

ANÁLISIS MACRO-CINÉTICO DE LA INFILTRACIÓN QUÍMICA DE VAPOR DE CAPAS DE Si Y Si/SiC EN ESTRUCTURAS BIOMÓRFICAS DE CARBONO

Daniela Almeida S.^{*1,2}

1 Colegio de Ciencias e Ingeniería, USFQ.

2 Friedrich- Alexander Universität Erlangen – Nürnberg, Alemania.

Resumen

En este artículo se presenta el modelo matemático desarrollado para describir y predecir el proceso de infiltración y deposición de capas de Si y Si/SiC a partir de los sistemas de precursores: metiltriclorosilano (MTS)/hidrógeno y Tetracloruro de Silicio/hidrógeno. Este modelo se basa en la cinética obtenida en el análisis experimental de la deposición sobre sustratos no porosos, en el modelo geométrico desarrollado para describir la estructura porosa de las preformas de carbono y en el cálculo de Módulo de Thiele y del factor de infiltración a partir del balance de masa. Finalmente se comprobaron los resultados del modelo matemática comparando la homogeneidad de la infiltración en preformas de carbono con un microscopio SEM.

Palabras Clave: Chemical Vapor Deposition (CVD), CVI, biomorphic ceramics, infiltration factor.

Introducción

El desarrollo en las técnicas de producción de cerámicas biomórficas aumenta continuamente [1]. Cerámicas biomórficas son materiales tecnológicos obtenidos de la transformación de estructuras biológicas, llamadas preformas, hacia materiales cerámicos de alta calidad y una amplia gama de posibles aplicaciones. Las cerámicas biomórficas de carburo de silicio, SiC, han sido estudiadas exhaustivamente por su combinación única de propiedades. SiC se caracteriza por su muy buena resistencia mecánica, estabilidad térmica hasta 1000°C en atmósferas oxidantes y su resistencia química a ácidos y bases. Entre sus principales aplicaciones se encuentran su uso como monolito o recubrimientos en motores y partes que necesitan resistencia a altas temperaturas, o como protección a medios abrasivos o corrosivos [2, 3]. Entre las propiedades únicas de las estructuras biológicas se encuentran la combinación entre resistencia y estabilidad con gran flexibilidad y elasticidad, densidades muy bajas, además de su posibilidad de autocuración y auto-modificación, cosa que no se tiene en ningún material tecnológico [4, 5]. Las propiedades únicas de las cerámicas biomórficas de SiC son una combinación entre las propiedades cerámicas del SiC y de la estructura original biológica, la cual se mantiene intacta hasta un nivel de micrométrico, resultando en materiales de bajísima densidad y alta flexibilidad, con alta resistencia mecánica y dureza, así como alta estabilidad, conductividad térmica y resistencia química frente a ácidos y bases [6, 7].

En los últimos años se han desarrollado diferentes tecnologías para la obtención de cerámicas biomórficas, dando como resultado cerámicas con diferentes propiedades. Las tecnologías más utilizadas son infiltración de Si líquido [8, 9, 10], infiltración de Si gaseoso [11, 12], infiltración de vapor de SiO [11] e infiltración química de vapor [13, 14, 15]. En este trabajo [1, 12] va a tratar exclusivamente cerámicas biomórficas producidas a través de la deposición e infiltración química de vapor (CVI, *Chemical Vapor Infiltration*) de diferentes precursores.

El proceso de ceramización por el método de CVI incluye tres pasos consecutivos [16]. En el primer paso se transforma la estructura biológica en la preforma de carbono por una reacción de pirólisis [1, 14, 17, 18]. El papel utilizado fue especialmente diseñado para este proceso de ceramización, basado únicamente en fibras gruesas de celulosa y lignina para mantener una gran porosidad de la estructura.

En el segundo paso la preforma de carbono es sometida al proceso de CVI, donde es infiltrada con el precursor en fase gaseosa a la temperatura de reacción. Los sistemas de reacción que se van a estudiar en este trabajo son: metiltriclorosilano (MTS) – hidrógeno ($\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$) y tetracloruro de silicio – hidrógeno ($\text{SiCl}_4\text{-H}_2$). El depósito sólido que se obtiene con los diferentes sistemas es Si/SiC y Si respectivamente.

El tercero y último paso consiste en la reacción en fase sólida del Si depositado con el carbono de la preforma y la combustión del carbono en exceso, para finalmente obtener la cerámica biomórfica deseada de SiC.

Este trabajo se va a enfocar en el segundo paso descrito: la ceramización por el método de CVI. Se realizará un análisis macro-cinético del mecanismo de infiltración de los precursores en fase gaseosa a través de la preforma de carbono hasta depositarse como un recubrimiento sólido en toda su superficie interior. Con este modelo se quiere predecir la homogeneidad del depósito a lo largo de la estructura porosa. Para poder realizar este análisis es de vital importancia conocer la cinética química del proceso de deposición. Para esto se realizaron investigaciones previas a la infiltración sobre sustratos no porosos, hasta obtener una ecuación cinética del proceso de deposición. A continuación se establece un modelo para la infiltración y la deposición en los sustratos porosos.

Por consiguiente este trabajo va a estar dividido en tres partes. En la primera parte se presentarán los resultados del estudio cinético de la deposición química de vapor en sustratos no porosos. En la segunda parte se presen-

tará el modelo matemático que se ha desarrollado sobre la geometría de la preforma. Y por último se combinará el modelo geométrico con la expresión cinética, para formular el modelo matemático que representa la infiltración de los gases reactivos y la deposición en la preforma de carbono. Finalmente se comprobarán los resultados matemáticos con las pruebas cerámicas.

