

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA MOCHIS
POSGRADO EN CIENCIAS DE INGENIERÍA



Tema:

“Síntesis y caracterización de TaC usando diferentes fuentes de calor y evaluación de sus propiedades ópticas”

TESIS

que como requisito para obtener el grado de
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta:

M.C. Yannely Carvajal Campos

Directores de tesis:

Dr. Ramón Álvaro Vargas Ortiz

Dra. Laura Guadalupe Ceballos Mendivil

Los Mochis, Sinaloa, México. Agosto de 2020.



Los Mochis, Sinaloa, 23 de agosto de 2016
 Oficina CAPCI-Nº 18794
 Asunto: Aprobación de tema y comité de tesis.

M.C. YANNELY CARVAJAL CAMPOS

Estudiante del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

PRESENTE:

Por este conducto nos es grato informarle que ha sido aprobado el tema de Tesis a desarrollar para obtener el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería editado por el Colegio de Ingeniería y Tecnología, solicitado por usted bajo el título "Estudio comparativo de sistemas de HTB, y TaC usando energía solar concentrada y hornos tubular", planteado para desarrollarse bajo el siguiente contenido:

1. Introducción
2. Marco teórico
3. Metodología
4. Resultados y Discusión
5. Conclusiones
6. Bibliografía

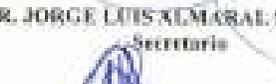
Al mismo tiempo informamos a usted que ha sido designado su comité de tesis, con los profesores e investigadores que se relacionan a continuación:

Profesor e Investigador	Cargo/Institución	Cargo en el Comité de Tesis
Dr. Ramón Alfredo Vargas Ortiz	PTC. Coordinador Honorario Acad. Titular B, Facultad de Ingeniería Mochis (FIM), Universidad Autónoma de Sinaloa (U.A.S.)	Director
Dra. Heidi Isabel Villafra Vidales	Investigadora Asociada C, Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM)	Secretal
Dr. Jesús Adrián Rodríguez López	Profesor Asistente Base "B", FIM, U.A.S.	Secretal
Dra. Adriana Cruz Enriquez	PTC. Base Titular C, FIM, U.A.S.	Secretal
Dr. Clemente Guadalupe Alvarado Ramos	PTC. Base Titular B, FIM, U.A.S.	Secretal
Dr. Joaquín Flores Valenzuela	PTC. Coordinador Honorario Acad. Titular B, FIM, U.A.S.	Secretal

Se le pide acatar lo contemplado en el Reglamento interno de Titulación de este Programa, referente a titulación por medio de presentación de Tesis, asimismo, que en cada uno de los ejemplares de la Tesis que usted presente para su examen de grado, deberá aparecer en primer término copia del presente oficio.

ATENTAMENTE
 Comité Académico del Posgrado en Ciencias de la Ingeniería
 Colegio de Ingeniería y Tecnología


DR. RAMÓN CORRAL HIGUERA
 Presidente


DR. JORGE LUIS XIMARA SÁNCHEZ
 Secretario


DR. EDÉN BABORQUEZ MIGRA
 Vocal


DR. ALFREDO REYES SALAZAR
 Vocal


DR. CARLOS PAULINO BARRIOS DURSTEWITZ
 Vocal

C.c.p. Profesores e investigadores que conforman el Comité de Tesis.
 C.c.p. Coordinador de Posgrado en Ciencias de la Ingeniería
 C.c.p. Archivo

Hoja de aprobación del comité de tesis para que presente la defensa de examen de grado.

*“Mantengamonos firmes sin titubear
en la esperanza que afirmamos,
porque se puede confiar en que
Dios cumplirá su promesa”.*

Hebreos 10:23 NTV

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Sinaloa.

A la Facultad de Ingeniería Mochis.

A la Universidad de Sonora (UNISON).

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM).

A la M.C. María Luisa Ramón García, por su apoyo en la realización de pruebas de difracción de rayos X. Así como también un agradecimiento al Ing. Rogelio Morán, por brindar su apoyo en la obtención de micrografías que forman parte de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt), becario # 334882. Beca nacional y beca mixta.

A mi directora de tesis, Dra. Laura Guadalupe Ceballos Mendivil.

A mi director de tesis, Dr. Ramón Alvaro Vargas Ortíz.

Al comité de tesis, Dra. Adriana Cruz Enríquez, Dr. Jesus Adrián Baldenebro López y Dr. Carlos Alberto Pérez Rábago y Dr. Joaquín Flores Valenzuela.

DEDICATORIA

Como siempre primero a Dios, por ser mi proveedor y darme todo tipo de bendiciones que me permitieron llegar hasta donde estoy, por que sin Él nada soy.

A mis padres, mi bendición más grande, por ser mi fuerza y motivación para salir adelante, por su apoyo incondicional, por su confianza en mi y sobre todo por su inmenso amor.

A mi hermana Yamily, mi regalo personalizado de Dios, por ser mi mejor amiga, por verme siempre con ojos de amor y, sin falta, estar ahí cuando la necesito.

A mis hermanos, por su apoyo constante.

A mis amigos, por acompañarme siempre y creer en mi.

RESUMEN

Los materiales metálicos, incluyendo las súper aleaciones, han superado su límite en las temperaturas de uso y para contrarrestar este problema es necesario el uso de materiales alternativos, como las cerámicas, estas se pueden agrupar en tres grupos principales: cerámicas tradicionales, refractarias y cerámicas avanzadas o de ingeniería. Las cerámicas avanzadas generalmente poseen baja densidad, alta resistencia, alto módulo elástico, alta dureza, buena capacidad para altas temperaturas y excelente estabilidad química y ambiental. Los compuestos cerámicos de alto punto de fusión, superiores a los 3000 °C, como carburos, nitruros y boruros son la base de muchos materiales avanzados. Esta familia de materiales ha llegado a ser conocida como cerámicas de ultra alta temperatura (UHTC's). Algunos de los primeros trabajos sobre este tipo de materiales fueron realizados por la fuerza aérea en las décadas de 1960 y 1970 y desde entonces el trabajo ha continuado ocasionalmente y ha sido financiado principalmente por la NASA, la marina y la fuerza aérea. Dentro de las UHTC's, el carburo de tantalio (TaC) es un excelente candidato para el uso a alta temperatura, debido a su alto punto de fusión (3800 °C), alto módulo elástico (537 GPa), alta dureza (15-19 GPa), superioridad térmica, estabilidad química y buena selectividad espectral. La síntesis de TaC se puede realizar por diversos procesos, los métodos más utilizados son: policondensación, reducción carbotérmica, técnica de prensado en caliente, proceso sol gel, autoclaves, entre otros.

En este trabajo se lleva a cabo la síntesis de TaC por el método de reducción carbotérmica auxiliado por el proceso sol gel, usando fuentes de energía convencionales y energía solar. Además, se analizarán sus propiedades ópticas por UV-Vis-NIR, así como su morfología y estructura mediante DRX, SEM y TEM.

Palabras clave: Carburo de tantalio, síntesis solar, nanoestructuras.

