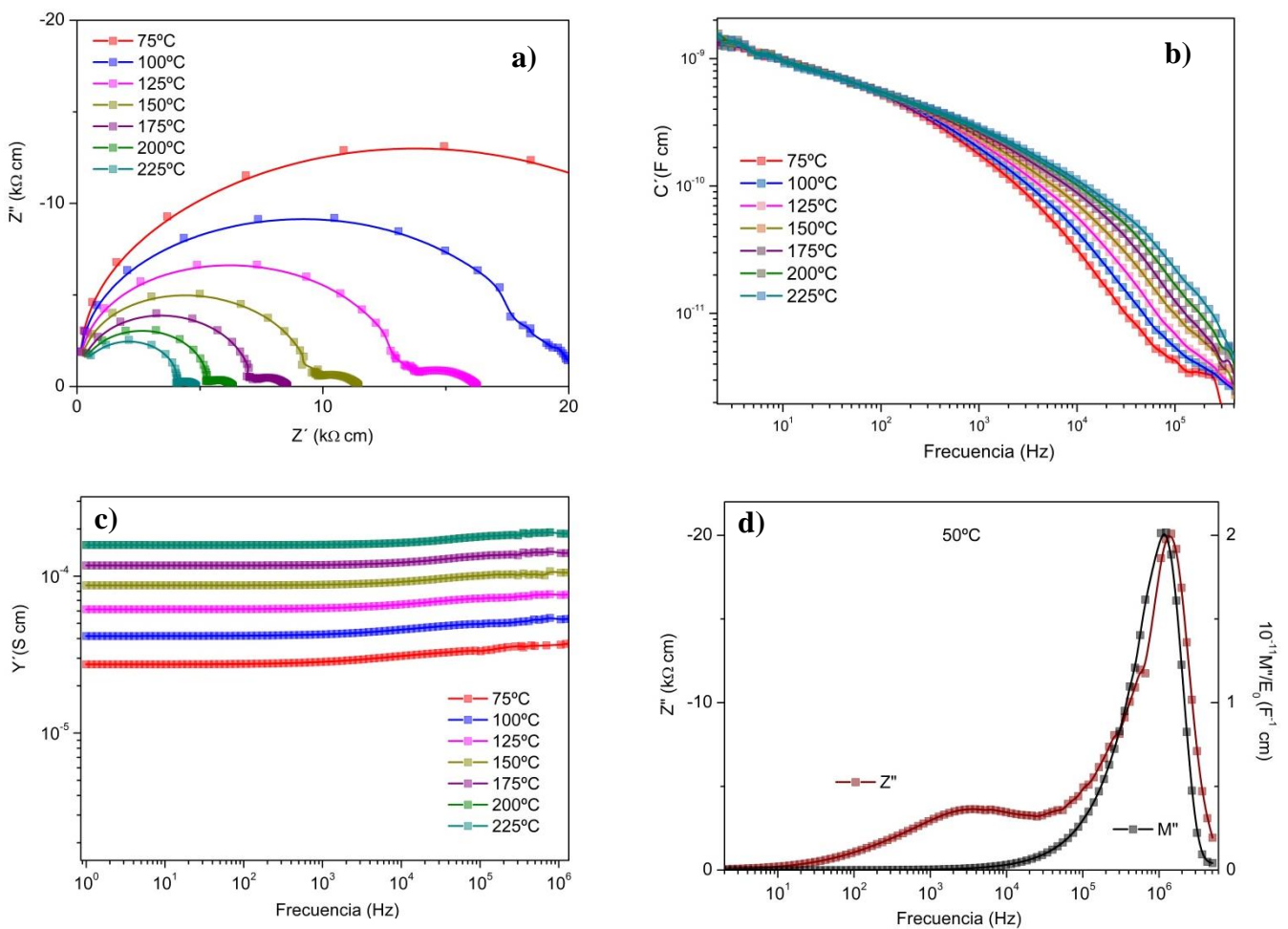


Figura 7.12. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia compleja de las cerámicas de tipo SiCO ceramificadas a 1000 °C (1h) **a)** representación de la impedancia compleja, parte real frente a parte imaginaria (Z' - Z'') **b)** Representación de la capacidad en el rango de frecuencia medido (C' - Frec (Hz)) **c)** Representación de la admitancia en el rango de frecuencia medido (Y' - Frec (Hz)) **d)** Representación de la impedancia compleja en el rango de frecuencia medido (Z'' - Frec (Hz)) y el M''/E_0 en el rango de frecuencia medido ((M''/E_0) - Frec (Hz))

En la figura 7.12.a se observan dos semicírculos bien definidos, lo que indica que, a diferencia de lo observado para la composición SiCN, en este caso el material es eléctricamente no homogéneo incluso preparado a una temperatura de tan solo 1000 °C. Además, en la figura 7.12.d, las representaciones de la parte imaginaria de la impedancia y del módulo muestran claramente la existencia de más de un componente por la presencia de más de un máximo en la representación de Z'' frente a la Frecuencia (Hz). Esto indica, por tanto, que el material microestructuralmente está compuesto por varios componentes. El componente dominante a frecuencias altas se caracteriza por una resistividad aproximadamente 4 veces mayor (de acuerdo con la altura de los máximos en la representación de Z'' frente a la frecuencia) y unas capacidades muy inferiores, menores de 10 pF. En cambio, el componente dominante a frecuencias bajas tiene una resistencia pequeña de en torno a 10 k Ω *cm y capacidades muy elevadas, superiores a 10⁻⁹ F*cm.

De acuerdo con la caracterización de esta composición, descrita en el capítulo anterior, las pastillas de SiCO ya presentan una cierta segregación de la fase de carbón libre, debido probablemente a la presencia de este elemento en cantidades significativas. Sin embargo, la fase cerámica se mantiene amorfa a la difracción de rayos X. El hecho de que la fase cerámica esté compuesta en este caso por nanodominios de SiC³⁶⁻³⁸ en lugar de Si₃N₄ podría justificar la menor resistividad observada.^{1-2, 5, 39-40}

En la figura 7.13 se lleva a cabo la representación de Arrhenius de la conductividad. Se observa como los datos experimentales correspondientes al primer componente se ajustan a una línea recta con un coeficiente de correlación r^2 de 0.986 y obteniéndose una energía de activación, expresada en eV, de 0.216 eV. En cambio, las medidas del segundo componente se ajustan con un coeficiente de correlación r^2 de 0.995, obteniéndose una energía de activación, expresada en eV, de 0.200 eV.

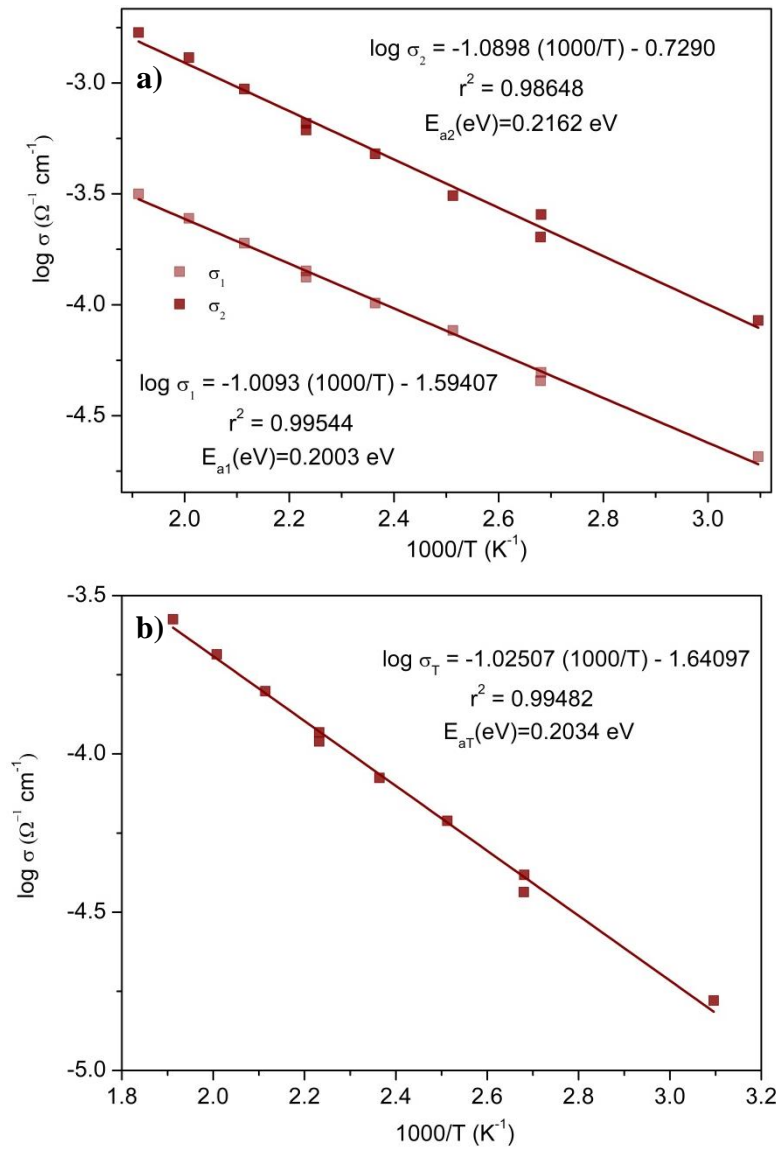


Figura 7.13. Representación de Arrhenius para **a)** los distintos componentes **b)** total correspondientes a la composición SiCO tratada a 1000 °C

✓ SiCO 1200 °C

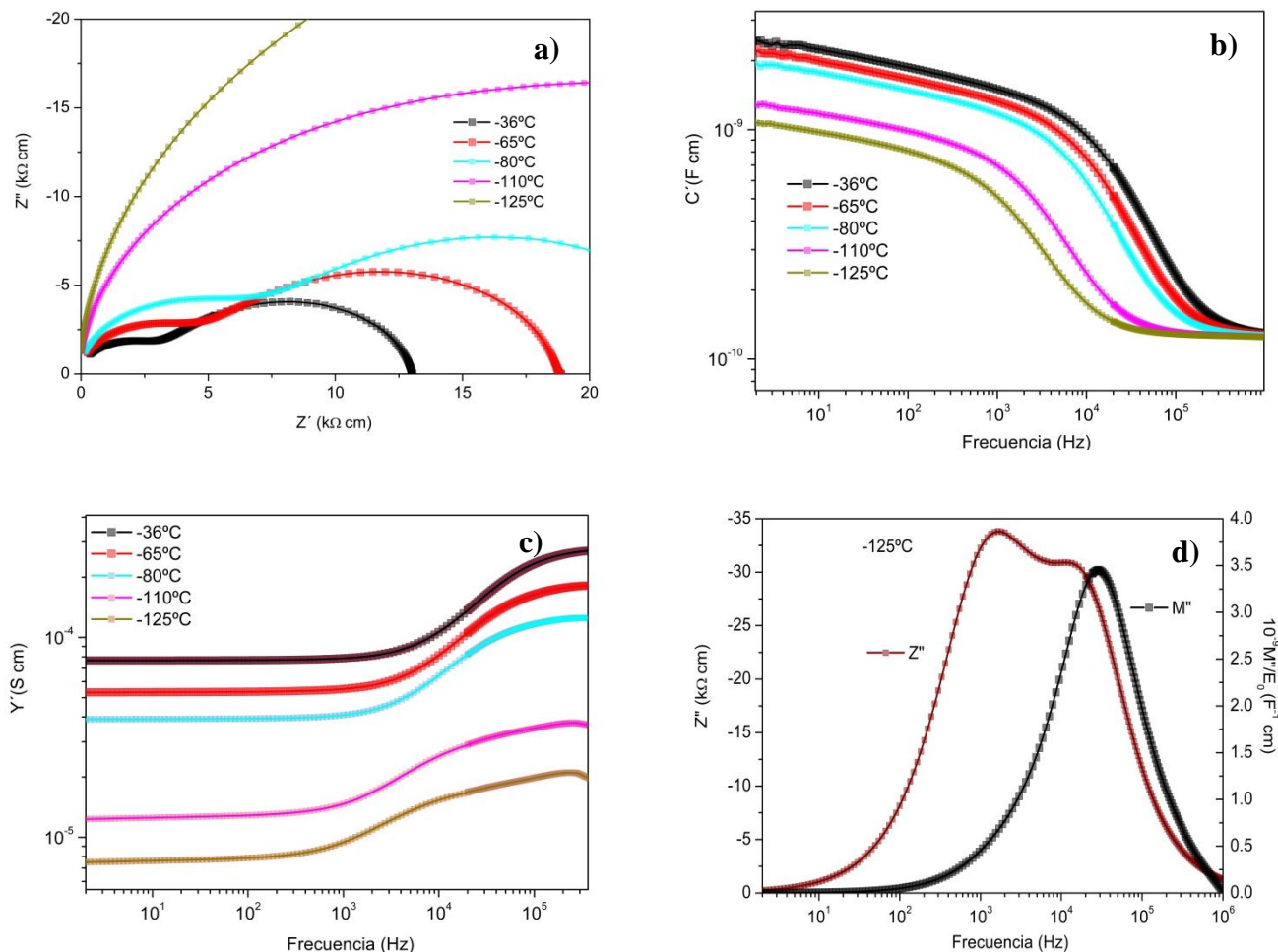


Figura 7.14. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia compleja de las cerámicas de tipo SiCO ceramificadas a 1200 °C (1h) **a)** representación de la impedancia compleja, parte real frente a parte imaginaria ($Z'-Z''$) **b)** Representación de la capacidad en el rango de frecuencia medido ($C'- Frec (Hz)$) **c)** Representación de la admitancia en el rango de frecuencia medido ($Y'- Frec (Hz)$) **d)** Representación la impedancia compleja en el rango de frecuencia medido ($Z''- Frec (Hz)$) y el M''/E_0 en el rango de frecuencia medido ($(M''/E_0)- Frec (Hz)$)