Materiales y métodos

a) Equipo experimental

El equipo utilizado para la infiltración química de vapor es un reactor tubular para deposición química de vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) de calentamiento térmico por conducción en la pared. Los gases reactivos e inertes son dosificados por controladores de flujo másico. El precursor líquido, MTS o SiCl_4 , es evaporado y transportado por un gas inerte (helio) desde un evaporador temperado hasta el reactor. Al regular la temperatura del evaporador y el flujo del gas de arrastre se puede conocer, con ayuda de la curva de presión de vapor del precursor, la cantidad del mismo que es introducida al reactor. En este tipo de reactor los gases introducidos llegan a la temperatura de deposición en la fase gaseosa y se forma el depósito en todas las superficies calientes. Es por esto que el reactor tubular está protegido por un folio de grafito a lo largo y ancho del mismo. Las pruebas de grafito y las preformas de carbono son colocadas al inicio de la zona isotérmica del reactor donde se ha observado una deposición homogénea [14].

b) Análisis cinético en procesos de CVD / CVI

La deposición química de vapor es un proceso complejo que involucra por el lado cinético una serie de reacciones en fase gaseosa donde se forman los reactivos intermedios, seguidas por las reacciones heterogéneas en fase sólida, donde se forman la capa sólida deseada y los productos gaseosos finales.

Por lo tanto, los pasos elementales para la formación del depósito son: difusión de película ocasionada por limitaciones en la convección del gas reactivo hasta la superficie del sustrato, adsorción y reacción superficial formando la capa sólida, más los pasos de desorción y difusión de película de los productos secundarios.

En el caso de sustratos porosos se debe incluir antes del paso de adsorción y después de la desorción adicionalmente la difusión de los precursores o los productos secundarios por los poros o infiltración. Se desea operar de tal forma, que la infiltración y deposición sea homogénea en todo el sustrato [19, 20].

Todos estos pasos ocurren en serie y, por lo tanto, el más lento de éstos es responsable de la velocidad global del proceso. Es por esto que es de suma importancia analizar en cuál régimen de parámetros se tiene una deposición o infiltración controlada por la reacción superficial, ya que sólo bajo estas condiciones se tiene una infiltración homogénea del gas reactivo y se puede formar una capa sólida homogénea en todo el sustrato poroso.

Los principales parámetros que se deben controlar y modificar para lograr la deposición e infiltración deseada son temperatura de deposición, velocidad del gas en el reactor, presión total y composición de gases reactivos.

Por lo general, se encuentran procesos controlados por difusión de película a altas temperaturas, y presiones y velocidad del gas bajas, lo que ocasiona una película gaseosa ancha y difícil de difundir, y al mismo tiempo una reacción cinética rápida, pero con baja concentración de precursor en la superficie. Por el otro lado, a temperaturas y presiones bajas y tiempos de residencia más cortos, la velocidad de reacción es el paso más lento y controla el proceso general. En sustratos porosos se debe incluir además la limitación por difusión de poros. En este caso el paso limitante se define por la geometría del sustrato y por las condiciones de difusión del gas: temperatura, presión total y presiones parciales de los precursores.

Para realizar el análisis cinético se estudiarán tanto la dinámica de fluidos, la cinética de la reacción de deposición en sustratos no porosos y finalmente la cinética en sustratos porosos.

La dinámica de fluidos incluye transporte de masa y de calor por convección y conducción, y explica su comportamiento en el reactor. El principal método experimental para la determinación de las condiciones de dinámica de fluidos del proceso de deposición es analizar la velocidad de reacción y el tiempo de residencia del gas reactivo en el reactor. En tiempos de residencia pequeños se encuentra una dependencia lineal entre el mismo y la conversión del gas reactivo en un depósito sólido. Este régimen se encuentra controlado por el flujo forzado o convección y se lo conoce como *feed rate limitation*. Este régimen se caracteriza por tener tiempos de residencia del gas muy cortos, los cuales no alcanzan a reaccionar completamente en el reactor. Al seguir aumentando el tiempo de residencia del gas se llega después de un intervalo de transición a un régimen en el cual la conversión es independiente del tiempo de residencia. En este régimen la reacción superficial controla el mecanismo de deposición. Esta conversión es al mismo tiempo la conversión máxima que se alcanza en el proceso y es el régimen de operación deseado. Si se continúa aumentando el tiempo de residencia, la conversión empieza a disminuir. Éste es el régimen de limitación por difusión de película del gas reactivo en las superficies del reactor: paredes y sustratos a depositar.

Otros criterios para conocer la dinámica de fluido durante el proceso de deposición son el cálculo de números adimensionales como los números de Reynolds, de Knudsen o de Damkohler. En este trabajo no se los tratará a detalle, pero se puede encontrar su aplicación en Almeida [1].

La cinética en procesos de CVD es compleja e involucra una serie de reacciones homogéneas en fase gaseosa y reacciones heterogéneas en fase sólida, incluyendo procesos de adsorción, desorción y reacción superficial que

forman la capa sólida deseada [20]. Sin embargo, la cinética de la deposición se puede expresar como una sola expresión global.

Los experimentos para la obtención de los datos cinéticos en sustratos no porosos se realizaron en el régimen de deposición determinado por la reacción cinética. Se asume para la velocidad de reacción un modelo de ley de potencia y se utilizan únicamente los datos experimentales al principio de la zona isotérmica del reactor para obtener los datos cinéticos deseados y minimizar el efecto de los productos gaseosos inhibidores, como HCl.

$$r_s = k_s \cdot C_{prec}^n \quad \text{Ecn. 1}$$

$$\log(r_s) = \log(k_s) + n \cdot \log(C_{prec}) \quad \text{Ecn. 2}$$

En Ecn. 1 y Ecn. 2 se presentan la forma de la ley de potencia de la velocidad de reacción y la forma linealizada logarítmica de la cual se obtiene el orden de reacción, n . Experimentalmente se conoce la velocidad de reacción superficial, r_s , en $[\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}]$, a través de la masa depositada en cada sustrato de área conocida en el tiempo definido por la duración de experimento, y la concentración de precursor en cada posición del reactor, C_{prec} , en $[\text{mol}/\text{m}^3]$ [1]. Con estos datos se obtiene de la pendiente de la curva de $\log(r_s)$ vs $\log(C_{prec})$ el orden de la reacción. Mientras que el coeficiente cinético, k_s , se obtiene despejando k_s de Ecn. 2.