ABSTRACT

Metallic materials, including superalloys, have exceeded their limit in use temperatures, and the need for alternative materials, such as ceramics, is required to compensate this problem. Ceramics can be classified into three main groups: traditional ceramics, refractory ceramics and advanced or engineering ceramics. Advanced ceramics generally possess low density, high strength, high elastic modulus, high hardness, good high temperature capability and excellent chemical and environmental stability. High melting point ceramics, above 3000 °C, such as carbides, nitrides and borides are the baseline for advanced materials. These ceramic materials are known as ultra-high temperature ceramics (UHTC's). The first work about this was made by the Air Force in the 1960's and 1970's and since then has continued occasionally and has been financed mainly by NASA, the Navy and the Air Force. Within the UHTC's, tantalum carbide (TaC) is an excellent candidate for high temperature use, due to its high melting point (3800 °C), high elastic modulus (537 GPa), high hardness (15-19 GPa), thermal superiority, chemical stability and good spectral selectivity. TaC synthesis can be performed by different processes, the most used methods are: polycondensation, carbothermal reduction, hot pressing technique, sol gel process, autoclaves, among others.

In this work, TaC synthesis is completed by the carbothermal reduction method sustained by sol gel process, using conventional energy sources and solar energy. Furthermore, its optical properties will be analysed by UV-Vis-NIR and its morphology and structure by XRD, SEM and TEM.

Keywords: Tantalum carbide, solar synthesis, nanostructures.

OBJETIVOS

General

Sintetizar y caracterizar TaC, usando diferentes fuentes de calor evaluando sus propiedades ópticas.

Específicos

- Sintetizar resina fenólica como fuente de carbono, a partir de fenol y formaldehído.
- Sintetizar el complejo Ta/O/C a partir de TaCl₅ y resina fenólica, necesario para la obtención de TaC.
- Sintetizar TaC mediante el uso de un horno tubular.
- Sintetizar TaC usando energía solar concentrada por medio del uso de un horno solar.
- Analizar los enlaces característicos de la resina fenólica y el complejo Ta/O/C por medio de espectroscopía IR.
- Determinar la estabilidad térmica y procesos de descomposición de la resina fenólica y el complejo Ta/O/C por análisis TGA/DSC.
- Identificar las estructuras cristalinas por medio de DRX.
- Determinar las fases, orientaciones cristalinas y tamaño de partícula usando TEM.
- Conocer la morfología del material mediante SEM.
- Evaluar la reflectancia de la cerámica sintetizada.
- Realizar un análisis comparativo con los resultados obtenidos en las síntesis con diferentes fuentes de calor.

HIPÓTESIS

A partir del complejo Ta/O/C se obtendrán polvos nanométricos de TaC usando diferentes fuentes de calor (horno tubular eléctrico y horno solar), logrando resultados similares en su caracterización (morfología y microestructura) y evaluando su reflectancia para aplicaciones en receptores solares.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	18
1.1	<i>Generalidades.....</i>	18
1.2	<i>Antecedentes y estado del arte.....</i>	20
1.2.1	Síntesis de TaC.....	20
1.2.2	Síntesis en horno solar.....	24
1.2.3	Mecanismos de fase.....	25
1.2.4	Evaluación de reflectancia.....	28
2	ASPECTOS TEÓRICOS.....	32
2.1	<i>Energías renovables.....</i>	32
2.2	<i>Energía solar.....</i>	33
2.2.1	Energía solar fotovoltaica.....	34
2.2.2	Energía solar fototérmica.....	35
2.3	<i>Horno solar.....</i>	36
2.3.1	Horno solar de alto flujo radiativo del IER-UNAM (HoSIER).....	38
2.4	<i>Cerámicas de ultra alta temperatura (UHTC's).....</i>	39
2.5	<i>Carburo de tantalio (TaC).....</i>	41
2.5.1	Métodos de síntesis.....	42
2.6	<i>Propiedades ópticas.....</i>	42
3	METODOLOGÍA.....	46
3.1	<i>Material requerido.....</i>	46
3.2	<i>Infraestructura.....</i>	47
3.2.1	Laboratorios y equipos.....	47

3.3	<i>Experimento</i>	47
3.3.1	Síntesis de resina fenólica	48
3.3.2	Síntesis de resina fenólica sólida (RFS)	48
3.3.3	Síntesis de resina fenólica líquida (RFL)	49
3.3.4	Síntesis de complejo Ta/O/C	50
3.3.5	Síntesis de TaC en horno tubular	51
3.3.6	Síntesis de TaC en horno solar	51
3.4	<i>Técnicas de caracterización</i>	51
3.4.1	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	52
3.4.2	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)	52
3.4.3	Difracción de rayos X	53
3.4.4	Microscopía electrónica de transmisión	53
3.4.5	Microscopía electrónica de barrido	54
3.4.6	Espectroscopia ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)	55
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1	<i>Resina fenólica como fuente de carbono</i>	57
4.1.1	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	57
4.1.2	Análisis térmico (TGA/DSC)	59
4.2	<i>Complejo Ta/O/C</i>	61
4.2.1	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	61
4.2.2	Análisis térmico (TGA/DSC)	62
4.3	<i>Síntesis en horno tubular</i>	63
4.3.1	Difracción de rayos X	64
4.3.2	Análisis térmico (TGA/DSC)	68
4.3.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	69

4.3.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	71
4.3.5	Espectroscopia UV-VIS-NIR.....	73
4.4	<i>Síntesis en horno solar</i>	76
4.4.1	Difracción de rayos X.	76
4.4.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	77
4.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	78
4.5	<i>Análisis comparativo de síntesis de TaC con diferentes fuentes de calor</i>	79
4.5.1	Difracción de rayos X.	79
4.5.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	80
4.5.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	81
5	CONCLUSIONES	84
5.1	<i>TRABAJO A FUTURO</i>	85
6	BIBLIOGRAFÍA	87
7	ANEXOS	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Micrografías: a) SEM, b) TEM, c) HRTEM, y d) SAED de la muestra obtenida a 700 °C.....	21
Figura 1-2 Micrografías SEM de TaC obtenidos a diferentes temperaturas: a) 1800 °C y b) 1900 °C.	22
Figura 1-3. Patrones DRX a diferentes tiempos: (a) 1h, (b) 3h y (c) 6h en sal fundida KCl-LiCl.	23
Figura 1-4. Difractograma de rayos X de precursor de TaC sintetizado a diferentes temperaturas.	23
Figura 1-5. Micrografías TEM y HRTEM de TaC después de los procesos de combustión.	24
Figura 1-6. Patrones DRX obtenidos para los especímenes de TaC densificados en atmósfera de Ar: a) 30 min con radiación solar, b) 30 min sin radiación solar, c) 90 min con radiación solar y d) 90 min sin radiación solar.	25
Figura 1-7. Activación de las posiciones <i>orto</i> y <i>para</i> en el anillo bencénico.	26
Figura 1-8. Reacción entre fenol y formaldehído.	27
Figura 1-9. Mecanismo de reacción del complejo Ta/O/C.	28
Figura 1-10. Etapa de reducción carbotérmica del TaC.	28
Figura 1-11. Evaluación de propiedades ópticas para el TaC: a) emisividad y b) reflectancia	29
Figura 1-12. Comparación de espectros de reflectancia de carburos de Hf, Zr y Ta.	30
Figura 2-1. Ejemplo del sistema de obtención de energía solar para generación de electricidad.	34
Figura 2-2. Sistema de obtención de energía solar fotovoltaica.	35
Figura 2-3. Energía solar fototérmica.	36
Figura 2-4. Horno solar de 1000 kW en Odeillo Francia.	37
Figura 2-5. Pequeño horno solar en eje en el Instituto Paul Scherrer en Suiza.	37
Figura 2-6. Horno Solar de alto flujo IER-UNAM.	38
Figura 2-7. Partes principales del HoSIER del IER-UNAM.	39
Figura 2-8. Superficies de fractura de UHTC's sinterizados: a) HfC puro, b) compuesto a base de HfB ₂ , c) ZrC puro y d) compuesto a base de ZrB ₂	40
Figura 2-9. Polvo de carburo de tantalio (TaC).....	41
Figura 2-10. Refracción de luz a través del agua.....	43
Figura 2-11. Reflexión de luz.....	43
Figura 2-12. Absorción de una superficie negra.....	44
Figura 2-13. Transmisión directa y difusa.	44
Figura 2-14. Efecto de dispersión de luz.	44
Figura 3-1. Esquema de procedimiento experimental para la obtención de polvos de TaC.	48