La pastilla de composición SiCO, preparada a 1200 °C, es ya muy conductora por lo que no puede medirse a temperatura ambiente. Así, se han realizado medidas a distintas temperaturas por debajo de la ambiente. Al igual que la pastilla preparada a 1000 °C, se trata de un material no homogéneo eléctricamente, ya que como se muestra

en la figura 7.14.a se observa un semicírculo doble. La figura 7.14b muestra los dos componentes de forma nítida, con el elemento de baja frecuencia descrito por una capacidad de alrededor de $2 \cdot 10^{-9}$ F, mientras que el dominante a alta frecuencia presenta una capacidad de $1 \cdot 10^{-10}$ F. Los valores de la conductividad a baja frecuencia son ligeramente superiores a los del material preparado a 1000 °C mientras que en el caso de alta frecuencia el incremento es más importante (figura 7.14.c). En la Figura 7.14d se observa un doble pico en la representación de Z'' , correspondientes a las resistencias dominantes a cada frecuencia. En cambio, M'' solo muestra un pico para el elemento de menor capacidad, en este caso correspondiente al elemento dominante a altas frecuencias. Los valores de capacidad obtenidos son muy elevados, entre 10^{-9} y 10^{-10} F. Estos valores normalmente se asocian a conducción por borde de grano o interfase por lo que no se aprecia la conducción del “bulk” como en las pastillas caracterizadas anteriormente. Esto podría atribuirse a que la fase cerámica amorfa no participe realmente en la conducción, habiéndose alcanzado el límite de percolación de tal manera que el desarrollo de la fase carbonosa permite un contacto casi continuo a través de la pastilla. La presencia de dos elementos podría relacionarse por un lado a la fracción de carbón libre y por otro lado a los dominios compuestos por nanodominios de SiC.^{5, 40-42}

Finalmente, en la figura 7.15 se lleva a cabo la representación tipo Arrhenius de la conductividad. Ante la complejidad de la deconvolución de las curvas experimentales obtenidas, debido a que los componentes se encuentran muy solapados, sólo se aporta la energía de activación para la conductividad total de la muestra, sin llevar a cabo, la separación de los diferentes componentes de conducción de la muestra. Se observa como los datos experimentales se ajustan a una línea recta con un coeficiente de correlación r^2 de 0.984 y obteniéndose una energía de activación, expresada en eV, de 0.084 eV.

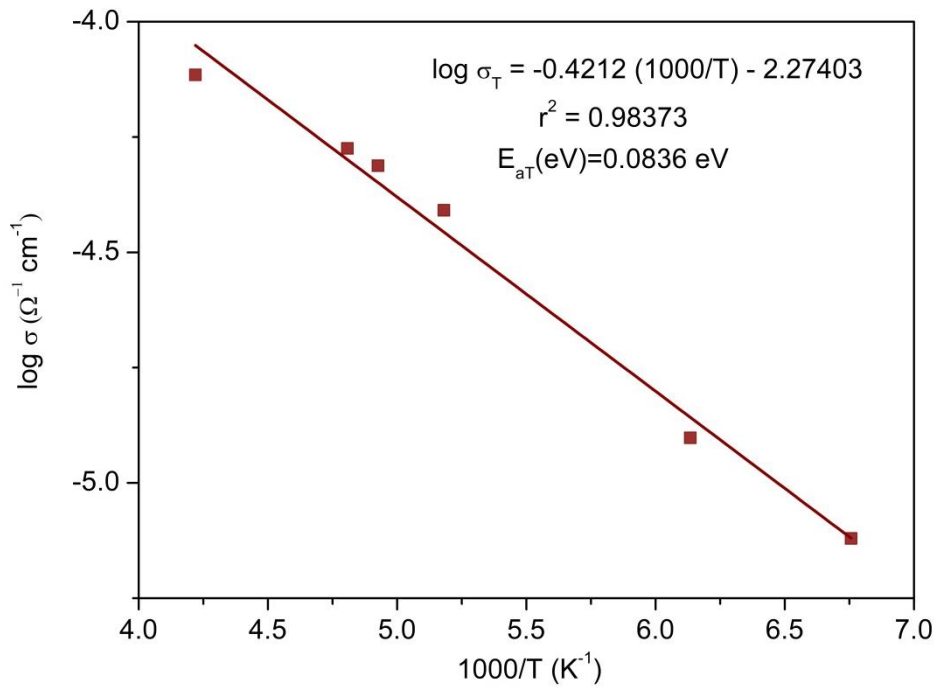


Figura 7.15. Representación de Arrhenius correspondiente a la composición SiCO tratada a 1200 °C.

✓ **SiCO 1400 °C**

La muestra cerámica de tipo SiCO obtenida mediante ceramificación a 1400 °C es muy conductora por lo que no pudo medirse mediante espectroscopía de impedancia para caracterizarla ni siquiera a temperatura de nitrógeno de líquido. Por tanto, esta muestra no se ha podido caracterizar.

7.5. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA AMBOS SISTEMAS CERÁMICOS (SiCN Y SiCO)

A continuación, se lleva a cabo la comparación de los sistemas cerámicos SiCN y SiCO, representando la conductividad en forma de Arrhenius para cada una de ellos en el mismo rango de temperaturas (-150 °C a 400 °C). Además se compara la evolución de la conductividad total de cada una de las muestras ceramificadas a las temperaturas de 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C.

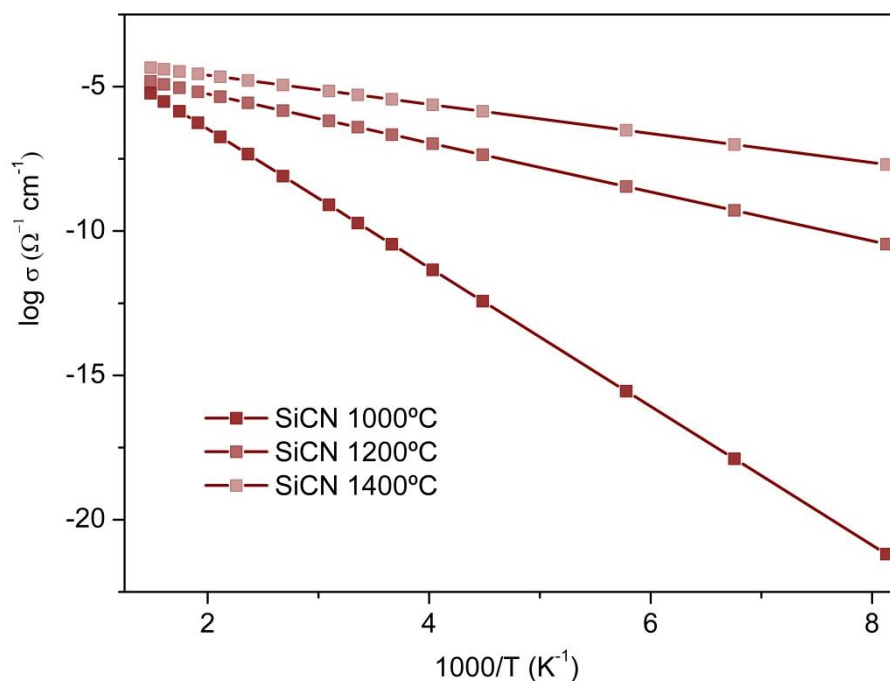


Figura 7.16. Comparación de la conductividad total representada en forma de Arrhenius para SiCN ceramificado a 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C en el rango de temperaturas de -150 °C a 400 °C.

En la figura 7.16 se compara en una representación de tipo Arrhenius los valores de conductividad total en función de la temperatura para la muestra SiCN ceramificada a diferentes temperaturas. En esta figura, se pone de manifiesto que al aumentar la temperatura de ceramificación del sistema cerámico de tipo SiCN obtenido a partir del precursor polimérico CERASET (polyureavinylsilazane), disminuye la energía de activación estimada a partir de la pendiente de la representación de Arrhenius, lo que se

traduce en un menor cambio de la conductividad con la temperatura. Igualmente, la conductividad de las muestras cerámicas se incrementa notablemente con la temperatura de tratamiento debido a los cambios estructurales inducidos por la temperatura como son la formación de nanocristales de Si_3N_4 y la segregación y cristalización de zonas ricas en carbón turbostrático.

En la figura 7.17 se compara la conductividad total representada en forma de Arrhenius para la muestra de SiCO ceramificada a 1000 °C, 1200 °C, poniéndose de manifiesto que al aumentar la temperatura de ceramificación del sistema cerámico de tipo SiCO, al igual que ocurre con las cerámicas de tipo SiCN, disminuye la energía de activación calculada a partir de la representación de Arrhenius, lo que se traduce en un menor cambio de la conductividad con la temperatura. Además se observa como a una misma temperatura, aumenta la conductividad de las muestras cerámicas al aumentar la temperatura de preparación.

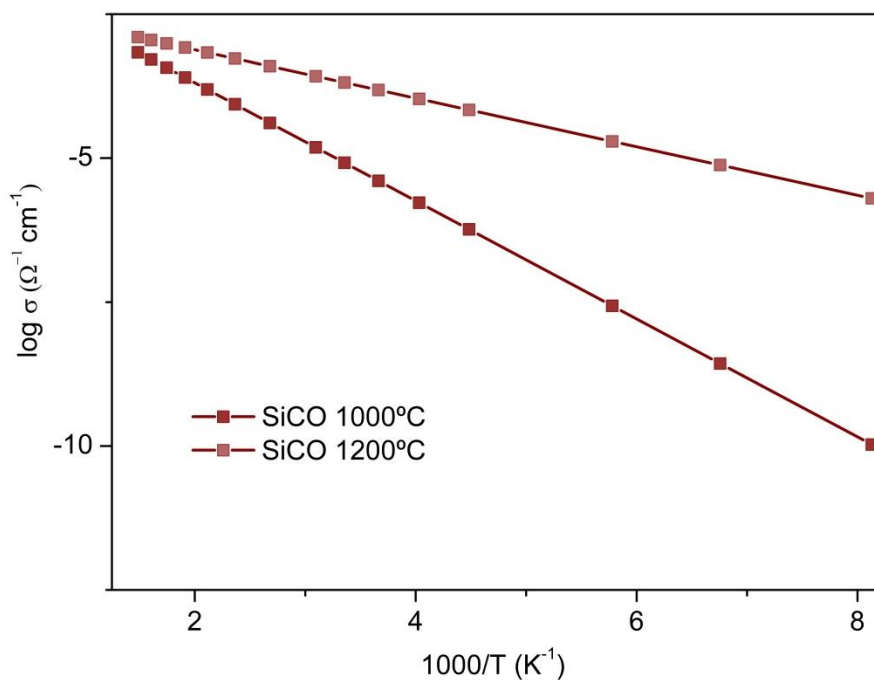


Figura 7.17. Comparación de la conductividad total representada en forma de Arrhenius para SiCO ceramificado a 1000 °C y 1200 °C.