En el siguiente paso se obtiene la energía de activación de la reacción superficial, E_a , y el coeficiente preexponencial, k_o , utilizando la forma logarítmica de la ley de Arrhenius de Ecn. 3. La validación de los datos cinéticos se asegura con extrapolación de datos en diagramas de paridad con $\pm 20\%$ [1].

$$\ln k_s = \ln k_o - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Ecn. 3}$$

c) Cálculo del factor de infiltración en procesos de CVI

Los modelos matemáticos en procesos de CVI son necesarios para proveer un mejor entendimiento de la influencia de los parámetros individuales sobre las propiedades del material final, en especial con respecto al perfil de deposición en toda la estructura porosa y la porosidad final. Realizar un modelo realista de la CVI resultaría muy complicado debido a la estructura indefinida de los poros del sustrato a infiltrar. Es por esto que se realiza modelos simplificados de los procesos de deposición e infiltración. Primero se necesita determinar un modelo de la geometría de los poros, para en el siguiente paso poder establecer un balance de masa en los poros y después poder calcular la velocidad de reacción efectiva a lo largo del poro.

Una vez obtenidos los términos de la reacción cinética superficial y la velocidad de reacción efectiva en sustratos porosos es posible calcular el factor de infiltración al relacionar los dos términos (r_{eff}/r_s). El factor de infiltración (η) en los poros indica el grado de difusión de los gases dentro de la estructura sólida y la homogenei-

dad de las capas formadas. Por lo tanto, un factor de infiltración cercano a 1 indica que la difusión es rápida comparada con la reacción cinética y que las capas son homogéneas, mientras que un factor de infiltración menor a uno indica que la difusión en la estructura no es homogénea y que, por lo tanto, el recubrimiento en el centro de la preforma va a ser deficiente.

d) Métodos de caracterización

Mediante *scanning electron microscopy* (SEM/EDX Phillips XL 30) y espectroscopía Raman (Raman Spectrometer Type Renishaw Ramascope 2000) se puede validar los resultados del modelo matemático al comprobar la homogeneidad en la deposición de las preformas obtenida con la esperada [1].

Resultados y discusión

a) Análisis cinético de la deposición química de vapor de los sistemas MTS - H₂ y SiCl₄ - H₂

La expresión cinética para la velocidad de deposición de las capas cerámicas de Si/SiC y Si, se obtiene experimentalmente haciendo series de experimentos de la deposición química de vapor en sustratos no porosos y variando ciertos parámetros.

En esta serie de experimentos el primer paso es determinar el régimen en el flujo del precursor en el cual la velocidad de deposición sea determinada por la reacción cinética superficial. Como descrito anteriormente, este régimen se encuentra en tiempos de residencia entre la limitación por convección y la limitación por difusión de película. Entre estos dos regímenes se encuentra el tiempo de residencia de los gases, en el cual el proceso de deposición está determinado por la reacción cinética. La conversión alcanza su máximo y es independiente del tiempo de residencia.

En la Figura 1 se muestran los resultados de los experimentos de variación del tiempo de residencia del gas, para conocer las condiciones de operación donde el proceso se encuentra controlado por la reacción superficial. Esto es cuando la conversión es independiente del tiempo de residencia. En los sistemas MTS/H₂ y SiCl₄/H₂ los tiempos de residencia óptimos se encuentran en 1,7 y 2,0 s, respectivamente.

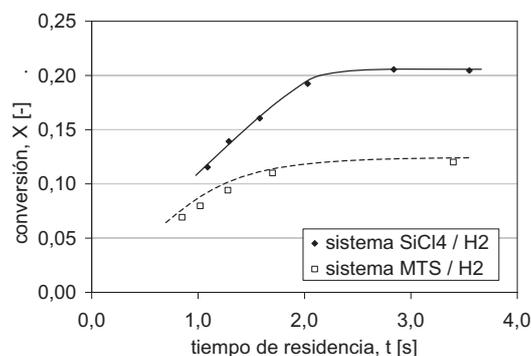


Figura 1: dependencia de la conversión con el tiempo de residencia

Parámetros	Sistema	
	MTS / H ₂	SiCl ₄ / H ₂
temperatura [°C]	800 - 1000	850 - 1050
presión total [mbar]	1000	1000
tiempo de residencia [s]	0,8 - 3,5	1,0 - 3,5
fracción molar de precursor 1 [-]	0,01 - 0,10	0,01 - 0,08
fracción molar de precursor 2 [-]	-	-
relación H ₂ / precursor [-]	0 - 90	1 - 99

Tabla 1: Variación de los diferentes parámetros en los sistemas

Datos cinéticos	Sistema	
	MTS / H ₂	SiCl ₄ / H ₂
Factor preexponencial, k ₀ [cm/s (mol/cm ³) ¹⁻ⁿ]	3,30E+04	5,23E+04
Energía de activación, E _a [kJ/mol]	174	191
Orden de reacción, n, [-]	0,61	0,64

Tabla 2: Datos cinéticos para la ecuación cinética de ley de

Una vez determinado el flujo volumétrico óptimo de los gases reactivos, se inicia con la variación de las demás condiciones de operación: temperatura, presión, concentración de los reactivos. Y utilizando la metodología explicada anteriormente se obtienen los valores de los parámetros cinéticos. La Tabla 1 muestra el rango de variación de las condiciones de operación en los sistemas estudiados. Y en la Tabla 2 se encuentran los resultados obtenidos del análisis cinético.

b) Cálculo del factor de infiltración

El modelo matemático desarrollado en este trabajo para predecir el factor de infiltración mediante CVI en las preformas de carbono se basa en un modelo unidimensional, considerando los cambios en la porosidad durante el proceso de deposición.