Figura 3-2. Procedimiento experimental para la síntesis de RFS.	49
Figura 3-3. Procedimiento de síntesis para la RFL.	49
Figura 3-4. Procedimiento experimental para la obtención de complejo Ta/O/C.	50
Figura 3-5. Montaje experimental para la síntesis de TaC en el HoSIER.	51
Figura 3-6. Espectrofotómetro IR marca Bruker modelo Alpha (Universidad Autónoma de Sinaloa).	52
Figura 3-7. Equipo de análisis térmico TA Instruments SDT Q600 (Universidad Autónoma de Sinaloa).	53
Figura 3-8. Difractómetro de rayos-X Rigaku ULTIMA IV (IER-UNAM).	53
Figura 3-9. Microscopio electrónico de transmisión (Universidad de Sonora).	54
Figura 3-10. Microscopio electrónico de barrido (IER-UNAM).	54
Figura 3-11. Espectrofotómetro UV-VIS-NIR (IER-UNAM).	55
Figura 4-1. Espectros IR de muestras de resina fenólica sintetizada: a) RFL y b) RFS.	58
Figura 4-2. Espectro IR de la muestra de RFL sintetizada.	59
Figura 4-3. Termogramas de RFS y RFL.	60
Figura 4-4. Termograma de resina fenólica líquida.	61
Figura 4-5. Espectro IR del complejo Ta/O/C.	62
Figura 4-6. Análisis TGA/DSC del complejo Ta/O/C.	63
Figura 4-7. Patrón DRX de polvos de TaC sintetizado a 1200 °C.	64
Figura 4-8. Patrones DRX de muestras de TaC (C/Ta=4) sintetizados a diferentes temperaturas: a) 1200 °C, b) 1300 °C y c) 1400 °C.	66
Figura 4-9. Patrones DRX con distintas relaciones molares (C/Ta= 1, 2, 3 y 4) sintetizadas a 1400 °C.	67
Figura 4-10. TGA/DSC de polvos de TaC sintetizado a 1200 °C en horno tubular.	68
Figura 4-11. Micrografías de polvos de TaC sintetizados a 1200 °C por 2h en un horno tubular: a) TEM y b) HRTEM.	69
Figura 4-12. Micrografías TEM de polvos de TaC sintetizados por 2 h en un horno tubular: a) 1200 °C, b) 1300 °C y c) 1400 °C.	70
Figura 4-13. Micrografías de TaC sintetizado a 1400 °C por 2h en un horno tubular: a) TEM y b) HRTEM.	70
Figura 4-14. Micrografías SEM de TaC con C/Ta=1.	71
Figura 4-15. TaC sintetizado con relación molar C/Ta= 4: a) 1200 °C, b) 1300 °C y c) 1400 °C.	72
Figura 4-16. TaC sintetizado a 1400 °C con relación molar C/Ta= 4: a) micrografía SEM y b) análisis EDS.	73
Figura 4-17. Espectros UV-Vis-NIR para a) C/Ta=1 y b) C/Ta=4.	74
Figura 4-18. Comparación de espectros de reflectancia de carburos tantalio.	75

Figura 4-19. Absortancia de TaC con relaciones molares C/Ta=1 y C/Ta=4.	76
Figura 4-20. Patrón de difracción de DRX para polvos de TaC sintetizado a 1200 °C en horno solar.	77
Figura 4-21. a) Micrografía TEM y b) micrografía de alta resolución (HRTEM) de los polvos de TaC sintetizados a 1200 °C en horno solar.	78
Figura 4-22. Micrografías SEM de TaC sintetizado a 1200 °C en horno solar.....	79
Figura 4-23. Patrones DRX para TaC sintetizado en horno solar y horno tubular.	80
Figura 4-24. Micrografías de TEM de TaC sintetizado a 1200 °C en atmósfera de argón en: a) horno solar (30 min) y b) horno tubular (2h).....	81
Figura 4-25. Micrografías de SEM de TaC sintetizado en: a) horno solar y b) horno tubular.....	82

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN.

1.1 Generalidades.

La producción de electricidad es responsable de aproximadamente una cuarta parte de las emisiones totales de gases de efecto invernadero a nivel mundial. Por lo tanto, para disminuir los problemas de contaminación, se busca desarrollar nuevos programas de energías renovables, ya que provienen de recursos naturales, fácilmente restituibles y respetan el medio ambiente, ofreciendo más beneficios al evitar el agotamiento de los recursos. Las energías renovables más utilizadas son: energía solar, energía eólica, energía geotérmica, energía hidroeléctrica, biomasa, entre otras [1]. Los sistemas de energía solar concentrada (ESC) son una alternativa más limpia y vital para los sistemas de producción de electricidad basados en combustibles fósiles. Se prevé que estos sistemas proporcionen alrededor del 11% de la electricidad mundial para el año 2050 [2]. Un componente clave de los sistemas ESC es la superficie absorbente que intercepta la radiación solar. La eficiencia de estos sistemas se ve incrementada por la aplicación de un recubrimiento solar selectivo en la superficie del absorbedor [3]. Actualmente los materiales cerámicos son los más utilizados como absorbedores solares.

Las cerámicas han formado parte de la vida humana desde hace mucho tiempo, sin embargo, dentro de los últimos 50 años este segmento del mundo de los materiales, ha comenzado a madurar y lograr una base científica. Algunas aplicaciones de estos materiales son: componentes electrónicos, sensores ambientales, encendedores de gas, alarmas de intrusión, altavoces, productos de limpieza por ultrasonidos y equipos de diagnóstico médico, entre otros. Además poseen excelentes propiedades como alta dureza, aislamiento térmico y eléctrico, estabilidad química y alto punto de fusión [4].

Las cerámicas se pueden clasificar en tres grupos principales: tradicionales, refractarias y avanzadas. Las cerámicas avanzadas generalmente poseen baja densidad, alta resistencia, alto módulo elástico, alta dureza, buena capacidad para altas temperaturas, así como excelente estabilidad química y ambiental. Las cerámicas de ultra alta temperatura (UHTC's) son la base de numerosos materiales avanzados, tienen el potencial para ser utilizados en ambientes extremos. En la mayoría de los casos, estas cerámicas se definen como compuestos que tienen puntos de fusión

por encima de los 3000 °C [5, 6]. Químicamente, la mayoría de las UHTC's son compuestos binarios en los que el boro, el carbono o el nitrógeno se combinan con uno de los metales de transición como Zr, Hf, Ti, Nb y Ta [7, 8]. Los fuertes enlaces covalentes entre los metales de transición y el B, C, o N resultan en compuestos con alta dureza, rigidez y alta temperatura de fusión [9]. Esta combinación de propiedades metálicas y cerámicas permite a las UHTC's resistir temperaturas extremas, grandes flujos de calor, altos niveles de radiación, cargas mecánicas, reactividades químicas y otras condiciones que están más allá de las capacidades de los materiales existentes [6, 10, 11]. Las propiedades ópticas de estos materiales son diferentes a las de los metales puros debido a la función dieléctrica de las transiciones entre bandas de los electrones ligados [2]. Los metales proporcionan, en su alta reflectancia infrarroja, la eliminación requerida de la emitancia térmica, sin embargo, su absorción solar es insuficiente. Los datos ópticos sobre los compuestos de metales de transición indican que la variedad de propiedades que presentan es prometedora, y mucho más amplia que la de los metales simples [3].