En la figura 7.18, se comparan los dos tipos de cerámicas, SiCN y SiCO, ceramificadas a la misma temperatura (1000 °C). Se observa que las cerámicas de composición SiCO son bastante más conductoras, probablemente debido a su mayor contenido de carbón y a la formación de zonas cristalinas de SiC, que también presenta una elevada conductividad en comparación con el Si_3N_4 .^{4, 8, 15}

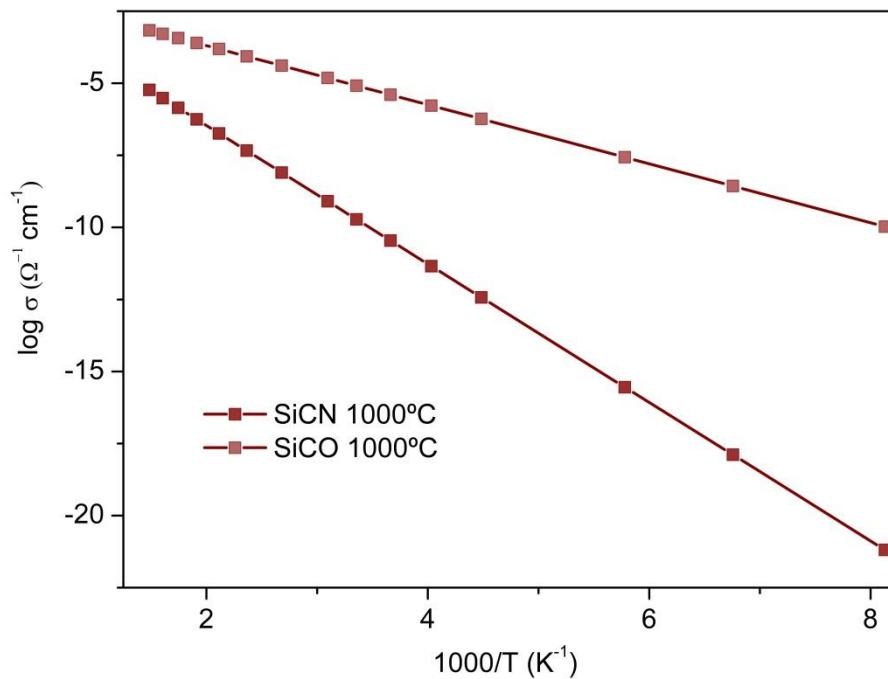


Figura 7.18. Comparación de la conductividad total representada en forma de Arrhenius de las cerámicas SiCN y SiCO, ambas obtenidas a una temperatura de ceramificación de 1000 °C.

7.6. CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha presentado la caracterización eléctrica mediante espectroscopía de impedancia compleja de dos tipos de sistemas cerámicos PDCs, un sistema de tipo SiCN obtenido a partir del precursor polimérico comercial CERASET y un sistema cerámico de tipo SiCO obtenido a partir del precursor polimérico comercial TTCS, obteniéndose ambos tipos de cerámicas a tres temperaturas diferentes de ceramificación (1000 °C, 1200 °C y 1400 °C). Se obtienen las siguientes conclusiones:

- ✓ De manera general, al aumentar la temperatura de preparación, aumenta la conductividad de las muestras cerámicas obtenidas.
- ✓ A una misma temperatura de preparación, es más conductora la muestra cerámica de tipo SiCO que la muestra de tipo SiCN debido a que las cerámicas de tipo SiCO tienen mayor contenido en carbono libre, que a medida que cristaliza forma caminos de conducción en la matriz de cerámica. La fase de carbono tiene una función conductora predominante en el mecanismo de conducción de la muestra.
- ✓ En las muestras de tipo SiCN, a medida que se aumenta la temperatura de ceramificación la conductividad de la muestra aumenta pero este cambio de conductividad se ve afectado en menor medida que en las muestras de tipo SiCO, explicándose este efecto nuevamente con el contenido en carbono.

7.7. REFERENCIAS.

1. Trassl, S.; Puchinger, M.; Rossler, E.; Ziegler, G., Electrical Properties of Amorphous SiC_xN_yH_z-Ceramics Derived from Polyvinylsilazane. *Journal of the European Ceramic Society* **2003**, *23*, 781-789.
2. Haluschka, C.; Engel, C.; Riedel, R., Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Polysilazanes Part II. Investigation of Electrical Properties. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1365-1374.
3. Trassl, S.; Motz, G.; Rossler, E.; Ziegler, G., Characterisation of the Free-Carbon Phase in Precursor-Derived SiC_n Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *293*, 261-267.
4. Trassl, S.; Kleebe, H. J.; Stormer, H.; Motz, G.; Rossler, E.; Ziegler, G., Characterization of the Free-Carbon Phase in Si-C-N Ceramics: Part II, Comparison of Different Polysilazane Precursors. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 1268-1274.
5. Cordelair, J. G., P., Electrical Conductivity Measurements as a Microprobe for Structure Transitions in Polysiloxane Derived Si-O-C Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1947-1957.
6. Wang, Y.; Jiang, T.; Zhang, L.; An, L., Electron Transport in Polymer-Derived Amorphous Silicon Oxycarbonitride Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92*, 1603-1606.
7. Saha, A.; Raj, R.; Williamson, D. L., A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived SiC_n. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 2188-2195.
8. Kroll, P., Modeling the 'Free Carbon' Phase in Amorphous Silicon Oxycarbide. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351*, 1121-1126.
9. Trassl, S.; Motz, G.; Rossler, E.; Ziegler, G., Characterization of the Free Carbon Phase in SiC_n Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *293-295*, 7.
10. Resta, N.; Kohler, C.; Trebin, H. R., Molecular Dynamics Simulations of Amorphous Si-C-N Ceramics: Composition Dependence of the Atomic Structure. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 1409-1414.
11. Kroll, P., Modelling and Simulation of Amorphous Silicon Oxycarbide. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1657-1668.
12. Kroll, P., Modelling Polymer-Derived Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 163-174.

13. Kroll, P., Searching Insight into the Atomistic Structure of Sico Ceramics. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 10528.
14. Saha, A.; Raj, R.; Williamson, D. L.; Kleebe, H. J., Characterization of Nanodomains in Polymer-Derived Sicn Ceramics Employing Multiple Techniques. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *88*, 232-234.
15. Mera, G.; Tamayo, A.; Nguyen, H.; Sen, S.; Riedel, R., Nanodomain Structure of Carbon-Rich Silicon Carbonitride Polymer-Derived Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1169-1175.
16. Bill, J., et al., Investigations into the Structural Evolution of Amorphous Si-C-N Ceramics from Precursors. *Zeitschrift Fur Metallkunde* **2000**, *91*, 335-351.
17. Kawamura, K.; Jenkins, G. M.; Ban, L. L., Formation and Structure of Polymeric Carbons. *Proceedings of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering sciences* **1972**, *327*, 501-517.
18. Michelle Morcos, R.; Mera, G.; Navrotsky, A.; Varga, T.; Riedel, R.; Poli, F.; Müller, K., Enthalpy of Formation of Carbon-Rich Polymer-Derived Amorphous Sicn Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 3349-3354.
19. Cordelair, J.; Greil, P., Electrical Characterization of Polymethylsiloxane/Mosi2-Derived Composite Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2256-2259.
20. Geissinger, A.; Oberle, J.; Teschner, W.; Boeder, H.; Heussner, K. H., Ceramic Electric Resistor. Google Patents: 1999.
21. Plachky, T.; Lences, Z.; Hric, L.; Sajgalik, P.; Balaz, P.; Riedel, R.; Kleebe, H. J., Processing and Mechanical Properties of Si₃N₄ Composites Employing Polymer-Derived Sialoc as Sintering Aid. *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 759-767.
22. Ionescu, E.; Francis, A.; Riedel, R., Dispersion Assessment and Studies on Ac Percolative Conductivity in Polymer-Derived Si-C-N/Cnt Ceramic Nanocomposites. *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 2055-2062.
23. Bhandavat, R.; Singh, G., Stable and Efficient Li-Ion Battery Anodes Prepared from Polymer-Derived Silicon Oxycarbide–Carbon Nanotube Shell/Core Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 11899-11905.
24. Zhang, J.; Xu, C.; Liu, Z.; Wang, W.; Xin, X.; Shen, L.; Zhou, X.; Zhou, J.; Huang, Q., Enhanced Rate Capability of Polymer-Derived Sicn Anode Material for

Electrochemical Storage of Lithium with 3-D Carbon Nanotube Network Dispersed in Nanoscale. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *15*, 3067-3075.

25. Shen, J.; Ahn, D.; Raj, R., C-Rate Performance of Silicon Oxycarbide Anodes for Li Plus Batteries Enhanced by Carbon Nanotubes. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 2875-2878.

26. Katsuda, Y.; Gerstel, P.; Janakiraman, N.; Bill, J.; Aldinger, F., Reinforcement of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics with Carbon Nanotubes. *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 3399-3405.

27. David, L.; Shareef, K. M.; Abass, M. A.; Singh, G., Three-Dimensional Polymer-Derived Ceramic/Graphene Paper as a Li-Ion Battery and Supercapacitor Electrode. *Rsc Advances* **2016**, *6*, 53894-53902.

28. Dalcanale, F.; Grossenbacher, J.; Blugan, G.; Gullo, M. R.; Brugger, J.; Tevaearai, H.; Graule, T.; Kuebler, J., Cnt and Pdc: A Fruitful Association? Study of a Polycarbosilane-Mwcnt Composite. *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 2215-2224.

29. Bhandavat, R.; Singh, G., Synthesis, Characterization, and High Temperature Stability of Si(B)C_n-Coated Carbon Nanotubes Using a Boron-Modified Poly(Ureamethylvinyl)Silazane Chemistry. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95*, 1536-1543.

30. Macdonald, D. D., Reflections on the History of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1376-1388.

31. Jacobson, N., Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 3-28.

32. Graziani, T., Degradation of Silicon Carbide-Based Materials in a High Temperature Combustion Environment. *Key engineering materials* **1996**, *113*, 153-164.

33. West, A. R.; Sinclair, D. C.; Hirose, N., Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy. *Journal of Electroceramics* **1997**, *1*, 7.

34. Jonsher, A. K., *Dielectric Relaxation in Solids*; Chelsea Dielectric Press: London, 1983.

35. Jonsher, A. K., *Universal Relaxation Law*; Chelsea Dielectric Press: London, 1996.

36. Filsinger, D.; Bourrie, D., Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, *73*, 1726-1732.

37. Parmentier, J.; Babonneau, F.; Soraru, G. D., Influence of the Microstructure on the High Temperature Behaviour of Gel-Derived Sioc Glasses. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 817-824.
38. Bahloul-Hourlier, D.; Latournerie, J.; Dempsey, P., Reaction Pathways During the Thermal Conversion of Polysiloxane Precursors into Oxycarbide Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 979-985.
39. Liew, L. A.; Saravanan, R. A.; Bright, V. M.; Dunn, M. L.; Daily, J. W.; Raj, R., Processing and Characterization of Silicon Carbon-Nitride Ceramics: Application of Electrical Properties Towards Mems Thermal Actuators. *Sensors and Actuators a-Physical* **2003**, *103*, 171-181.
40. Van Lam, N.; Zanella, C.; Bettotti, P.; Soraru, G. D., Electrical Conductivity of Siocn Ceramics by the Powder-Solution-Composite Technique. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97*, 2525-2530.
41. Nguyen, V. L.; Zanella, C.; Bettotti, P.; Soraru, G. D.; Hay, R., Electrical Conductivity of Siocn Ceramics by the Powder-Solution-Composite Technique. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97*, 2525-2530.
42. Walters, C. C.; Kliewer, C. E.; Awwiller, D. N.; Rudnicki, M. D.; Passey, Q. R.; Lin, M. W., Influence of Turbostratic Carbon Nanostructures on Electrical Conductivity in Shales. *International Journal of Coal Geology* **2014**, *122*, 105-109.

CAPÍTULO 8:

*ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE LA CERÁMICA
DE COMPOSICIÓN SiCN.*

8.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha mencionado con anterioridad, una de las aplicaciones con mayor potencial propuestas para las cerámicas derivadas de polímeros es su uso como recubrimientos protectores debido a su elevada resistencia a la oxidación y su estabilidad térmica, por lo que podrían utilizarse incluso en condiciones extremas de temperatura.^{1-7 1-2, 8-15} En general, los estudios de oxidación realizados hasta la fecha muestran curvas de oxidación de forma parabólica de las cuales se deducen energías de activación (E_a) semejantes a los valores obtenidos para fases puras de SiC y Si₃N₄.^{8, 12 1, 8, 10, 16-18} Igualmente, se ha mostrado la formación de una capa densa y continua de óxido (sin burbujas o grietas), con una interfase óxido-cerámica. Entre estos trabajos se pueden encontrar algunos estudios cinéticos sencillos, en los que la oxidación se monitoriza a partir de la ganancia de peso mediante termogravimetría o a partir del espesor de la capa de óxido formada.^{1-2, 5, 12-15, 19-20} A pesar de todo, ninguno de estos estudios presta una atención detallada a la cinética del proceso por lo que la posibilidad de hacer predicciones a partir de los parámetros cinéticos aportados presenta importantes limitaciones. La mayoría de dichos trabajos se centran en determinar de forma cualitativa la influencia de aditivos.^{5, 14-15, 20-22} Entre los elementos más estudiados, destaca el boro por sus buenos resultados, mostrando la composición SiBCN la mayor resistencia a la oxidación de entre todas las estudiadas.^{15, 22} También se han publicado diferentes estudios acerca de la influencia de aluminio^{5, 14} y zirconio^{12, 19, 23} así como del efecto de la microestructura de las cerámicas en la resistencia a la oxidación.²³⁻²⁴

En realidad, realizar el seguimiento de la oxidación mediante termogravimetría o mediante el crecimiento del espesor de la capa de óxido entraña importantes errores. En primer lugar, la oxidación de las PDCs implica pérdidas de peso además de ganancias pues a la formación de SiO₂ se contrapone la pérdida de parte del carbono libre presente en la cerámica. En segundo lugar, la capa de óxido formada es necesariamente no uniforme, lo que hace difícil realizar medidas representativas. Para evitar esos problemas, en este capítulo se propone un método alternativo para realizar el seguimiento del proceso de oxidación. Mediante difracción de rayos X se ha seguido la evolución de la reflexión ($2\theta=22^\circ$) del óxido de silicio que se va formando a medida que la cerámica se va oxidando a distintas temperaturas.