Modelo geométrico de los substratos porosos

Las propiedades de las preformas a base de papel utilizadas son únicas, ya que debido a su método de procesamiento las fibras exhiben una orientación preferible en el eje planar y los poros resultantes son anisotrópicos. El tamaño de los poros varía desde micro- hasta mesopóricos. Esta geometría compleja gobierna el transporte de masa y la difusión de los precursores gaseosos. Para simplificar esta estructura, el modelo desarrollado se basa en la microestructura de un tejido con distribución uniforme de poros de área transversal cuadrada con altura inicial a_0 y largo de poros H como se muestra en el Figura 2. Por simplicidad se asume que el largo de los poros H es igual al espesor de la prueba. Los poros son abiertos y asequibles desde los dos extremos.

Con este modelo se puede calcular el área específica superficial inicial de la preforma, que está definida como la relación entre el área superficial interior de N poros cuadrados de espesor a_0 sobre el volumen total de la prueba.

$$S_{V,poro,0} = \frac{N \cdot 4 \cdot a_0 \cdot H}{V_{total}} \quad \text{Ecn. 4}$$

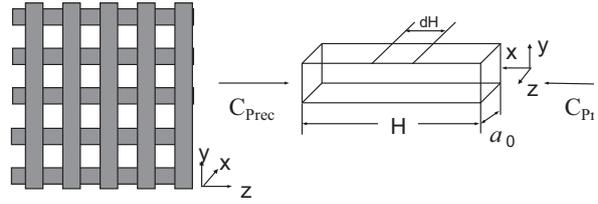


Figura 2: Modelo geométrico de la estructura de la preforma porosa

Considerando que el volumen total, V_{total} , está definido como la suma entre el volumen de las fibras más el volumen de espacio vacío inicial, $V_{poros,0}$, y definiendo la porosidad inicial, ϵ_0 , como la relación entre $V_{poros,0}$ y V_{total} (Ecn. 5) se puede calcular la expresión del área específica superficial inicial en términos de la porosidad inicial y las dimensiones iniciales de los poros (Ecn. 6).

$$\epsilon_0 = \frac{V_{poros,0}}{V_{total}} = \frac{N \cdot a_0^2 \cdot H}{V_{total}} \quad \text{Ecn. 5}$$

$$S_{V,poro,0} = 4 \cdot \frac{\epsilon_0}{a_0} \quad \text{Ecn. 6}$$

Sin embargo, esta expresión es solamente válida para la preforma a condiciones iniciales. Para conocer la variación del área específica superficial, $S_{V,poro}$, durante la deposición, se debe definir la función de la porosidad con respecto al área transversal variable de los poros, utilizando el cambio diferencial de la porosidad definida según Sheldon y Besmann [21] como se muestra en Ecn. 7, donde q es la probabilidad de que la capa sólida llene el poro y está definida como la porosidad momentánea sobre la inicial.

$$d\epsilon = q \cdot d\epsilon_f = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \cdot d\epsilon_f \quad \text{Ecn. 7}$$

La expresión de la porosidad final, ϵ_f , se obtiene de su definición análoga a Ecn. 5 y reemplazando la expresión de V_{total} obtenida al despejar Ecn. 4 y reemplazar la expresión de $S_{V,poro,0}$ de Ecn 6.

$$\epsilon_f = \frac{V_{poros,f}}{V_{total}} = \frac{N \cdot a_f^2 \cdot H}{V_{total}} = \epsilon_0 \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 \quad \text{Ecn. 8}$$

Reemplazando la expresión de la porosidad final en Ecn. 7 se obtiene la expresión en Ecn. 9. Esta ecuación se integra incluyendo las condiciones iniciales $a = a_0$ y $\epsilon = \epsilon_0$ para encontrar la expresión de la porosidad momentánea en términos de la altura del poro (Ecn. 10).

$$d\epsilon = \frac{\epsilon}{a_0} \cdot 2a \cdot da \quad \text{Ecn. 9}$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \exp \left[\left(\frac{a}{a_0} \right)^2 - 1 \right] \quad \text{Ecn. 10}$$

Para conocer el área específica superficial momentánea, $S_{V,poro}$, se asume una infiltración homogénea en todas las superficies y se realizan las siguientes operaciones matemáticas. La velocidad de cambio de la porosidad momentánea, $d\varepsilon/dt$, se obtiene diferenciando la expresión de la porosidad con respecto al tiempo, dt , (Ecn. 11) e igualando con la expresión de Ecn. 9 al dividirla por el tiempo diferencial (Ecn. 12). Con estas transformaciones y despejando Ecn. 10 para la altura momentánea, se tiene la expresión del área específica superficial en función de la porosidad instantánea (Ecn. 13)

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{Na^2H}{V_{total}} \right) = \frac{2NHa}{V_{total}} \frac{da}{dt} \quad \text{Ecn. 11}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{S_{V,poro}}{2} \frac{da}{dt} = \frac{\varepsilon}{a_0} \cdot 2a_0 \cdot \frac{da}{dt} \quad \text{Ecn. 12}$$

$$S_{V,poros} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a_0} \sqrt{\ln \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right) + 1} \quad \text{Ecn. 13}$$