En la familia de las UHTC's, el carburo de tantalio (TaC) es un excelente candidato para el uso a alta temperatura, como sistemas de propulsión aeroespacial y en receptores solares, debido a su alto punto de fusión (3800 °C), alto módulo elástico (537 GPa), alta dureza (15-19 GPa), superioridad térmica y estabilidad química [12–14]. El creciente interés en esta cerámica, además de su combinación única de propiedades, se debe a que tiene la característica de ser un material espectralmente selectivo [15].

La síntesis de TaC se puede realizar por diversos procesos, los métodos más utilizados son: policondensación [13], reducción carbotérmica [16], técnica de prensado en caliente [17], proceso sol gel [18], autoclaves [14, 19], entre otros.

El método sol gel es el proceso en el cual una solución o sol se somete a una transición, donde la solución se convierte en una masa rígida y porosa mediante desestabilización, precipitación o supersaturación; éste suministra una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicos, además es relativamente de bajo costo ya que no requiere equipos sofisticados para llevarse a cabo [29].

El método de reducción carbotérmica implica la reducción de sustancias, generalmente óxidos metálicos, usando carbono como agente reductor [20], se realiza a temperaturas de varios cientos

de grados Celsius mediante el uso de hornos tubulares, recientemente en hornos solares y simuladores solares.

1.2 Antecedentes y estado del arte.

Se ha analizado literatura sobre la síntesis de carburo de tantalio, tanto usando energía eléctrica (hornos tubulares, autoclaves, spark plasma) como energía solar concentrada (hornos solares), por lo que se analiza también la tecnología de concentración solar y los materiales usados en ésta, tales como las cerámicas. En el presente proyecto se estudiará el carburo de tantalio, el cual se ha elegido debido a sus excelentes propiedades, las cuales han sido mencionadas en el punto 1.1.

La revisión bibliográfica analizada en esta sección se ha subdividido en cuatro temas, los cuales se describen a continuación:

- Síntesis de TaC.
- Síntesis en horno solar.
- Mecanismos de fase.
- Evaluación de las propiedades ópticas.

1.2.1 Síntesis de TaC.

En 2019 Wang *et al.* desarrollaron un procedimiento sencillo y novedoso para convertir cloruro de polivinilo (PVC) residual en carburo de tantalio/carbono, a través de la reacción química de residuos de PVC, pentóxido de tantalio y litio metálico en una autoclave de acero inoxidable a 700 °C durante 10 h. De acuerdo a su análisis DRX, reportan un material cristalino sin impurezas de óxidos presentes en la cerámica y confirman este resultado con el análisis TEM, además de obtener una morfología semi esférica y un tamaño de partícula promedio de ≈ 20 nm, como se observa en la Figura 1-1[14].

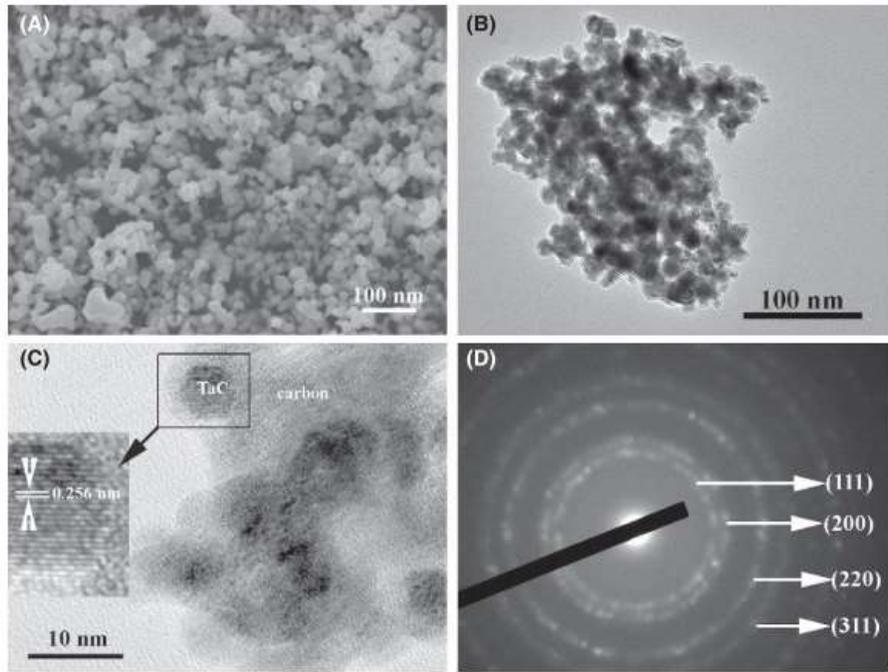


Figura 1-1 Micrografías: a) SEM, b) TEM, c) HRTEM, y d) SAED de la muestra obtenida a 700 °C.

Rowcliffe *et al.*, cultivaron cristales de TaC de 2 mm, en un baño de hierro fundido. Reportan un plano de deslizamiento de (111). Los patrones de agujeros observados alrededor de las inclusiones sugieren que el deslizamiento se produce en otros planos a temperaturas elevadas. Los valores máximos de microdureza varían entre 3800 y 5200 Knoop, en una composición TaC_{0.83}. En regiones de cristales con un contenido menor de carbono, se observó una transformación de fase por debajo de 2200 °C. La dureza de los cristales de TaC oscila entre 1450 y 1650 Knoop en los planos (100) en las direcciones <010> [21].

Musa *et al.* reportan una ruta rápida basada en el uso de pequeñas cantidades de politetrafluoroetileno para activar y mantener la formación de TaC, afirmando que, además de un potenciador de reacción, el polímero también desempeña un papel como fuente de carbono. El TaC, con una densidad relativa de hasta 98%, sin impurezas y tamaño de grano inferior a 5 µm, se obtuvo después de 20 min a 1800 °C por sinterización por plasma de chispa (SPS). Musa concluye que un aumento adicional de la temperatura hasta 2050 °C y/o del tiempo de permanencia hasta 30 min afecta negativamente a la densificación del producto, atribuido al engrosamiento de los granos ($\geq 20 \mu\text{m}$) que se observa en la Figura 1-2, así como a otros eventos generadores de la fase de vapor,

que podrían ser más fácilmente inducidos cuando los polvos son expuestos a temperaturas mayores [11].