8.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este capítulo es el estudio de la resistencia a la oxidación de las cerámicas avanzadas obtenidas a partir del precursor polimérico, CERASET y con el objetivo de estudiar detalladamente la cinética de este proceso y conocer el comportamiento del material cuando se somete a condiciones ambientales extremas.

Los objetivos de este capítulo, por tanto, se enumeran de la siguiente manera:

- Estudio de la cinética del proceso de oxidación de cerámicas avanzadas obtenidas a partir del precursor polimérico comercial CERASET (polyureavinylsilazane) sometidos a los procesos de ceramificación a 1000 °C.
- Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido SEM de los polvos obtenidos oxidados.
- Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido STEM-FIB de los polvos obtenidos oxidados.

8.3. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA OXIDACIÓN DE CERÁMICAS OBTENIDAS A PARTIR DEL PRECURSOR POLIMÉRICO CERASET

Para estudiar la cinética de oxidación de cerámicas de composición SiCN, se han preparado polvos cerámicos ceramificados a una temperatura de 1000°C siguiendo el procedimiento descrito en apartados anteriores. A continuación, se han sometido a tratamientos en condiciones isoterma a temperaturas de 1350, 1400 y 1450 °C en flujo de aire de 120 cc/min. Los tratamientos se han interrumpido a distintos intervalos de tiempo y las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X. Para cuantificar el grado de avance de la reacción se ha usado la intensidad de la reflexión ($2\theta=22^\circ$) del SiO₂, producido como consecuencia de la oxidación en relación a la intensidad de la reflexión ($2\theta=28.5^\circ$) de un patrón de silicio, añadido en una proporción del 5% en peso a la muestra oxidada.

8.3.1. Diagramas de difracción de rayos X

En la figura 8.1 se muestran los difractogramas obtenidos para polvos cerámicos sometidos a una temperatura de 1350 °C durante distintos tiempos.

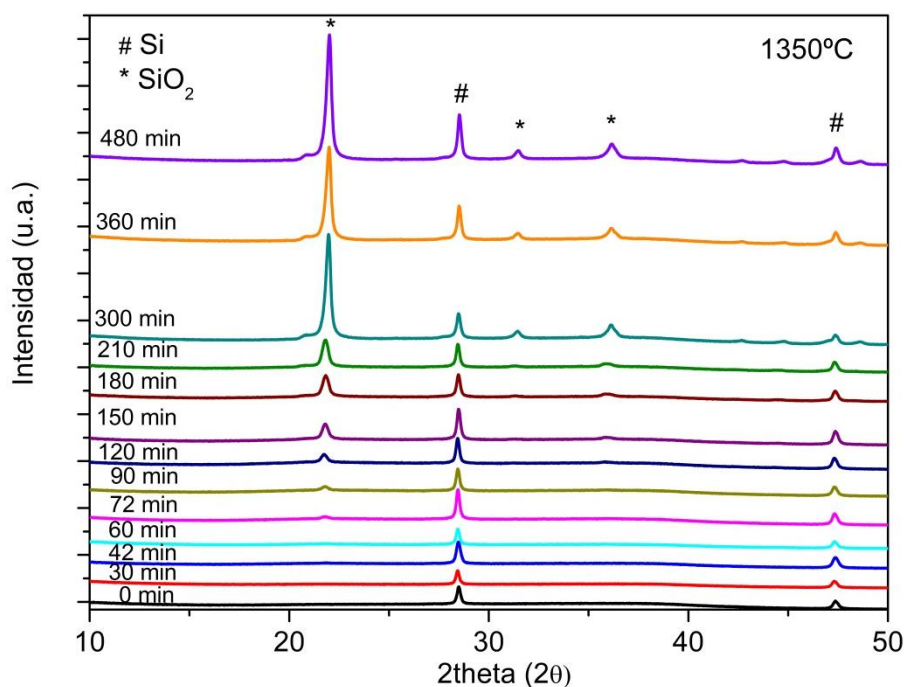


Figura 8.1. Diagramas de DRX de la mezcla de cada alícuota con 5% de patrón de silicio para cada uno de los tiempos de isoterma en el proceso de pirólisis a 1350 °C.

Se observa como la reflexión correspondiente al pico principal de sílice ($2\theta=22^\circ$, con unos índices de Miller $(hkl)=101$ y un espaciado $d=4.03974 \text{ \AA}$) no aparece hasta transcurridos 42 minutos, tiempo a partir del cual aumenta de forma progresiva su intensidad a medida que el proceso de oxidación va avanzando. Esto indica la posible existencia de un periodo de inducción antes de la formación de los cristales de sílica. Teniendo en cuenta que la intensidad de las reflexiones en DRX pueden depender de la preparación de la muestra, para realizar el estudio cinético la intensidad de la reflexión ($2\theta=22^\circ$ con unos índices de Miller $(hkl)=101$ y un espaciado $d=4.03974 \text{ \AA}$) del SiO_2 se ha normalizado con respecto a un patrón de silicio ($2\theta=28.5^\circ$ con unos índices de Miller $(hkl)=111$) y un espaciado $d=3.13550 \text{ \AA}$). Comparando la relación existente entre el área bajo el pico de sílice y el área bajo el pico del patrón de silicio se puede obtener una estimación más fiable del incremento de cristalinidad en la cerámica. Así, la relación de áreas de ambos picos a distintos tiempos de tratamiento isotérmico a 1350°C se muestra en la tabla 6.1. Asimismo, en la tabla se incluye la conversión de dicha relación de áreas en grado de avance de reacción, α . El grado de avance de reacción varía entre 0 (antes de que se inicie el proceso) y 1 (cuando el proceso es completo). Se considera que la oxidación se ha completado en el momento en que la relación de áreas se mantiene invariante con el tiempo. En el caso del tratamiento a 1350°C , el proceso se completa tras 400 min de tratamiento, pues para tratamientos más largos no se aprecia variación significativa en la relación de intensidades de la reflexión de sílice con respecto a la de silicio, por lo que el sistema llega a un estado estacionario.

Tabla 8.1. Valores de ratios calculados (α) en relación al área bajo el pico de sílice ($2\theta=22^\circ$) y el área bajo el pico de silicio patrón ($2\theta=28.5^\circ$) para cada uno de los diagramas de difracción para los distintos tiempos de isoterma experimental de 1350°C calculados mediante ajuste con el software X'pert High Score Plus.

<i>Tiempo de isoterma</i>	$\frac{\text{Área pico SiO}_2}{\text{Área pico Si patrón}}$	<i>Grado de avance α</i>
0	0	0
30	0	0
42	0.066	0.018
60	0.129	0.036
72	0.184	0.052
90	0.3363	0.094
120	0.591	0.166
150	0.831	0.233
180	1.277	0.358
210	1.823	0.512
270	3.048	0.855
300	3.370	0.946
360	3.555	0.999
420	3.559	0.993
480	3.563	1

En la figura 8.2 se representa de forma gráfica el grado de avance de la oxidación con el tiempo a una temperatura de 1350°C . La curva presenta una forma sigmoidea con un punto de inflexión, lo cual es característico de procesos autoacelerados como los definidos por modelos cinéticos de nucleación y crecimiento (tipo Avrami-Erofeev),²⁵ lo que concuerda con el periodo de inducción observado por difracción de rayos X.

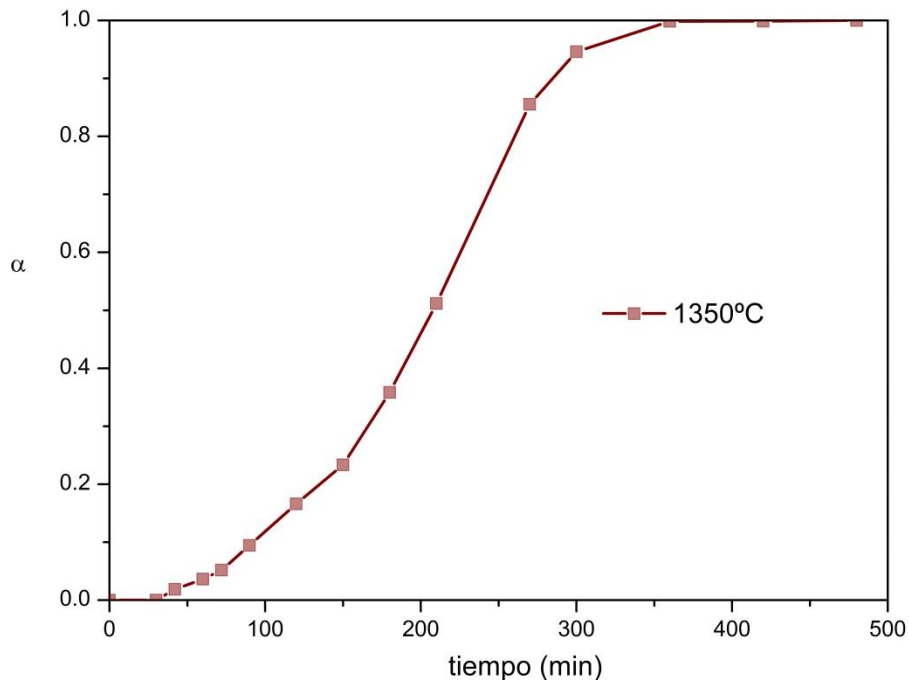


Figura 8.2. Representación de α con respecto al tiempo de isoterma para el proceso de pirólisis a 1350 °C del polvo cerámico obtenida a partir del precursor polimérico CERASET

En la figura 8.3 se muestran los difractogramas obtenidos a distintos tiempos para una muestra tratada a una temperatura de 1400 °C. En este caso se acelera la formación de los cristales de cristobalita (SiO_2), que ya se detectan tras un tiempo de 17 minutos con una reflexión de poca intensidad en el diagrama de difracción de rayos X. El estado estacionario se alcanza también a tiempos menores, en este caso aproximadamente a 305 minutos. La relación de áreas y su conversión en grado de avance de reacción se incluyen en la tabla 8.2 mientras que la representación gráfica de α frente al tiempo se muestra en la Figura 8.4. En la figura se aprecia de nuevo con claridad la forma sigmoidea típica de procesos autoacelerados.

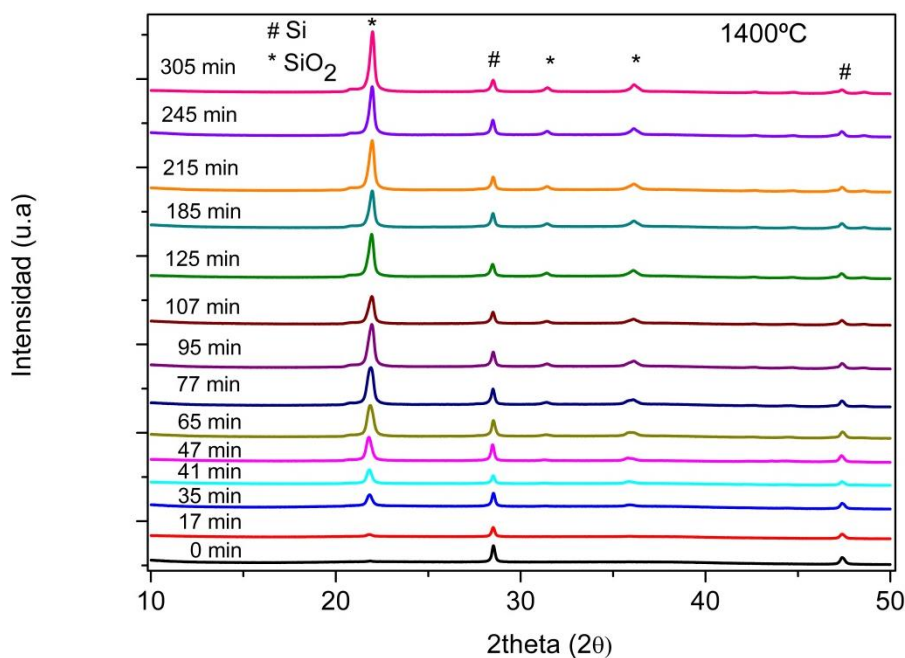


Figura 8.3. Diagramas de DRX de la mezcla de cada alícuota con 5% de patrón de silicio para cada uno de los tiempos de isoterma en el proceso de pirólisis a 1400°C.

Tabla 8.2. Valores de ratios calculados (α) en relación al área bajo el pico de sílice ($2\theta=22^\circ$) y el área bajo el pico de silicio patrón ($2\theta=28.5^\circ$) para cada uno de los diagramas de difracción para los distintos tiempos de isoterma experimental de 1400°C calculados mediante fitting con el software X'pert High Score Plus.