Determinación del Módulo de Thiele

Para un proceso de CVI isotérmico e isobárico el balance de masa en un poro característico en un segmento diferencial está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dn_A}{dt} = -D_A^{ef} a^2 \frac{dC_A}{dx} \Big|_x - \left(-D_A^{ef} a^2 \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x+dx} \right) + R_A dV \quad \text{Ecn. 14}$$

donde n_A es el número de moles de precursor A que atraviesa el segmento analizado, D_A^{ef} es el coeficiente de difusión efectiva calculado a partir del coeficiente de difusión molecular y el coeficiente de difusión de Knudsen según Jakubith [22], y $R_A dV$ es el término cinético obtenido experimentalmente, donde R_A es la velocidad de consumo de A con respecto al volumen de reactor ($R_A = -r_s S_{V,poro}$) y dV es el volumen diferencial de reacción ($dV = a^2 dx$).

Para realizar los cálculos pertinentes se hicieron las siguientes simplificaciones:

- el sistema está en estado estacionario
- la difusión dentro de los poros transcurre de acuerdo a la 1. ley de Fick ($J_A = D_A^{ef} \cdot dC_A/dx$).
- difusión de película es despreciable
- la velocidad de la reacción catalítica se puede expresar con la expresión superficial que se obtuvo anteriormente
- se supone un sistema pseudo-homogéneo.

Con estas simplificaciones y reemplazando la concentración, C_A y la posición axial en el poro, x , por los números adimensionales $f = C_A/C_{A,0}$ y $Z = x/(H/2)$ al dividir por la concentración en la superficie exterior del poro y el largo de infiltración, se obtiene una expresión para el balance de masa para la concentración y posición adimensional.

$$0 = \frac{d^2 f}{dZ^2} - \frac{H^2}{4} \cdot \frac{k_s S_{V,poro} C_{A,0}^{n-1}}{D_A^{ef}} \cdot f^n \quad \text{Ecn. 15}$$

Esta expresión se puede simplificar al introducir el Módulo de Thiele, ϕ , que describe la relación entre la velocidad de la reacción química y la velocidad de la difusión en los poros y para poros de área transversal cuadrados está definida por la siguiente expresión, donde todos los valores son conocidos experimental- o matemáticamente:

$$\phi = \frac{H}{2} \sqrt{\frac{k_s S_{V,poro} \cdot C_{A,0}^{n-1}}{D_A^{ef}}} \quad \text{Ecn. 16}$$

Con esta definición la expresión en Ecn. 15 se simplifica a la siguiente forma:

$$0 = \frac{d^2 f}{dZ^2} - \phi^2 \cdot f^n \quad \text{Ecn. 17}$$

Esta ecuación diferencial de segundo orden para un orden de reacción n diferente de uno no se puede solucionar matemáticamente. La expresión para la concentración adimensional, f , se obtuvo de la solución

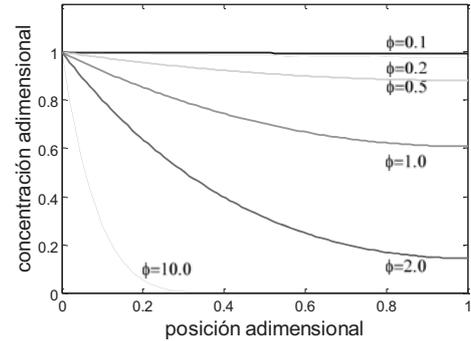


Figura 3: Solución gráfica de la ecuación diferencial del balance de masa en el poro

Determinación del factor de infiltración

El factor de infiltración o factor de eficacia, η , determina la relación entre la velocidad de reacción efectiva o real observada en el substrato poroso y la velocidad de reacción superficial esperada de acuerdo a la cinética encontrada para reacciones superficiales no porosas ($\eta = r_{ef}/r_s$). Así al obtener el factor de infiltración de un proceso se conoce el grado de homogeneidad del proceso de deposición. Para poder calcular η es necesario conocer entonces las velocidades de reacción superficial y efectiva. La velocidad de reacción superficial, r_s , se puede calcular fácilmente utilizando la ecuación cinética obtenida anteriormente. Pero para obtener la velocidad de reacción efectiva, r_{ef} , es necesario integrar la expresión de la reacción instantánea en cada posición del poro.

$$r_{ef} = \frac{1}{H/2} \int_0^{H/2} r(x) dx = \frac{1}{H/2} \int_0^{H/2} k_s \cdot C_A^n dx \quad \text{Ecn. 18}$$

Por lo tanto, el factor de infiltración está dado por la siguiente expresión, después de introducir la concentración y la posición adimensional

$$\eta = \int_0^1 f^n dZ \quad \text{Ecn. 19}$$

La expresión para la concentración adimensional, f , se obtiene de la solución numérica como se puede observar en el Figura 3. El siguiente paso es por lo tanto, obtener el área debajo la curva de f vs. Z , para el orden de reacción determinado anteriormente y el Módulo de Thiele calculado a partir de los datos disponibles y específico para cada caso. El área bajo la curva es el valor del factor de infiltración para la reacción de deposición en los substratos estudiados.

En la Tabla 4 se encuentran los datos independientes del sistema utilizados para el cálculo de Módulo de Thiele. El coeficiente de difusión efectiva se obtiene a partir de las ecuaciones del coeficiente de difusión molecular según Hirschfelder y el coeficiente de difusión de Knudsen. La porosidad inicial y final se obtienen a través de mediciones de porosimetría de mercurio (Carlo Erba Mercury Intrusion Porosimetry 2000). La altura y el largo de los poros obtienen al mediar los resultados de pruebas con SEM. Finalmente la tortuosidad se obtiene matemáticamente en función de la porosidad [1].