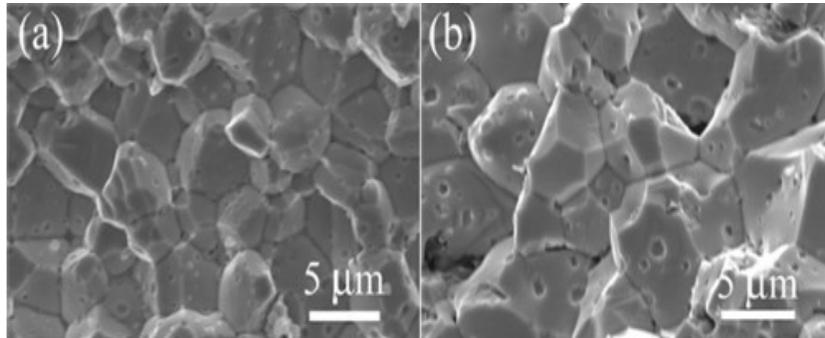


Figura 1-2 Micrografías SEM de TaC obtenidos a diferentes temperaturas: a) 1800 °C y b) 1900 °C.

Zhao *et al.* utilizaron la técnica de carburación intersticial para fabricar un recubrimiento de TaC sobre tántalo [22], reportando que cuando el tantalio es prensado en caliente con acero de alto carbono, los átomos de carbono intersticiales se difunden en el tantalio, provocando que los carburos se precipiten en la superficie, formando una capa de carburo completamente denso con un espesor de 30 mm. El recubrimiento está compuesto por TaC, una pequeña cantidad de Ta₂C y un pequeño remanente de Ta.

Cui *et al.* [23] presentaron un método para producir nanofibras de TaC a partir de nanotubos de carbono utilizando sales fundidas, ellos reportan TaC con estructura cúbica y policristalina (Figura 1-3). Djaafri *et al.* realizaron un estudio de simulación usando el código de aproximación de colisión binaria Marlowe para simular cascadas de desplazamiento en el TaC; investigaron la generación de defectos, configuraciones espaciales de los defectos resultantes y la agrupación de las vacantes, llegando a la conclusión de que $\leq 40\%$ de los átomos de Ta y C desplazados constituyen daños permanentes [24].

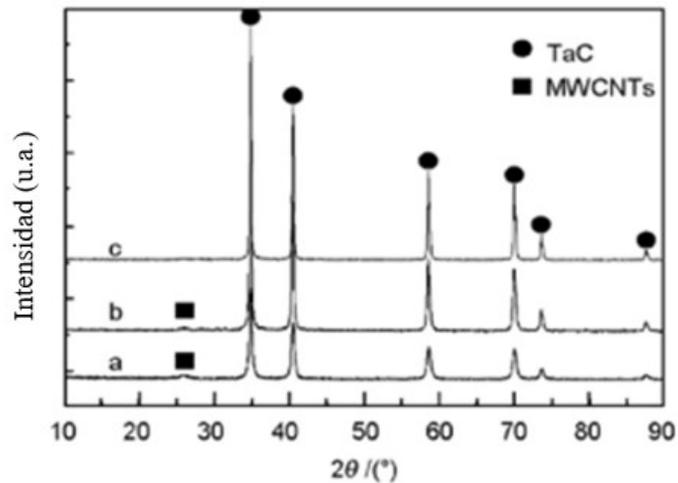


Figura 1-3. Patrones DRX a diferentes tiempos: (a) 1h, (b) 3h y (c) 6h en sal fundida KCl-LiCl.

Un precursor soluble novedoso para TaC se preparó mezclando resina novolac (AN) con un polimero llamado polytantaloxanesal, el cual se sintetizó por hidrólisis y policondensación de un monómero de acetilacetona coordinado con contenido de tantalio. El TaC fue formado por pirólisis de los precursores a una temperatura de 1400 °C en atmósfera de argón. El comportamiento térmico, composición de fase y microestructura de las cerámicas fueron investigados, reportando mediante DRX, que el proceso de reducción carbotérmica se inició en 900 °C y terminó en 1400 °C, como se muestra en la Figura 1-4, obteniendo un tamaño de cristal < 30 nm, donde los elementos Ta y C se distribuyeron homogéneamente en las muestras de la cerámica [25].

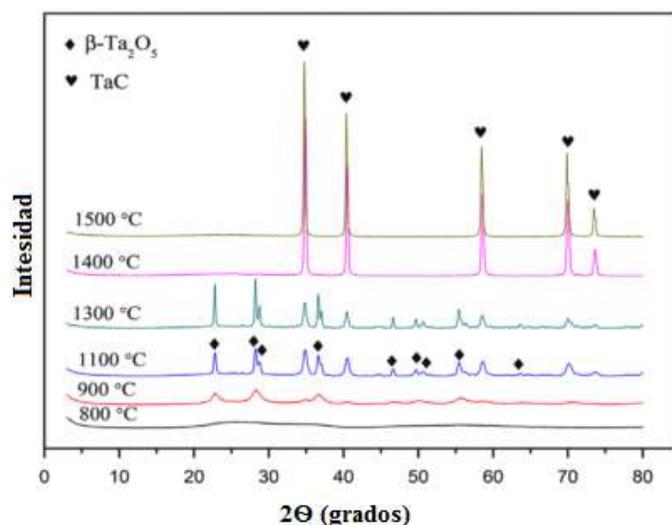


Figura 1-4. Difractograma de rayos X de precursor de TaC sintetizado a diferentes temperaturas.

En 2019 Jalay *et al.* sintetizaron nanopartículas de carburos de vanadio, niobio y tantalio, mediante una combustión magnesiotérmica inducida mecánicamente en los sistemas Mg/V₂O₅/C, Mg/Nb₂O₅/C y Mg/Ta₂O₅/C. Los materiales iniciales en estos sistemas se inflamaron después de tiempos cortos de molienda de 10 y 23 min, respectivamente. En este proceso, el magnesio reduce los óxidos iniciales para generar V/Nb/Ta elemental, para reaccionar con el carbono, formando las fases de carburo. Se obtuvieron nanopartículas de TaC de 20-40 nm en forma aglomerada (Figura 1-5).

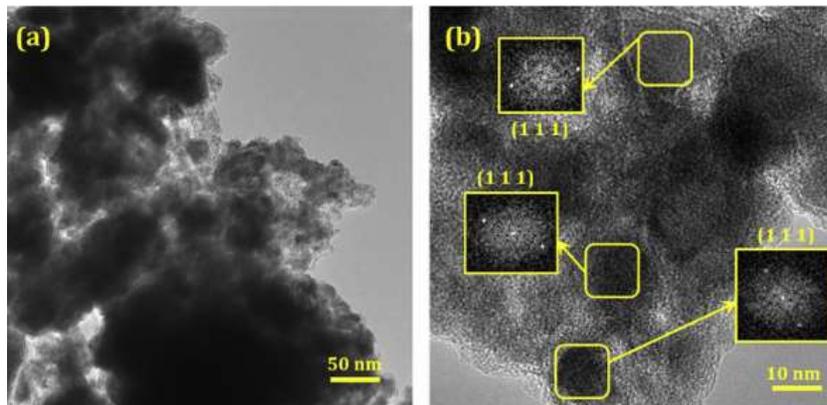


Figura 1-5. Micrografías TEM y HRTEM de TaC después de los procesos de combustión.

1.2.2 Síntesis en horno solar.

Un grupo de investigadores españoles/portugueses reaccionaron polvos metálicos de tantalio con carbono amorfo o grafito, los cuales se describen a continuación:

Rodríguez *et al.* [26], formaron sub-carburo de tantalio (Ta₂C) además de mono-carburo de tantalio (TaC), en la carbonización de polvos de tantalio con carbono amorfo bajo radiación solar, pero sólo el TaC se formó bajo radiación solar. Las síntesis se realizaron a una temperatura de 1600 °C por 30 min en atmósfera de argón.