Tiempo de isoterma	$\frac{\text{Área pico SiO}_2}{\text{Área pico Si patrón}}$	Grado de avance α
0	0	0
17	0.047	0.013
35	0.133	0.038
47	0.269	0.086
65	0.726	0.203
77	0.983	0.276
95	1.422	0.407
107	2.306	0.663
125	3.268	0.929
185	3.501	0.996
305	3.510	1

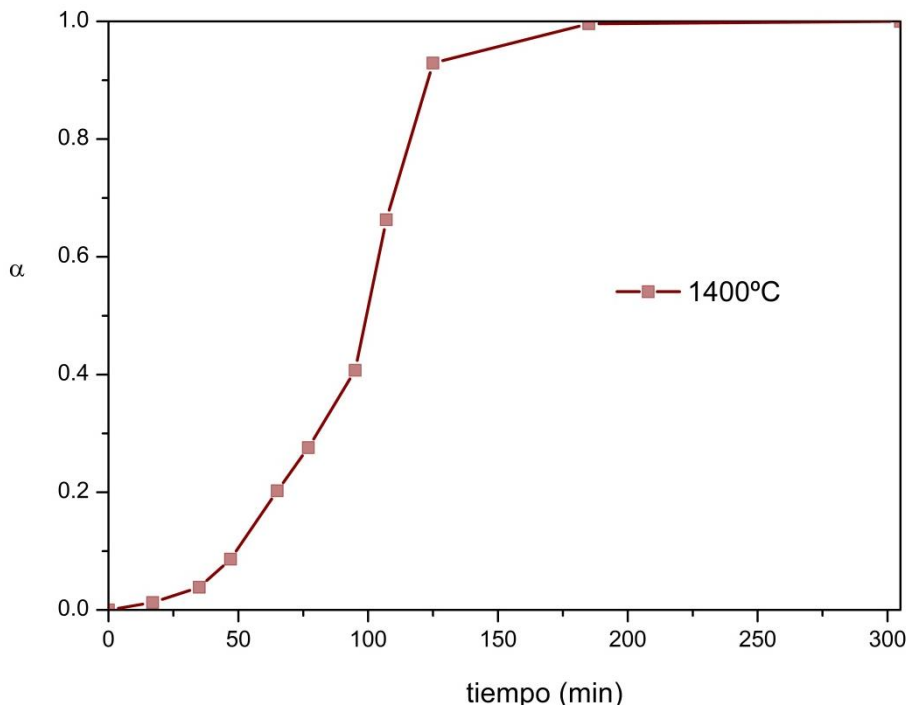


Figura 8.4. Representación de α con respecto al tiempo de isoterma para el proceso de pirólisis a 1400 °C del polvo cerámico obtenida a partir del precursor polimérico CERASET (polyureavynilsilazane).

Finalmente, la figura 8.5 muestra los difractogramas obtenidos para las cerámicas tratadas a una temperatura de 1450 °C durante distintos tiempos, en los que se observa claramente la formación de sílice en la primera toma de muestra, tras 22 minutos. Asimismo, el estado estacionario se aprecia a tiempos de unos 130 minutos.

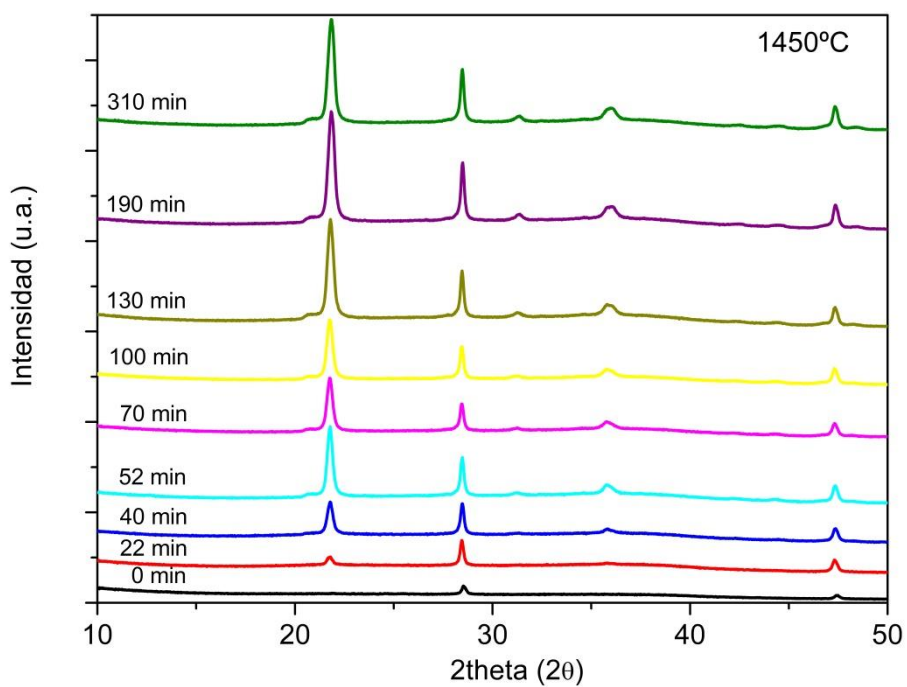


Figura 8.5. Diagramas de DRX de la mezcla de cada alícuota con 5% de patrón de silicio para cada uno de los tiempos de isoterma en el proceso de pirólisis a 1450°C.

En la tabla 8.3 se muestran las relaciones de áreas y los valores de conversión frente al tiempo de tratamiento y en la figura 8.6 se incluye la curva α -tiempo correspondiente a estos experimentos.

Tabla 8.3. Valores de ratios calculados (α) en relación al área bajo el pico de sílice ($2\theta=22^\circ$) y el área bajo el pico de silicio patrón ($2\theta=28.5^\circ$) para cada uno de los diagramas de difracción para los distintos tiempos de isoterma experimental de 1450°C calculados mediante ajuste con el software X'pert High Score Plus.

Tiempo de isoterma	Área pico SiO ₂ Área pico Si patrón	Grado de avance α
0	0	0
22	0.462	0.148
40	1.433	0.458
52	2.349	0.751
70	2.769	0.886
100	2.960	0.947
130	3.104	0.993
190	3.114	0.996
310	3.126	1

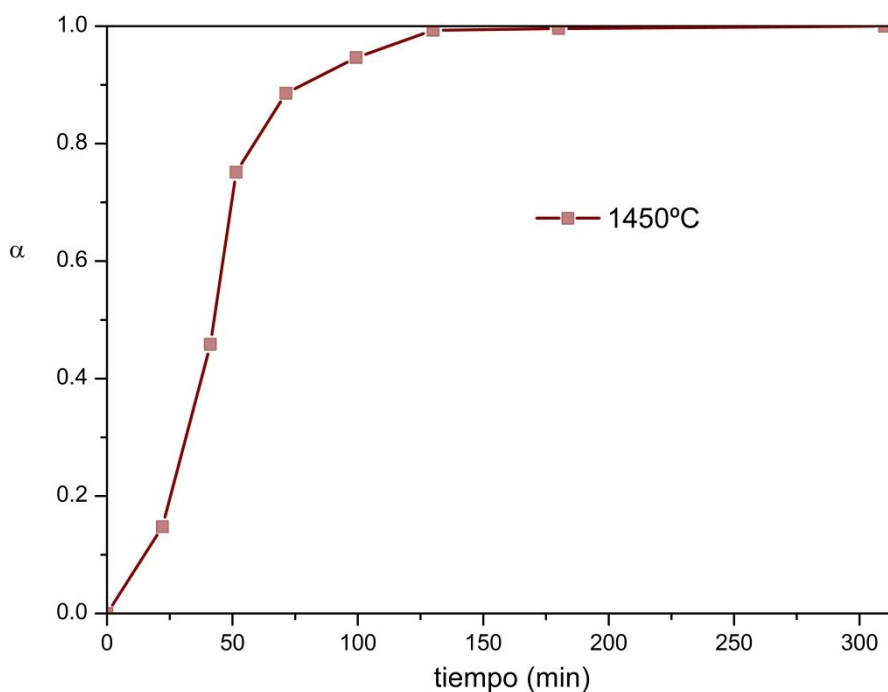


Figura 8.6. Representación de α con respecto al tiempo de isoterma para el proceso de pirólisis a 1450°C del polvo cerámico obtenida a partir del precursor polimérico CERASET (polyureavynilsilazane).

En la figura 8.7 se muestra la comparación de las curvas cinéticas registradas a las tres temperaturas, en las que queda patente de forma clara la aceleración del proceso de oxidación a mayores temperaturas, tal y como era esperable. A continuación, se usan estos datos experimentales para realizar un estudio cinético de acuerdo con el método isoterma, descrito en el *Capítulo 3 Materiales y métodos en el apartado 3.4.2*. Así, se ajustarán las tres curvas a distintas funciones $g(\alpha)$ con el objeto de encontrar aquella que proporciona la mejor correlación con los datos experimentales. En la Figura 8.8 Se muestra el ajuste a algunas de esas funciones a modo de ejemplo.

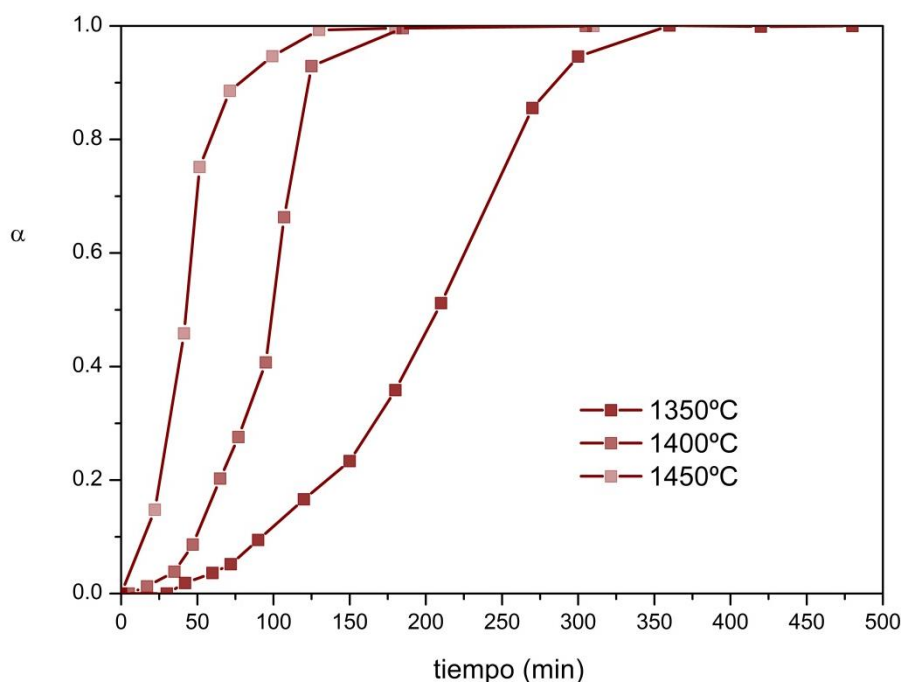


Figura 8.7. Curvas experimentales de α con respecto al tiempo de isoterma para los procesos de pirólisis a 1350°C, 1400°C y 1450°C del polvo cerámico obtenida a partir del precursor polimérico CERASET (polureavynilsilazane)

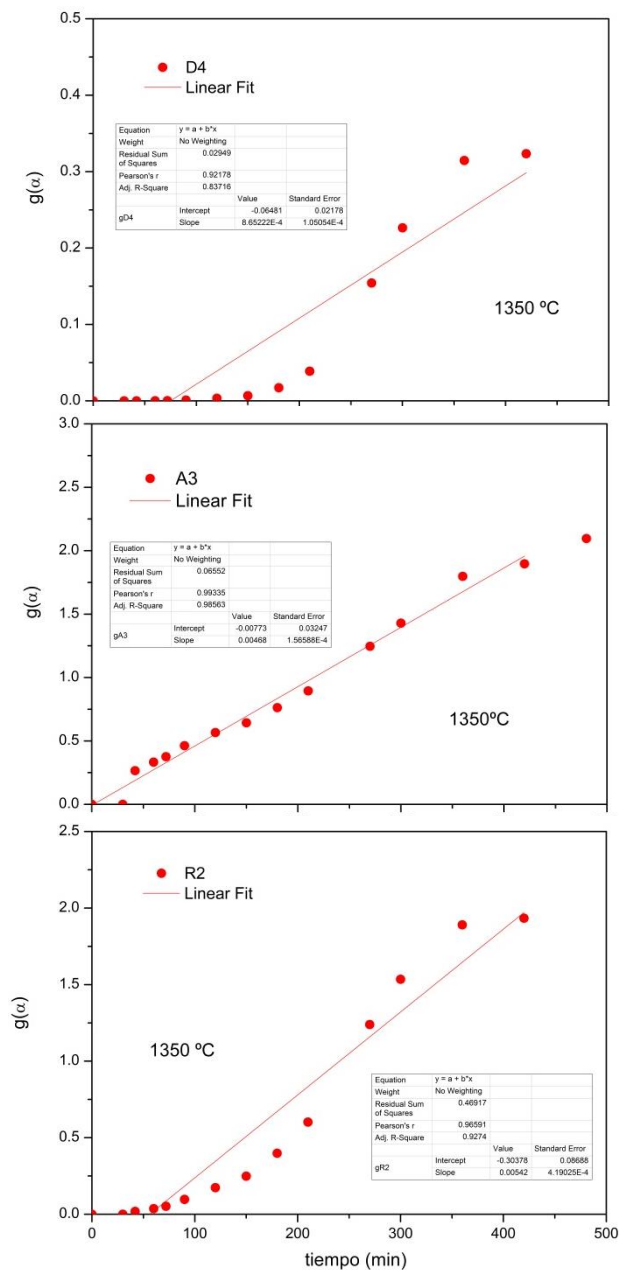


Figura 8.8. Ejemplo de ajuste de los puntos experimentales a los modelos cinéticos más usuales (proceso de pirólisis a 1350°C del polvo cerámico obtenida a partir del precursor polimérico CERASET (polureavynilsilazane), modelos cinéticos R2, A3 y D4)

En la tabla 8.4 se incluyen los resultados de las regresiones lineales obtenidas, de las cuales se deducen los valores de la constante de reacción k a las temperaturas usadas. Se aprecia que los modelos de nucleación de tipo A2 y A3 son los que ofrecen mejores ajustes.