Espesor de la prueba, H [cm]	0,2
Tortuosidad, τ [-]	1,23
Altura de los poros iniciales, a_0 [μm]	11,8
Porosidad inicial, ϵ_0 [-]	0,9
Porosidad final, $\epsilon_{0,6}$ [-]	0,6
Área superficial específica inicial, $S_{V,poro,0}$ [1/cm]	3,05E+03
Área superficial específica final $S_{V,poro,0,6}$ [1/cm]	2,35E+03

Tabla 3: Propiedades de la preforma para el cálculo de ϕ

En las siguientes tablas se muestran los valores numéricos de los diferentes parámetros para los sistemas MTS / H_2 y SiCl_4 / H_2 . Con estos valores fue posible calcular el Módulo de Thiele para la preforma inicial y para la preforma final conociendo que inicialmente la porosidad de la preforma es de 0,9, mientras que la porosidad final observada llegaba hasta a 0,6.

Sistema	MTS / H_2	
	mínimo	máximo
Temperatura de la infiltración [$^{\circ}\text{C}$]	850	950
Fraciones molares iniciales de precursor 1 [-]	0,01	0,1
Coefficiente de difusión molecular, D_m [cm^2/s]	4,35 - 5,02	5,02
Coefficiente de difusión de Knudsen, D_k [cm^2/s]	1,57E+03	1,64E+03
Coefficiente de difusión efectivo, D_A^{ef} [cm^2/s]	3,16	3,65
Concentración superficial, $C_{A,0}$ [mol/cm^3]	0,17	1,00
coeficiente cinético, k_s [$\text{mol}/\text{s}(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-1/2}$]	2,66E-04	1,22E-03
Módulo de Thiele con porosidad inicial ϵ_0 , ϕ_0 [-]	0,072	0,101
Módulo de Thiele con porosidad final $\epsilon_{0,6}$, $\phi_{0,6}$ [-]	0,063	0,089

Tabla 4: Cálculo del Módulo de Thiele para el sistema MTS / H_2

Los valores numéricos del Módulo de Thiele se encuentran entre 0,063 y 0,1 para el sistema de MTS / H_2 y entre 0,033 y 0,038 para el sistema de SiCl_4/H_2 , aumentando en ambos casos con la temperatura y la concentración de precursor. En el Figura 4 se observa el transcurso de la concentración adimensional esperada a lo largo del poro para los dos sistemas: MTS/ H_2 y SiCl_4/H_2 , al utilizar los valores del Módulo de Thiele calculados.

Sistema	$\text{SiCl}_4 / \text{H}_2$	
	mínimo	máximo
Temperatura de la infiltración [$^{\circ}\text{C}$]	850	900
Fraciones molares iniciales de precursor 1 [-]	0,01	0,08
Coefficiente de difusión molecular, D_m [cm^2/s]	4,39	4,72
Coefficiente de difusión de Knudsen, D_k [cm^2/s]	1,47E+03	1,50E+03
Coefficiente de difusión efectivo, D_A^{ef} [cm^2/s]	3,19	3,43
Concentración superficial, $C_{A,0}$ [mol/cm^3]	0,11	0,97
coeficiente cinético, k_s [$\text{mol}/\text{s}(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-1/2}$]	6,83E-05	1,63E-04
Módulo de Thiele con porosidad inicial ϵ_0 , ϕ_0 [-]	0,038	0,038
Módulo de Thiele con porosidad final $\epsilon_{0,6}$, $\phi_{0,6}$ [-]	0,033	0,034

Tabla 5: Cálculo del Módulo de Thiele para el sistema $\text{SiCl}_4 / \text{H}_2$

Una vez obtenidas las curvas de la concentración adimensional para cada sistema, es posible obtener el factor de infiltración esperado al calcular el área bajo la curva entre 0 y 1 de las curvas de la concentración adimensional a la potencia del orden de reacción obtenido en el análisis cinético (Ecn. 9). Para los sistemas estudiados y bajo las condiciones dadas se obtuvieron valores del factor de infiltración de más del 99,8% para el sistema MTS/ H_2 y de más del 99,9% para el sistema SiCl_4/H_2 .

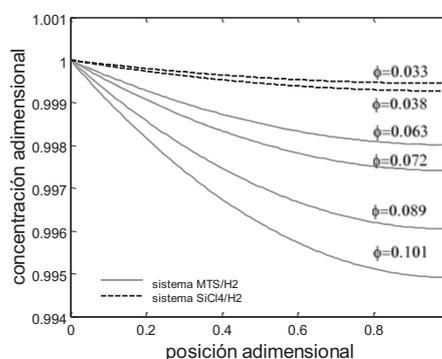


Figura 4: Transcurso de la concentración adimensional a lo largo del poro para los valores de ϕ obtenidos matemáticamente

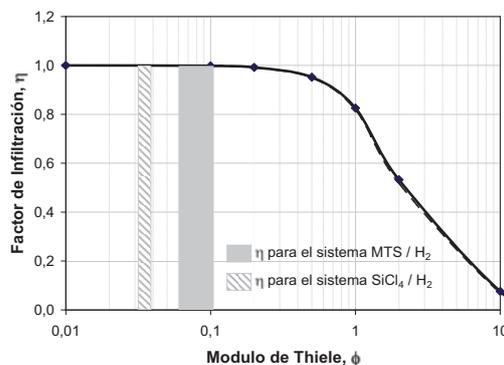


Figura 5: Transcurso del factor de infiltración para diferentes valores del Módulo de Thiele para los dos sistemas