Cruz Fernandes *et al.* [27], investigaron los aspectos cinéticos de reacción entre tantalio y carbono (activo o grafito) bajo calentamiento de radiación solar usando el horno solar PROMES-CNRS en Odeillo, Francia, además analizaron la síntesis de TaC con radiación solar y sin ésta (Figura 1-6). Concluyen que la reacción de equilibrio, producto de tantalio con exceso de carbono es TaC,

además que durante la conversión de Ta a TaC, se podría formar el Ta₂C como un producto intermedio. Estas reacciones se realizaron a una temperatura de 1600 °C en un tiempo de 30 min.

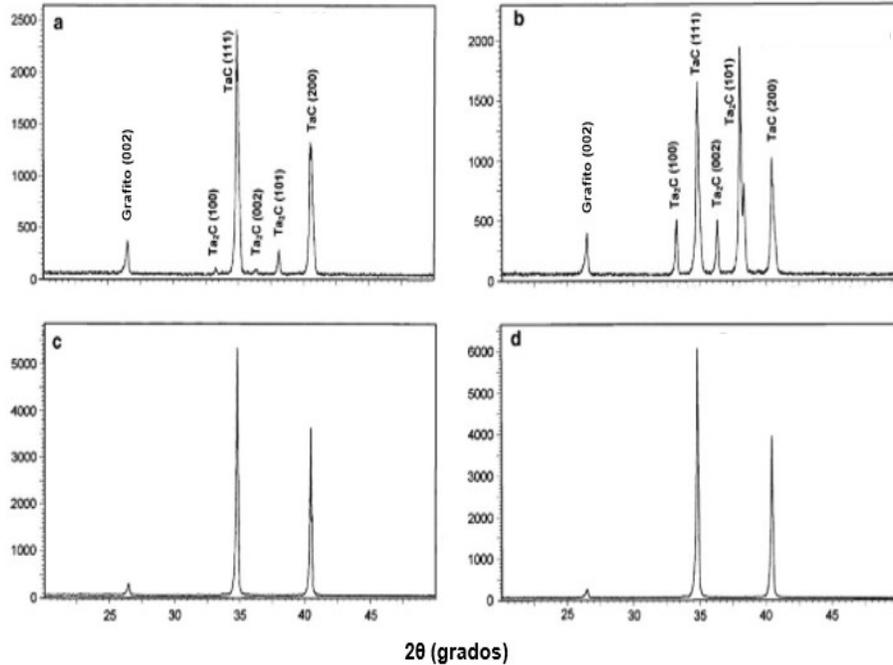


Figura 1-6. Patrones DRX obtenidos para los especímenes de TaC densificados en atmósfera de Ar: a) 30 min con radiación solar, b) 30 min sin radiación solar, c) 90 min con radiación solar y d) 90 min sin radiación solar.

Amaral *et al.* [28], también obtuvieron Ta₂C carbonizando tantalio con carbono amorfo, bajo radiación solar en atmósfera de argón, el subcarburo no se formó en atmósfera de nitrógeno, mientras que la carbonización de tantalio con grafito se logró en atmósfera de argón y nitrógeno. Concluyeron que una más baja actividad de carbono amorfo es necesario para formar el Ta₂C que el demandado para formar el TaC.

1.2.3 Mecanismos de fase.

Investigaciones recientes reportan el mecanismo de fase para la resina fenólica, así como para el TaC, con el objetivo de analizar y entender el comportamiento de los respectivos materiales de partida durante la fabricación de ambos materiales.

1.2.3.1 Resina fenólica.

Las resinas fenólicas se obtienen por la reacción entre fenol y formaldehído en soluciones alcalinas acuosas, en la presencia de un catalizador. El producto final es una solución viscosa, prepolímera, de color rojizo. Consiste en fenol libre, formaldehído, metilolfenoles y anillos fenólicos reticulados de mayor masa molar. El progreso de la síntesis de la resina depende de las concentraciones de los materiales de partida, tipo de catalizador así como su concentración y la temperatura del proceso. El fenol es reactivo frente a formaldehído en los sitios "orto" y "para" (sitios 2, 4 y 6) que permite hasta 3 unidades de formaldehído para insertarse en el anillo. La reacción inicial en todos los casos implica la formación de un fenol hidroximetilo (Figura 1-7) [29, 30].

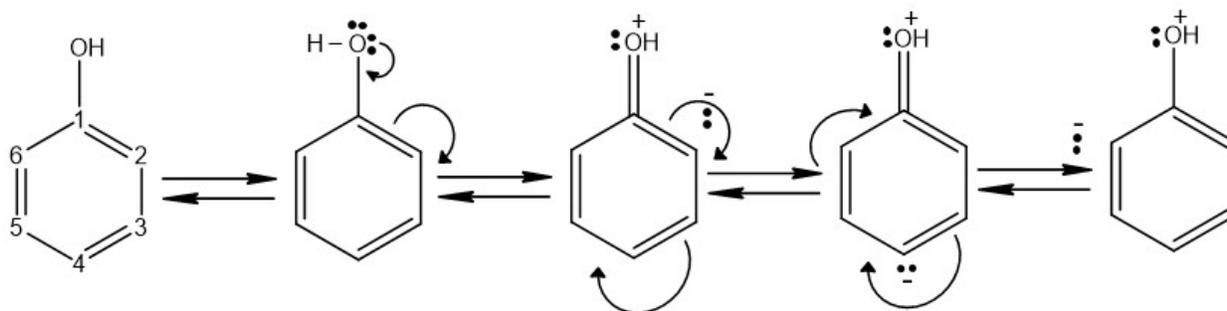


Figura 1-7. Activación de las posiciones *orto* y *para* en el anillo bencénico.

La síntesis progresa en reacciones de condensación posteriores y paralelas entre las unidades fenólicas, dando como resultado la formación de oligómeros con estructuras puente de metileno. La reacción se lleva a cabo por etapas: 1) el formaldehído se adiciona a las posiciones 2 y 4 de la molécula del fenol ("orto" y "para"), 2) las moléculas sustituidas reaccionan con el desprendimiento de agua y, 3) el enlazamiento de las moléculas continúa hasta formar una red extensa, tal como se muestra en la Figura 1-8 [31, 32]

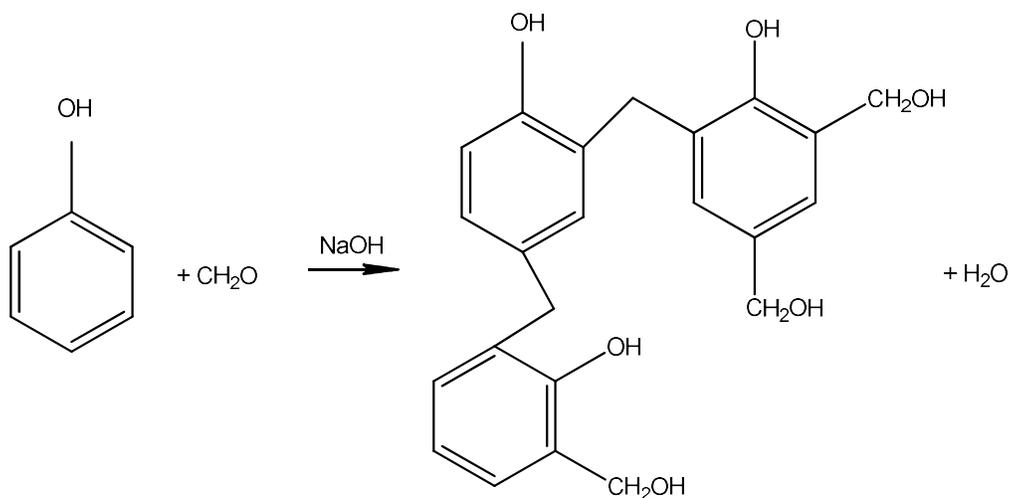


Figura 1-8. Reacción entre fenol y formaldehído.