Tabla 8.4. Constante de reacción (k) y coeficiente de correlación resultante del ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos mediante los programas de calentamientos isoterms a 1350°C, 1400°C y 1450°C.

<i>Modelo cinético</i>	<i>1350°C</i>		<i>1400°C</i>		<i>1450°C</i>	
	<i>(recta de regresión, r^2)</i>		<i>(recta de regresión, r^2)</i>		<i>(recta de regresión, r^2)</i>	
	<i>k</i>	<i>r^2</i>	<i>k</i>	<i>r^2</i>	<i>k</i>	<i>r^2</i>
R2	0.006	0.9265	0.012	0.930	0.007	0.652
R3	0.007	0.901	0.015	0.952	0.010	0.763
F1	0.016	0.783	0.029	0.760	0.031	0.974
A2	0.007	0.945	0.013	0.972	0.023	0.978
A3	0.005	0.981	0.010	0.935	0.016	0.967
D2	0.003	0.852	0.006	0.758	0.008	0.927
D3	0.0027	0.763	0.004	0.876	0.005	0.920
D4	8.720e-4	0.834	0.001	0.807	0.003	0.945

A continuación, se determina la energía de activación del proceso mediante la representación de las constantes de reacción frente a la inversa de la temperatura, de acuerdo con la expresión de Arrhenius en su forma logarítmica que se muestra a continuación:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8.1)$$

El cálculo se ha realizado teniendo en cuenta los dos modelos, A2 y A3, que proporcionaron los mejores ajustes a los datos experimentales. Las representaciones se incluyen en la figura 8.8. Los valores de E_a , obtenidos de la pendiente de la recta, así como los valores del factor pre-exponencial, deducidos de la ordenada en el origen, se incluyen en la tabla 8.5.

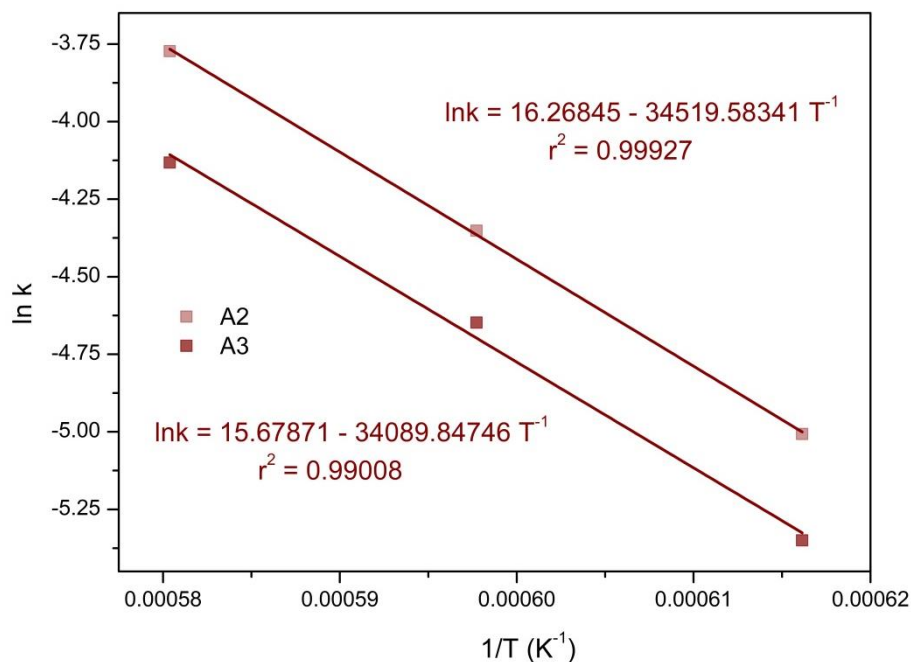


Figura 8.8. Regresión lineal de los valores de constantes cinéticas calculados para los modelos cinéticos de nucleación A2 y A3.

Tabla 8.5. Valores de los tripletes cinéticos calculados para los modelos cinéticos de nucleación A2 y A3.

<i>Modelo cinético</i>	<i>E_a (KJ mol⁻¹)</i>	<i>A (min⁻¹)</i>
A2	286.9	1.2×10^7
A3	283.4	6.4×10^6

Se puede observar como ambos modelos ofrecen resultados muy similares. La mejor manera de discriminar entre varios posibles tripletes cinéticos es la reconstrucción de las curvas experimentales. Así, se han construido curvas simuladas considerando los tripletes cinéticos correspondientes a cada uno de los modelos

propuestos (Tabla 8.5) y las condiciones experimentales usadas para registrar los datos; isoterma a 1350, 1400 y 1450 °C. En la figura 8.9 se comparan las simulaciones con los datos experimentales, quedando claro que el modelo de tipo A3, proporciona un ajuste más fiel a los datos experimentales. Este modelo asume un proceso complejo en que sucede la nucleación de la sílice en una primera etapa seguido de un crecimiento de los núcleos de SiO₂ conforme avanza la reacción. Teniendo en cuenta las dificultades experimentales que entraña este método de análisis, el ajuste de las predicciones a los datos experimentales es remarcable.

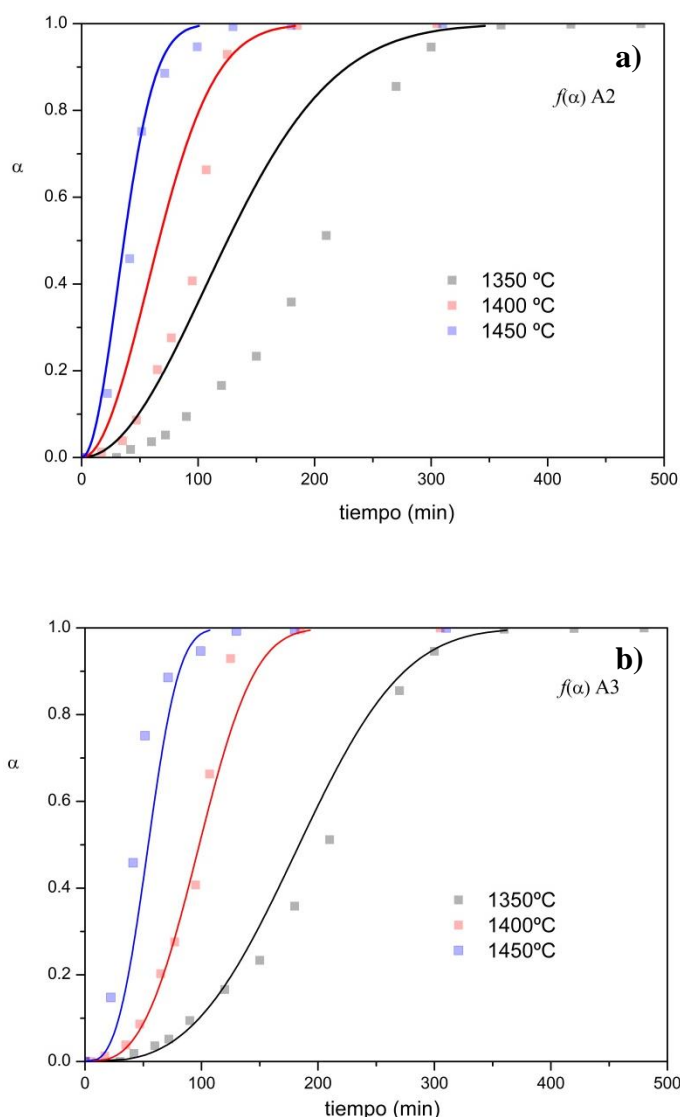


Figura 8.9. Curvas experimentales α - t (líneas continuas) obtenidas con la evolución del pico de sílice mediante difracción de rayos x en el proceso de pirólisis de las cerámicas obtenidas a partir de CERASET en flujo de aire usando programas de calentamiento isoterma a 1350°C, 1400°C y 1450 °C. **a)** Curvas reconstruidas (símbolos) obtenidas asumiendo un modelo cinético $f(\alpha)$ A2 y los parámetros cinéticos calculados E_a 286.9 kJ mol⁻¹ y A 1.2·10⁷

min^{-1} . **b)** Curvas reconstruidas (símbolos) obtenidas asumiendo un modelo cinético $f(\alpha)$ A3 y los parámetros cinéticos calculados E_a 283.4 kJ mol⁻¹ y A 6.4·10⁶ min⁻¹.

8.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS CERÁMICAS OXIDADAS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (STEM-FIB)

Con el objeto de apoyar los resultados del estudio cinético, se han caracterizado las muestras cerámicas en distintos estadios de oxidación mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, utilizando el equipo ZEISS AURIGA, descrito en el apartado 6.3 *Materiales y técnicas experimentales*. Con este equipo ha sido posible obtener secciones transversales de partículas de SiCN tratadas térmicamente, de las cuales se han registrado mapas composicionales mediante XEDS-SEM. Así, en las figuras 8.10 a 8.13 se incluyen de partículas tratadas a 1400°C y 1450 °C durante 0 y 300 minutos, con el objeto de obtener micrografías del material en grados muy diferentes de oxidación, observando cómo afecta tanto el tiempo de tratamiento como la temperatura a la oxidación del material.

En la Figura 8.10, se muestran las imágenes correspondientes a una partícula sometida a una temperatura de 1400 °C, sin isoterma. Se puede observar la formación de una capa exterior de carbón, que puede atribuirse a la segregación de la fase carbonosa al exterior de las partículas, tal y como se observó en las imágenes SEM de las pastillas incluidas en el *Capítulo 6 Caracterización microestructural y fisicoquímica (Figura 6.7)*. Por otro lado, tanto el silicio como el oxígeno aparecen homogéneamente distribuidos por el interior de la partícula. Hay una muy leve acumulación de oxígeno en la superficie de la partícula que puede deberse a estadios iniciales de oxidación, no detectables mediante DRX al encontrarse por debajo del límite de detección o por tratarse de SiO₂ amorfo. Tras tratar este material a temperaturas de 1400°C durante 300 minutos (Figura 8.11) se aprecian importantes cambios composicionales y estructurales. En primer lugar, la cantidad de carbono es muy inferior, habiendo sido retirado de la muestra por efecto de la oxidación. Las zonas rojas intensas (carbono) que se aprecian en la imagen corresponden al soporte de la muestra. Respecto al silicio y el oxígeno, aun apareciendo igualmente distribuidos en el interior de la partícula, se forma una densa capa enriquecida en óxido en el exterior como consecuencia de la oxidación superficial. Sin embargo, la capa de óxido no penetra en el interior de la partícula la que

apunta a la formación de una capa de pasivación compuesta por SiO₂ en la superficie de las partículas.

Las figuras 8.12 y 8.13 muestran las imágenes SEM y los mapas composicionales obtenidos para las mismas muestras cerámicas de composición SiCN, pero sometidas a un tratamiento a 1450 °C, también durante 0 y 310 minutos como la anterior. Los resultados obtenidos son similares a los descritos para una temperatura inferior, con las salvedades de que a 1450 °C no se observa la zona superficial de las partículas enriquecida en carbón a 0 minutos de isoterma, probablemente debido a el tiempo necesario para incrementar la temperatura de 1400 a 1450 °C es suficiente para eliminar todo el carbón superficial. Adicionalmente, la capa de óxido superficial a ese tiempo de tratamiento aparece con mayor claridad debido a una oxidación superior. Cabe destacar que a estas temperaturas el tiempo de inducción necesario para la formación de SiO₂ cristalino es muy inferior, ya apareciendo reflexiones nítidas en DRX (Figura 8.5) a tiempos muy pequeños de isoterma. Es, sin embargo, destacable que el incremento del tiempo de isoterma hasta los 300 minutos no comporta variaciones muy significativas con respecto a la muestra tratada a 1400 °C. La capa enriquecida en oxígeno formada como consecuencia de la oxidación no es significativamente más gruesa que la obtenida a 1400 °C, lo que nuevamente apunta a un fenómeno de pasivación superficial debido a la capa de óxido que inhibe la oxidación de las capas interiores. Esto concuerda con la intensidad de las reflexiones correspondientes a la cristobalita presentadas en las figuras 8.1, 8.3 y 8.5, pues la relación de intensidades entre SiO₂ y el patrón de silicio a tiempos altos, cuando se alcanza un estado estacionario, son similares independientemente de las temperaturas usadas en el estudio, siempre en torno a un factor de alrededor de 3 a 3.5. Este tipo de pasivación es similar a la observada en materiales tales como el SiC, ciertamente similares a este tipo de PDCs.