Esto también se puede ver claramente en el Figura 5 donde se muestra el transcurso del factor de infiltración esperado para diferentes valores del Módulo de Thiele. Dado que el orden de la reacción en los dos sistemas es muy parecido, las curvas de dependencia del factor de infiltración con el Módulo de Thiele son prácticamente idénticas. Para finalizar se calcula el espesor de la prueba máximo, o largo máximo de los poros, que se puede infiltrar homogéneamente bajo las mismas condiciones. De la gráfica y de los resultados matemáticos es posible identificar que a partir de valores del Módulo de Thiele mayores a 0,5, el valor del factor de infiltración es menor al 95%. Este valor se alcanza con pruebas de 1 cm

de espesor. Por lo tanto, se espera que se pueda infiltrar pruebas de espesor menor a 1cm homogéneamente.

c) Caracterización de las cerámicas obtenidas

Con valores tan cercanos al 100% se concluye que la infiltración a lo largo de los poros es completamente homogénea. Esto se lo puede comprobar al analizar la estructura microscópica de las pruebas infiltradas.

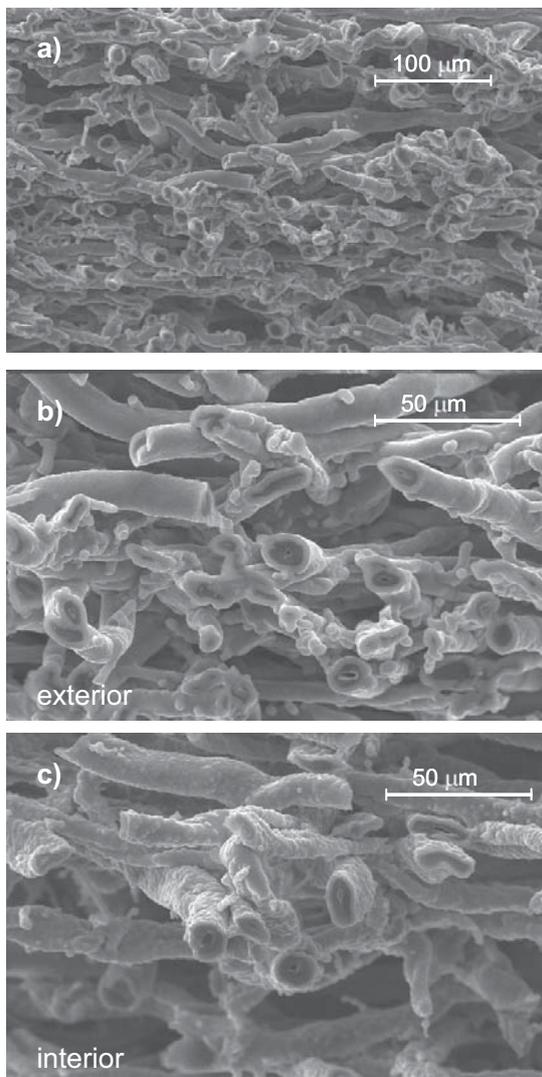


Figura 6: Micrografías con SEM de las cerámicas biomórficas de Si/SiC obtenidas con el sistema MTS/H₂. a) vista amplia, b) extremo exterior, c) centro de la prueba

Los diagramas de SEM muestran que las capas depositadas son completamente homogéneas como se puede ver en el Figura 6 para el sistema MTS/H₂. Sin embargo, a pesar de que el espesor de las capas depositadas en el exterior es igual al de las depositadas en el centro de la prueba, se puede identificar una diferencia en la morfología de las pruebas. Esta diferencia se la debe a que en el centro la concentración de productos gaseosos (HCl) es más alta, lo que ocasiona una morfología más irregular. El espesor de las capas depositadas varía entre 2 y 3 μm tanto para capas en el exterior como en el interior de las pruebas.

En el Figura 7 se muestra la estructura microscópica de una prueba obtenida con el sistema SiCl₄/H₂. Se puede observar que la morfología de este depósito más bien cristalino y no tan liso. Esto se debe a las mayores temperaturas de deposición utilizadas con este sistema. Sin embargo, esto no afecta a que las capas depositadas sean homogéneas en toda la prueba variando entre 3 y 4 μm de espesor.

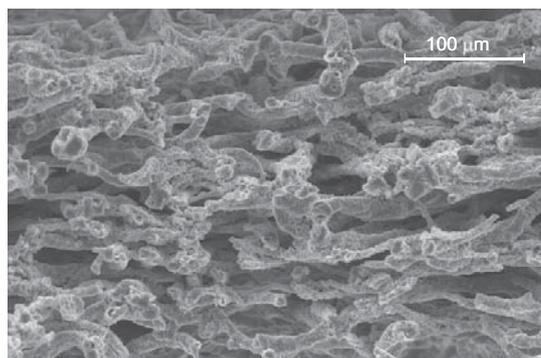


Figura 7: Micrografías con SEM de las cerámicas biomórficas de Si-C obtenidas con el sistema SiCl₄/H₂

Conclusiones

En este trabajo se ha logrado establecer un modelo matemático para predecir la homogeneidad en la infiltración y deposición de cerámicas biomórficas en preformas de carbono. Este modelo matemático establecido a partir del balance de masa en un poro se basa en la cinética obtenida previamente en estructuras no porosas y en el modelo matemático que se definió para la geometría de preforma. Con el modelo se predijo que las preformas planas de hasta 1mm de espesor pueden ser infiltradas con los dos sistemas MTS/H₂ y SiCl₄/H₂ con una homogeneidad de más de 99%, lo cual fue demostrado con micrografías de SEM donde se comparó el espesor y la morfología de las capas depositadas en estructuras infiltradas.

Agradecimientos

La autora agradece al Departamento de Ingeniería de las Reacciones Químicas de la Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg por el trabajo realizado en conjunto y al Ministerio de Educación e Investigación (BmBF) por la financiación consagrada.