El calor produce el desprendimiento de agua conforme fragua el polímero. La estructura del polímero es extremadamente compleja, es una red tridimensional donde se observa que los anillos fenólicos están ligados por unidades CH del formaldehído. Estas resinas no se pueden fundir ni moldear de nuevo ya que son termofijas [32].

1.2.3.2 Carburo de tantalio (TaC).

Jiang *et al.*, propusieron un posible mecanismo de reacción para la preparación de TaC por reacción carbotérmica de resinas fenólicas y complejos de TaCl₅ basado en los análisis térmico y de fase. El mecanismo de reacción procede por interacción de iones electrostáticos, mientras que la captación de cationes metálicos implica la formación de complejos entre iones de tantalio y grupos funcionales del acetilacetona, tales como carbonilo en la solución de TaCl₅ (Ec. 1). La resina fenólica tiene varios grupos hidroxilo en su cadena que le confieren la habilidad para formar complejos metálicos; durante la mezcla de la solución de TaCl₅ y resina fenólica a 60 °C, los iones metálicos de tantalio se coordinan a dos o más grupos hidroxilo de una o más cadenas de la resina fenólica, como un puente que sugiere un mecanismo de intercambio iónico de interacción metálica (Ec. 2, Figura 1-9). Además, la reacción de autocondensación también es posible de acuerdo con la Ec. 3, las cuales conducen a los polímeros con puentes Ta-O-Ta [13].

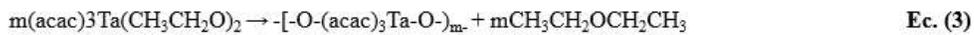
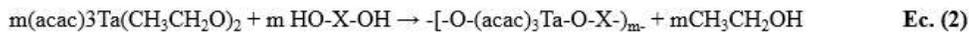
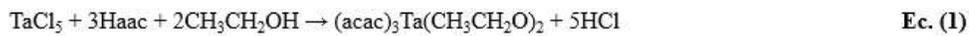


Figura 1-9. Mecanismo de reacción del complejo Ta/O/C.

En la etapa a alta temperatura, a 600 °C la pirólisis del complejo Ta/O/C da lugar a la formación de óxido de tantalio amorfo, en el siguiente aumento de temperatura (800-1200 °C), el óxido de tantalio amorfo se convierte en cristal y la resina fenólica en carbono. Finalmente, la reducción carbotérmica para obtener TaC, se llevo a cabo a 1000 °C (Figura 1-10) [13].

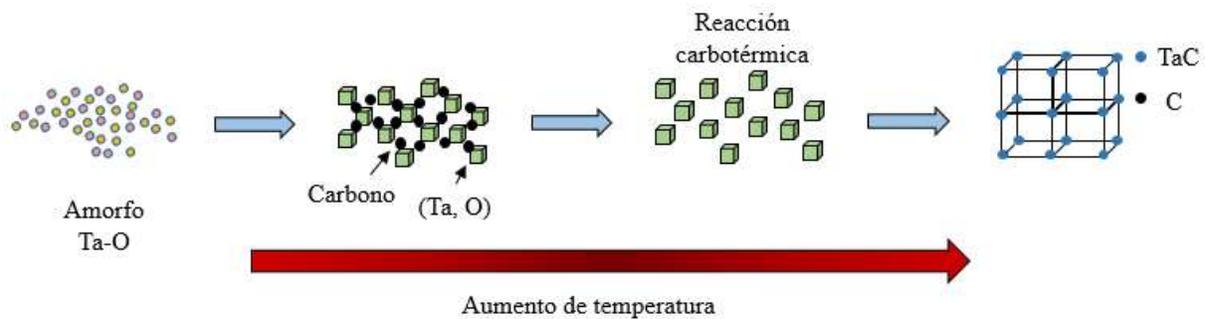


Figura 1-10. Etapa de reducción carbotérmica del TaC.

1.2.4 Evaluación de reflectancia.

En 2011 y 2012, Sani et al. reportaron las propiedades ópticas de reflectancia y emisividad a altas temperaturas del carburo de tantalio para evaluar su potencial como nuevo material absorbente para plantas de concentración de energía solar. Ellos sinterizan TaC comercial y reportan resultados para carburos con distinto porcentaje de densidad [15], además comparan sus resultados de emisividad con el SiC, ya que este es el más utilizado como absorbedor solar [33]. Reportan un

valor de emisividad térmica de 0.3 a 1100 K para el carburo de tantalio (Figura 1-11a), considerablemente menor que la del SiC (0.6), por lo tanto, concluyen que tienen una capacidad superior de almacenamiento de energía [15]. Además, ellos reportan valores de reflectancia $\approx 60\%$ en el rango del espectro solar para el TaC, (Figura 1-11b) valor mucho mayor en comparación al 20% del SiC[33].

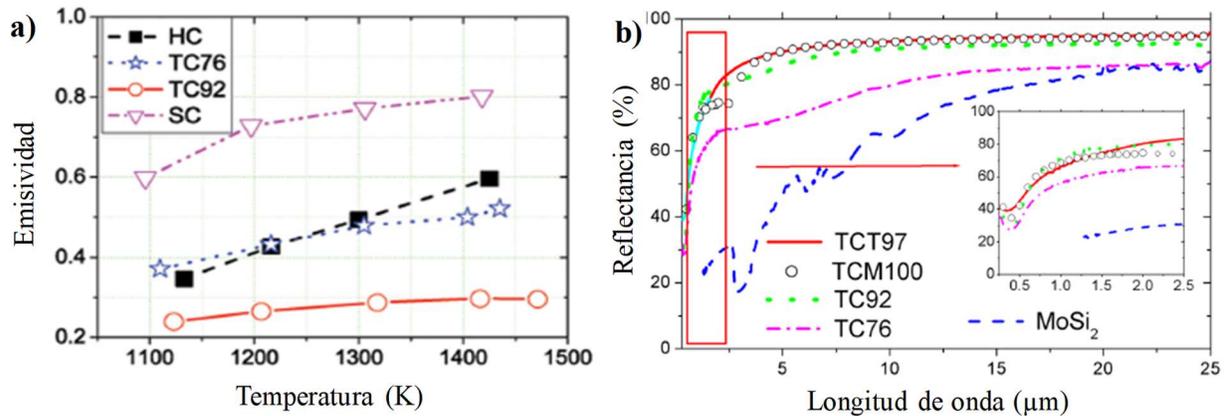


Figura 1-11. Evaluación de propiedades ópticas para el TaC: a) emisividad y b) reflectancia.