Estos datos de caracterización microscópica del proceso de oxidación concuerdan perfectamente con el mecanismo cinético A3 obtenido en el apartado anterior, pues este mecanismo A3 correspondería con una nucleación homogénea a velocidad constante seguida por un crecimiento de estos núcleos mediante un mecanismo superficial de crecimiento en dos dimensiones controlado por la interface.²⁶

- Pirólisis 1400°C (0 min)

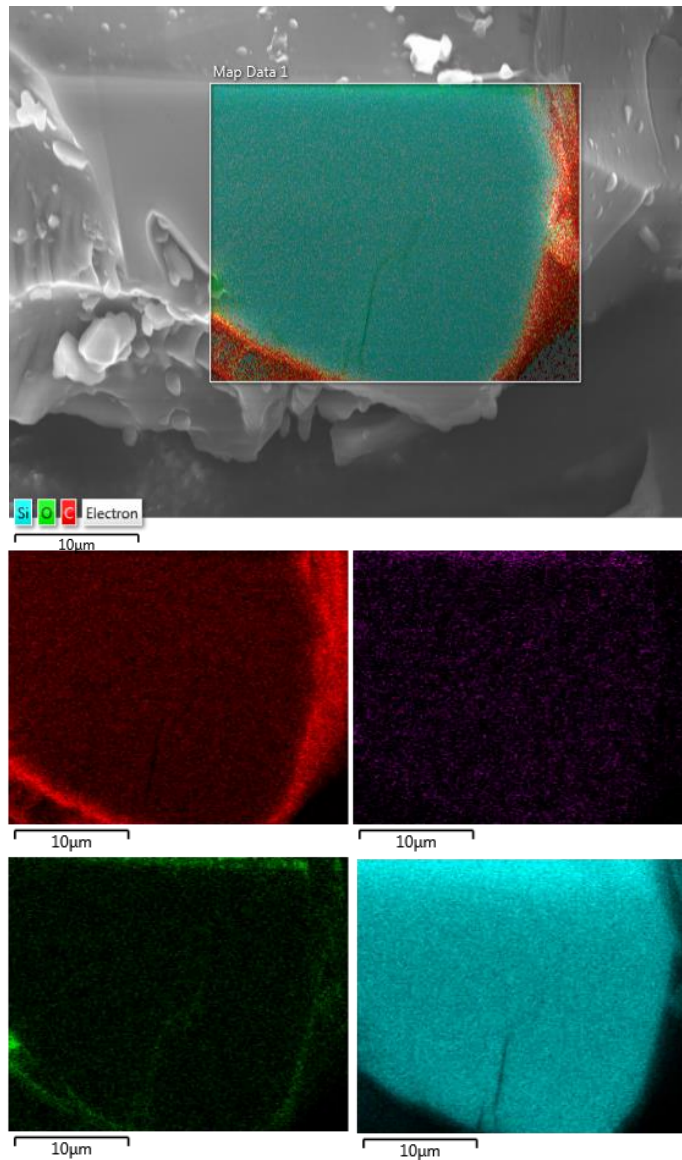


Figura 8.10. Mapas composicionales de Si, O, C y N mediante STEM-FIB en polvo oxidado a 1400 °C durante 0 min. Carbono (rojo), nitrógeno (violeta), oxígeno (verde) y silicio (turquesa).

- Pirólisis 1400°C (305min)

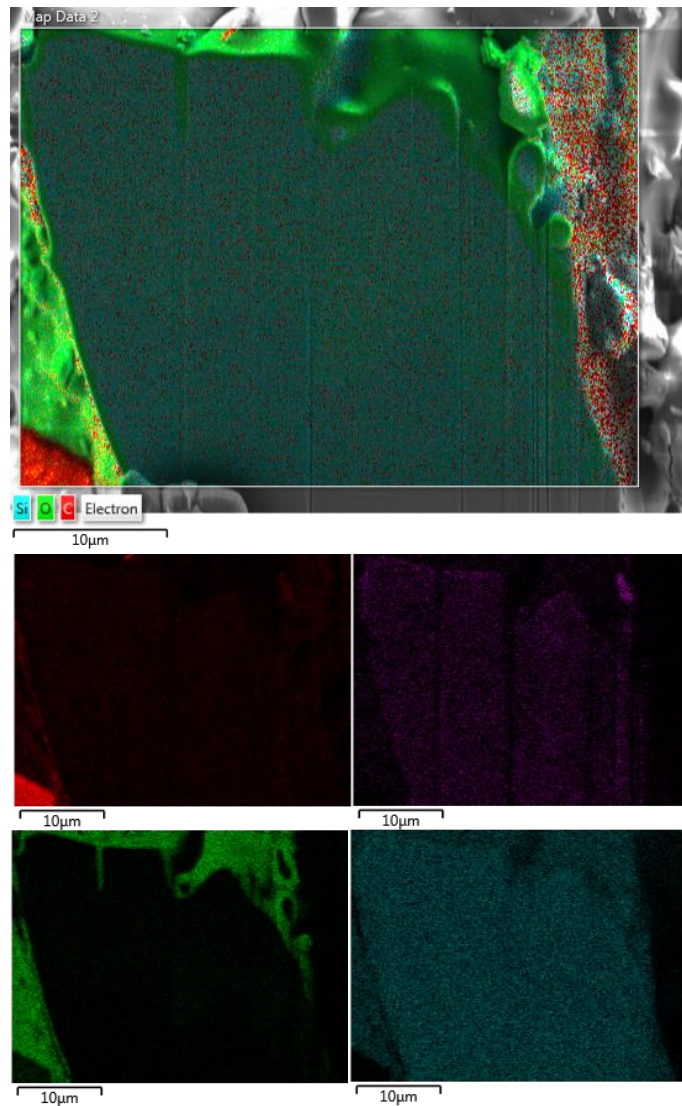


Figura 8.11. Mapas composicionales de Si, O, C y N mediante STEM-FIB en polvo oxidado a 1400 °C durante 305 min. Carbono (rojo), nitrógeno (violeta), oxígeno (verde) y silicio (turquesa).

- Pirólisis 1450°C (0 min)

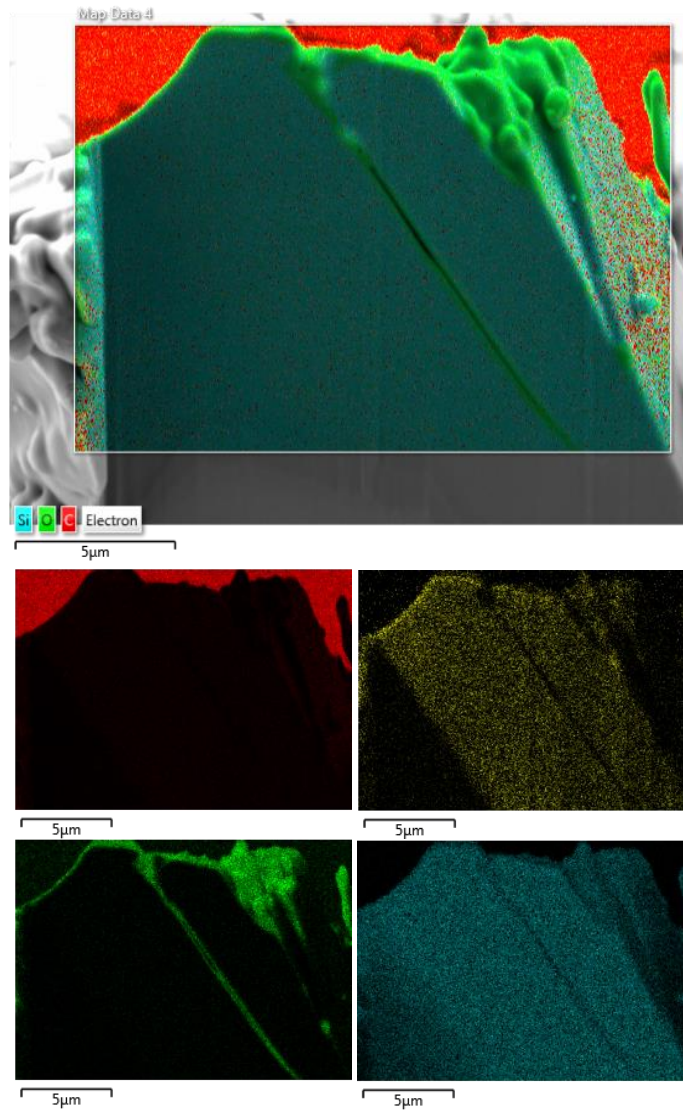


Figura 8.12. Mapas composicionales de Si, O, C y N mediante STEM-FIB en polvo oxidado a 1450 °C durante 0 min. Carbono (rojo), nitrógeno (amarillo), oxígeno (verde) y silicio (turquesa).

- Pirólisis 1450°C (310min)

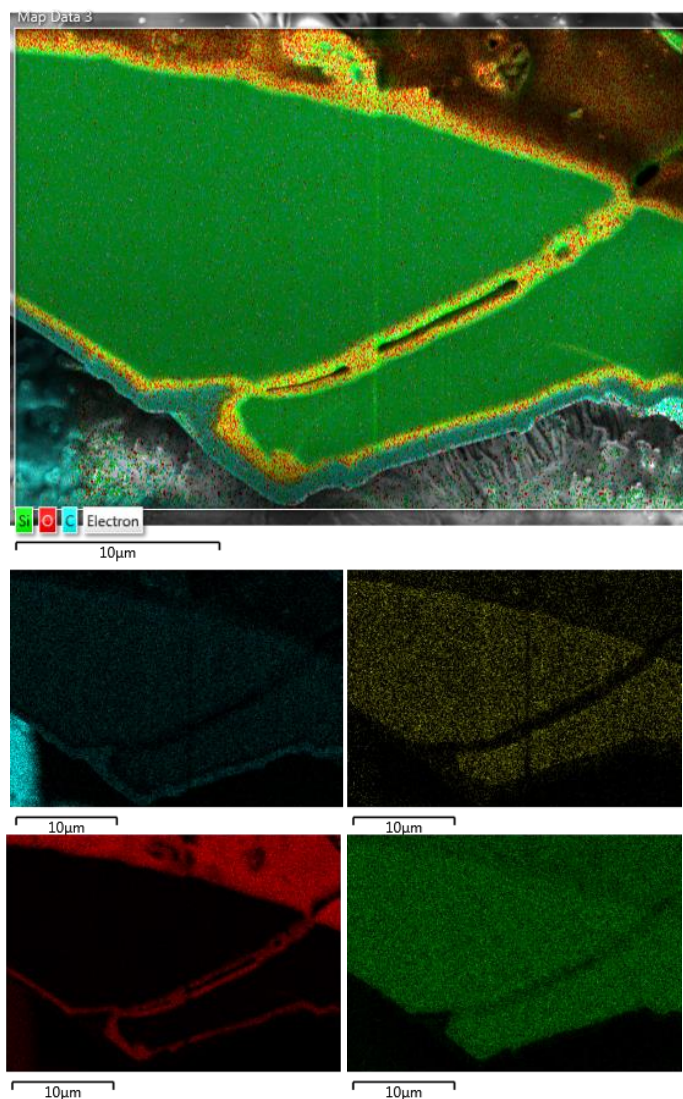


Figura 8.13. Mapas composicionales de Si, O, C y N mediante STEM-FIB en polvo oxidado a 1450 °C durante 310 min. Carbono (azul), nitrógeno (amarillo), oxígeno (rojo) y silicio (verde).

8.5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la cinética de oxidación del polvo cerámico obtenido a partir del precursor polimérico comercial CERASET mediante el seguimiento de la evolución de la reflexión ($2\theta=22^\circ$) de SiO_2 por difracción de rayos X con respecto a la correspondiente a un patrón de silicio añadido en cantidad constante. Se ha mostrado como es posible la construcción a partir de esos datos experimentales de curvas α -tiempo válidas para realizar estudios cinéticos. Se ha utilizado el método isoterma para obtener un triplete cinético que permite la reconstrucción, con un elevado grado de fidelidad, de las curvas experimentales. Esto permitiría realizar predicciones del comportamiento del material en condiciones distintas a las experimentales aquí empleadas. Se ha determinado que el modelo cinético que describe más adecuadamente la oxidación de este tipo de cerámicas es un modelo de nucleación en tres dimensiones (A3), caracterizado por un periodo de inducción previo a la formación de los cristales de sílica.