Referencias bibliográficas

1. Almeida S., D. 2004. Kinetic Investigation of the Chemical Vapor Infiltration and Reaction (CVI-R) process for the Production of SiC and TiC Biomimetic Ceramics from Paper Preforms; Dissertation, University of Erlangen – Nuremberg.
2. de Jong, F.; Meyyappan, M. 1996. "Numerical simulation of silicon carbide chemical vapor deposition"; Diamond and Related Materials; Vol. 5 (2); 1996; pp. 141 – 150.

3. Pritzlaff, D.; Lautner, V. 1997. *CVD – Beschichtungstechnik*; 1. Auflage; Eugen G. Leuzer; Verlag; Saulgau; Germany.
4. Ahmad, Z.; Mark, J.E. 1998. “Biomimetic materials: recent developments in organic – inorganic hybrids”; *Materials Science and Engineering C*; Vol. 6; pp. 183 – 196.
5. Zhou, B. 1993. “Biomimetic Design and Test of Composite Materials”; *J. of Materials Science Technology*; Vol. 9; pp. 9 – 19.
6. Greil, P.; Vogli, E.; Fey, T.; Bezold A.; Popovska, N.; Gerhard, H.; Sieber, H. 2002. “Effect of Microstructure on the fracture of biomorphous silicon carbide ceramics”; *J. of the European Ceramic Society*; Vol. 22; pp. 2697 – 2707.
7. Greil, P.; Lifka, T.; Kaindl, A. 1998. “Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: II. Mechanical Properties”; *J. of the European Ceramic Society*; Vol. 18; pp. 1975 – 1983.
8. Sieber, H.; Hoffmann, C.; Kaindl, A.; Greil, P. 2000. “Biomorphic Cellular Ceramics”; *Advances Engineering Materials*; Vol. 2 (3); pp. 105 – 109.
9. Varela-Feria, F. M.; López-Robledo, M. J.; Martínez-Fernández, J.; Arellano-López, A. R. 2002. “Precursor Selection for Property Optimization in Biomorphous SiC Ceramics”; *Ceramic Engineering and Science Proc.*; Vol. 23 (4); pp. 681 – 687.
10. Varela-Feria, F. M.; De Arellano-Lobredo, A. R.; Martínez-Fernández, J. 2002. “Fabricación y Propiedades del Carburo de Silicio Biomórfico: Maderas Cerámicas”; *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*; Vol. 41; pp. 377 – 384.
11. Sieber, H.; Vogli, E.; Greil, P.. 2001. “Biomorphic SiC – Ceramic Manufactured by Gas Phase Infiltration of Pine Wood”; *Ceramic Engineering and Science Proceedings*; 22 (4, 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B, 2001); pp. 109 – 116.
12. Vogli, E.; Sieber, H.; Greil, P. 2002. “Biomorphic SiC – ceramics prepared by Si – vapor phase infiltration of wood”; *J. of the European Ceramic Society*; Vol. 22; pp. 2663 - 2668
13. Greil, P.; Vogli, E.; Fey, T.; Bezold A.; Popovska, N.; Gerhard, H.; Sieber, H. 2002. “Effect of Microstructure on the fracture of biomorphous silicon carbide ceramics”; *J. of the European Ceramic Society*; Vol. 22; pp. 2697 – 2707.
14. Almeida Streitwieser, D., Popovska N., Gerhard, H., Emig, G. 2004. “ Application of the Chemical Vapor Infiltration and Reaction (CVI-R) Technique for the Preparation of high Porous Biomorphous SiC Ceramics Derived from Paper” ; *J. of the European Ceramic Society*; Vol. 25(6); pp 817-828.
15. Ohzawa, Y.; Hoshino, H.; Fujikama, M.; Nakane, K.; Sugiyama, K. 1998. “Preparation of high temperature filter by pressure – pulsed chemical vapor infiltration of SiC into carbonized paper – fibre preforms”; *J. of Materials Science*; Vol. 33; pp. 5259 – 5264.
16. Popovska, N., Almeida Streitwieser, D., Gerhard, H., Emig, G. 2003. “Kinetic Analysis of the Low Temperature CVD of Silicon / Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane / Hydrogen for the Ceramization of Biomorphous Carbon Preforms”; in *Proceedings of the Int. Symp. Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD 14*; Vol. 1; pp. 573 – 580.
17. Popovska, N.; Almeida-Streitwieser, D.; Xu, C.; Gerhard, H.; Sieber, H. 2005. “Kinetic Analysis of the Processing of Porous Biomorphous Titanium Carbide Ceramics by Chemical Vapor Infiltration”; *Chemical Vapor Deposition*; Vol. 11 (3), pp 153 – 158.
18. Almeida Streitwieser, D., Popovska, N.; Gerhard, H., Emig, G. 2004. “Processing of Biomorphous SiC Ceramics from Paper Preforms by Chemical Vapor Infiltration and Reaction(CVI-R) Technique”; *Ceramic Engineering and Science Proceedings*; 25 (4, 28th; Chapter 7: References 228; International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites, 2004,Symposium 3)
19. Choy, K.L. 2003. “Chemical vapour deposition of coatings; *Progress in Materials Science*; Vol. 48; pp. 57 – 170.
20. Pierson, H. O. 1999. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications*; 2nd edition; Noyes Publications; William Andrew Publishing, LLC, USA.
21. Sheldon, B.W.; Besmann, T.M. 1991. “Reaction and Diffusion Kinetics During the initial Stages of Isothermal Chemical Vapor Infiltration”; *Journal of American Ceramic Society*; Vol. 74 (12); pp. 3046 – 3053.
22. Jakubith, M. 1992. *Chemie und Chemietechnik, Memofix*; VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim – Germany.