Las muestras cerámicas se han caracterizado mediante la técnica de SEM-FIB, lo que ha permitido observar secciones transversales de partículas oxidadas. De estas imágenes se ha podido deducir la formación de una capa de pasivación de SiO_2 que impide la entrada de oxígeno en el interior de las partículas. Esto tiene una gran importancia en la aplicación de estas cerámicas como recubrimientos protectores en piezas expuestas a ambientes abrasivos, ya que se produciría la pasivación de las mismas al ambiente externo en las primeras horas de exposición al ambiente oxidante.

8.6. REFERENCIAS

1. Bharadwaj, L.; Fan, Y.; Zhang, L. G.; Jiang, D. P.; An, L. N., Oxidation Behavior of a Fully Dense Polymer-Derived Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*, 483-486.
2. Wang, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Cheng, L., Oxidation Behavior of Polymer Derived Sico Powders. *Ceramics International* **2009**, *35*, 1129-1132.
3. Colombo P., R. R., Sorarú G. D., Kleebe H. J., *Polymer Derived Ceramics from Nanostructure to Applications*; DEStech Publications, Inc.: Lancaster, Pennsylvania 17602 U.S.A., 2010; Vol. 1, p 490.
4. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D., Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
5. Wang, Y.; Fan, Y.; Zhang, L.; Zhang, W.; An, L., Polymer-Derived Sialcn Ceramics Resist Oxidation at 1400 Degrees C. *Scripta Materialia* **2006**, *55*, 295-297.
6. Riedel R., S. M., Mayer J. and Szabó V., Polymer-Derived Si-Based Bulk Ceramics. Part I: Preparation Processing and Properties. *Journal of the European Ceramic Society* **1995**, *15*, 703-715.
7. Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Klonczynski, A., Silicon Based Polymer Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications. A Review. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 425-444.
8. Chollon, G., Oxidation Behaviour of Ceramic Fibres from the Si-C-N-O System and Related Sub-Systems. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1959-1974.
9. Bois, L.; Maquet, J.; Babonneau, F.; Bahloul, D., Structural Characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses .2. Study of the Thermal-Stability of the Silicon Oxycarbide Phase. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 975-981.
10. Weinmann, M.; Schuhmacher, J.; Kummer, H.; Prinz, S.; Peng, J. Q.; Seifert, H. J.; Christ, M.; Muller, K.; Bill, J.; Aldinger, F., Synthesis and Thermal Behavior of Novel Si-B-C-N Ceramic Precursors. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 623-632.
11. Butchereit, E.; Nickel, K. G.; Muller, A., Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics: Oxidation Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2184-2188.
12. Raj, R.; An, L. N.; Shah, S.; Riedel, R.; Fasel, C.; Kleebe, H. J., Oxidation Kinetics of an Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 1803-1810.

13. Saha, A.; Shah, S. R.; Raj, R., Oxidation Behavior of SiCN-ZrO₂ Fiber Prepared from Alkoxide-Modified Silazane. *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*, 1556-1558.
14. Xu, T.; Ma, Q.; Wang, Y.; Chen, Z., High-Temperature Behavior of Al-Doped Polymer-Derived Sialoc Glasses in Air Environment. *Ceramics International* **2014**, *40*, 13787-13792.
15. Butchereit, E.; Nickel, K. G.; Müller, A., Precursor Derived Si-B-C-N Ceramics Oxidation Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society* **2001**, *84*, 5.
16. Modena, S.; Soraru, G. D.; Blum, Y.; Raj, R., Passive Oxidation of an Effluent System: The Case of Polymer-Derived Sico. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88*, 339-345.
17. Baldus, P.; Jansen, M.; Sporn, D., Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications. *Science* **1999**, *285*, 699-703.
18. Bernard, S.; Cornu, D.; Miele, P.; Weinmann, M.; Aldinger, F., Polyborosilazane-Derived Ceramic Fibers in the Si-B-C-N Quaternary System for High-Temperature Applications. In *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites*, LaraCurzio, E., Ed. 2005; Vol. 26, pp 35-42.
19. Jacobson, N. S.; Opila, E. R.; Lee, K. N., Oxidation and Corrosion of Ceramics and Ceramic Matrix Composites. *Solid State and Materials Science* **2001**, *5*, 9.
20. Wang, K.; Günthner, M.; Motz, G.; Bordia, R. K., High Performance Environmental Barrier Coatings, Part II: Active Filler Loaded SiOC System for Superalloys. *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, *31*, 3011-3020.
21. Saha, A.; Shah, S. R.; Rishi, R., Oxidation Behavior of SiCN_ZrO₂ Fiber Prepared from Alkoxide_Modified Silazane. *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society* **2004**, *87*, 3.
22. Baldus, P.; Jansen, M.; Sporn, D., Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications. *Science* **1999**, *285*, 6.
23. Bahloul, D.; Goursat, P.; Lavedrine, A., Influence of Microstructural Changes on the Oxidation Resistance of Silicon Carbonitrides Derived from a Polyvinylsilazane. *Journal of European Ceramic Society* **1992**, *11*, 6.
24. Bahloul, D.; Pereira, M.; Goursat, P., Silicon Carbonitride Derived from an Organometallic Precursor. Influence of the Microstructure on the Oxidation Behaviour. *Ceramics International* **1991**, *18*, 9.

25. Sánchez-Jiménez, P. E.; Perejón, A.; Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M., New Insights on the Kinetic Analysis of Isothermal Data: The Independence of the Activation Energy from the Assumed Kinetic Model. *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 392-397.
26. Perez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Malek, J., Combined Kinetic Analysis for Crystallization Kinetics of Non-Crystalline Solids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *320*, 84-91.

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES GENERALES

9.1. CONCLUSIONES GENERALES.

1. Se ha estudiado mediante DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) la cinética que describe el proceso de curado del precursor polimérico líquido comercial, 1, 3, 5, 7- tetramethyl-1, 3, 5, 7- tetra vinylcyclotetrasiloxane (TTCS). El proceso de entrecruzamiento se puede describir mediante un proceso sencillo en una única etapa. El estudio cinético se ha llevado a cabo utilizando los métodos isoconversional y análisis combinado. Utilizando estos procedimientos se ha podido obtener el triplete cinético: energía de activación, factor preexponencial y modelo cinético. El modelo cinético que rige el proceso de entrecruzamiento del precursor TTCS se adapta a un modelo de nucleación $A_{1.5}$.
2. Se ha estudiado mediante DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) la cinética que describe el proceso de curado del precursor polimérico líquido comercial, polyureavynilsilazane (CERASET). El proceso de entrecruzamiento del CERASET se puede describir mediante un proceso complejo compuesto por dos etapas. Para su estudio se ha requerido del desarrollo de un método de ajuste por regresión no lineal que permitiera ajustar la curva global a dos etapas mediante un proceso de optimización por aproximación iterativa de las curvas diferenciales experimentales y simuladas. Mediante este procedimiento se han obtenido los tripletes cinéticos correspondientes a los dos procesos individuales. El modelo cinético que rigen las dos etapas del proceso de entrecruzamiento del precursor CERASET se adaptan a un modelo de nucleación $A_{2.5}$.
3. Para ambos precursores, las distintas reacciones de los procesos de entrecruzamiento de ambos precursores siguen modelos cinéticos de nucleación y crecimiento, muy habituales en reacciones de curado y son descritos por energías de activación en el rango de los 80-40 kJ/mol. Es interesante resaltar que para el proceso de curado del TTCS el menor exponente del orden de Avrami se relaciona con una etapa de aceleración más acusada tras la nucleación inicial, de tal modo que se alcanza el máximo de velocidad de reacción a valores menores de la conversión si se compara con los obtenidos para el precursor CERASET.
4. Se ha estudiado, mediante experimentos realizados en un equipo TGA-MS, la cinética de ceramificación de los dos precursores poliméricos, polyureavynilsilazane (CERASET) y 1, 3, 5, 7- tetramethyl-1, 3, 5, 7-

tetravinylcyclotetrasiloxane (TTCS). A pesar de que estos precursores poliméricos se caracterizan por un proceso de descomposición muy complejo compuesto de cuatro y tres etapas respectivamente, se ha demostrado que un estudio cinético cuidadoso, basado en la deconvolución de la curva diferencial utilizando la función de Fraser-Suzuki como función de ajuste, seguido del análisis de los procesos individuales mediante el método análisis cinético combinado, es adecuado para determinar los parámetros cinéticos que describen el proceso. Los resultados obtenidos han sido sometidos a una validación rigurosa de tal modo que se ha comprobado que no solo sirven para reconstruir perfectamente las curvas experimentales usadas en el análisis, sino que también se han mostrado adecuados para predecir de forma precisa curvas registradas en condiciones diferentes de las usadas para el estudio e incluso de mezclas de ambos precursores. En el seguimiento de los gases desprendidos durante la descomposición de los precursores poliméricos TTCS y CERASET se han mostrado como una herramienta útil para determinar el número de etapas que comprenden estos procesos tan complejos. De este modo, siguiendo los perfiles de intensidad frente a la temperatura de diversos valores de m/z se pueden identificar el número de etapas constituyentes así como su naturaleza.

5. Se han caracterizado mediante difracción de Rayos X las muestras cerámicas obtenidas mediante ceramificación de los dos precursores poliméricos polyureavynilsilazane (CERASET) y 1, 3, 5, 7- tetramethyl-1, 3, 5, 7-tetravinylcyclotetrasiloxane (TTCS) con tratamientos térmicos posteriores a 1000°C, 1200°C y 1400°C durante una hora de isoterma en atmósfera de argón obteniéndose cerámicas amorfas en todos los casos exceptuando la cerámica de tipo SiCN obtenida a partir de CERASET con un tratamiento térmico de 1400°C durante una hora, en la que comienzan a segregar cristales de SiC, Si₃N₄ y una pequeña cantidad de SiO₂ debido a oxidación superficial de la cerámica.
6. Se han caracterizado mediante espectroscopía Raman las muestras cerámicas obtenidas mediante ceramificación de los dos precursores poliméricos polyureavynilsilazane (CERASET) y 1, 3, 5, 7- tetramethyl-1, 3, 5, 7-tetravinylcyclotetrasiloxane (TTCS) con tratamientos térmicos posteriores a 1000°C, 1200°C y 1400°C durante una hora de isoterma en atmósfera de argón obteniéndose la relación de la segregación del carbono libre presente en la microestructura cerámica y su correspondiente ordenamiento en

enlaces C-C con hibridaciones de enlaces sp^2/sp^3 . Se obtiene mediante espectroscopía Raman que al aumentar la temperatura a las que son sometidas las muestras cerámicas el carbono libre amorfo va evolucionando a la forma más ordenada sp^2 .

7. Se obtiene el tamaño de los clusters de carbono presentes en la estructura de las cerámicas mediante la relación de las bandas D y G de los espectros Raman registrados mediante la ecuación de Ferrari y Roberston. Se observa que el tamaño de los clusters de carbono aumenta al aumentar la temperatura de ceramificación de las mismas en ambos tipos de cerámicas, SiCN y SiCO.
8. Se observa mediante microscopía óptica, la evolución microestructural de las muestras cerámicas. En las muestras cerámicas de tipo SiCN se observa una acusada tendencia a la segregación de los cristales y del carbono libre en la estructura al aumentar la temperatura mientras que en las muestras cerámicas de tipo SiCO esta tendencia es menos acusada debido a que a 1000°C existe una segregación de las fases y del carbono libre.
9. Se observa mediante microscopía electrónica de barrido y análisis EDX la composición de las fases segregadas en las muestras cerámicas de tipo SiCN y SiCO. En las muestras de tipo SiCN, a partir de 1400°C hay una segregación de fases de SiC, Si_3N_4 y carbono libre, mientras que las muestras tratadas a 1000°C y 1200°C durante una hora tienen una composición microestructural homogénea superficialmente. En las muestras cerámicas de tipo SiCO no se observa una segregación de fases cristalinas (SiO_2 y SiC) aún a 1400°C por lo que cabe destacar una alta resistencia a la cristalización de este tipo de cerámicas incluso para temperaturas de 1400°C .
10. Se ha estudiado la capacidad calorífica mediante DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) de las muestras cerámicas de ambos tipo SiCN y SiCO, obtenidas a partir de los precursores poliméricos CERASET y TTCS a distintas temperaturas finales. Se ha observado que el aumento de la temperatura de tratamiento térmico no provoca un cambio significativo de la capacidad calorífica en las muestras cerámicas en el caso de las cerámicas de tipo SiCN mientras que en las cerámicas de tipo SiCO un incremento de la temperatura final del tratamiento térmico provoca un incremento en la capacidad calorífica de las muestras.



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