En 2016 Sani et al. estudiaron las propiedades microestructurales, mecánicas y ópticas de los carburos de circonio, hafnio y tantalio en función del método de sinterización (alta presión o sin presión), adicionando de 10 o 20 % vol. de MoSi₂ como ayuda para la sinterización. Reportan valores de reflectancia para los distintos carburos, el TaC presenta un valor de $\approx 60\%$ en el rango de 0.25-2.5 μm (Figura 1-12) y fue correlacionado con la microestructura y rugosidad de la superficie. Relacionan los valores de reflectancia con la emisividad, a mayor reflectancia menor emisividad, por lo tanto, Sani concluye que las características ópticas más favorables y el mejor rendimiento mecánico fueron mostradas por el TaC, a diferencia del HfC que presenta valores menores, comparado con el comportamiento ideal de un absorbedor solar [10].

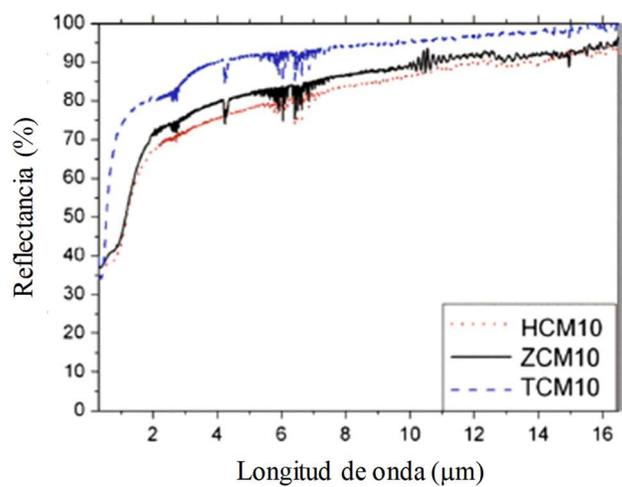


Figura 1-12. Comparación de espectros de reflectancia de carburos de Hf, Zr y Ta.

CAPÍTULO 2.

ASPECTOS

TEÓRICOS

2 ASPECTOS TEÓRICOS.

Este capítulo profundiza en los conceptos generales sobre los temas relacionados con esta investigación, con el fin de ampliar el conocimiento sobre el tema de investigación.

Los aspectos teóricos se describirán de la siguiente manera:

- Energías renovables.
- Energía solar.
- Horno Solar.
- Cerámicas de ultra alta temperatura.
- Carburo de tantalio (TaC).
- Propiedades ópticas.

2.1 Energías renovables.

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales gases de efecto invernadero y sus emisiones dependen de los sistemas de generación de electricidad, así como de la demanda correspondiente [34]. De acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía (AIE, 2018), el aumento de las emisiones de CO_2 entre los periodos 2006-2010 y 2011-2017, ascendió a un 3.72% , en términos per cápita en todo el mundo [35].

La calidad de vida humana depende en gran medida de la disponibilidad de energía, la cual se ve alarmantemente amenazada a menos que los recursos energéticos renovables se puedan desarrollar en un futuro próximo [36]. A medida que los recursos energéticos convencionales se acaban y la contaminación aumenta, empresas de servicios públicos y políticos buscan desarrollar nuevos programas de energía que sean renovables y ambientalmente adecuados [1, 37]. Los costos de producción de las energías renovables han disminuido drásticamente y se espera que disminuyan aún más, haciéndolas más competitivas con los combustibles fósiles [38].

Las tecnologías de recursos renovables se definen como: la electricidad producida a partir de una fuente que no sea de alimentación convencional, donde una fuente de energía que utiliza más de un 25% de combustible fósil no está incluido. Las principales energías renovables son:

- La energía eólica; que convierte la energía cinética del viento en energía de rotación, accionando turbinas generadoras de electricidad.
- La biomasa; se refiere principalmente a la madera, residuos y subproductos de ésta, también desechos agrícolas y residuos sólidos urbanos que se queman para producir calor y electricidad.
- La energía geotérmica; es el calor atrapado hasta 3000 ft por debajo de la superficie de la tierra.
- La energía hidroeléctrica; es el agua en movimiento que se utiliza para generar electricidad.
- La energía solar; es una fuente de vida y origen de la mayoría de las formas de energía en la Tierra. Recolectando de forma adecuada la radiación solar, esta puede transformarse en otras formas de energía, como energía térmica o energía eléctrica utilizando, por ejemplo, paneles solares [1].

2.2 Energía solar.

Los combustibles fósiles se han utilizado desde la antigüedad para la generación de energía. Esto debido a: 1) los combustibles fósiles son fáciles de explotar, 2) algunas fuentes primarias, como el carbón, pueden utilizarse en la práctica tal y como están, y 3) el aumento de la densidad volumétrica de la energía, por ejemplo, el refinamiento del petróleo puede obtenerse mediante tecnologías relativamente sencillas. Actualmente, los combustibles fósiles siguen suministrando más del 80% del consumo mundial de energía. De acuerdo con las estadísticas de la AIE, se observa una tendencia decreciente en el suministro de energía en el mundo por parte de los combustibles fósiles, de 86% en 1973 a 81% en 2016 [39].

La necesidad global de energía se duplicará aproximadamente a mediados de siglo y se triplicará para el año 2100 debido a los crecientes niveles de vida de una población mundial en aumento. La mayor parte de esta demanda está impulsada por 3 mil millones de usuarios de baja energía en el mundo y 3 mil millones de personas que todavía no habitarán el planeta durante el próximo medio siglo. Para mantener los niveles de CO₂ y al mismo tiempo satisfacer la mayor demanda de energía de estos 6 billones de usuarios adicionales, se requerirá la invención, el desarrollo y el despliegue

de una energía neutra en carbono en una escala proporcional, o más grande, que todo el suministro de energía actual de todas las fuentes combinadas [40].

La energía solar es actualmente responsable de satisfacer sólo una pequeña fracción de las necesidades energéticas del mundo; si bien se ha convertido en una tecnología valiosa en varias zonas del mundo que no tienen acceso inmediato a los sistemas de energía centrales o donde los precios de la energía son significativamente superiores a los de Estados Unidos, como Japón, la energía solar ha comenzado a penetrar en los sistemas de energía de los países más desarrollados [41].

Existen dos formas básicas para producir energía eléctrica a partir de la energía solar: fotovoltaica y fototérmica (Figura 2-1) [42–44].



Figura 2-1. Ejemplo del sistema de obtención de energía solar para generación de electricidad.

2.2.1 Energía solar fotovoltaica.

Los sistemas fotovoltaicos consisten en un conjunto de elementos, denominados celdas solares o fotovoltaicas, dispuestos en paneles, que transforman directamente la energía solar en energía eléctrica. La luz solar transporta energía en forma de un flujo de fotones, los cuales inciden en un determinado tipo de materiales bajo ciertas condiciones, provocando una corriente eléctrica y es lo que se denomina como efecto fotovoltaico. Las celdas solares son pequeños elementos fabricados de un material semiconductor cristalino “dopado”, es decir, que han sido adicionados determinados

tipos de impurezas. Cuando la radiación solar incide en ellos, convierten la energía lumínica en energía eléctrica por efecto fotovoltaico [42, 45]. La Figura 2-2 muestra un ejemplo del sistema de obtención de energía eléctrica mediante celdas solares fotovoltaicas.



Figura 2-2. Sistema de obtención de energía solar fotovoltaica.

2.2.2 Energía solar fototérmica.

Los sistemas de aprovechamiento de energía solar basados en la vía térmica pueden ser de baja, media y alta temperatura. Los de baja temperatura se emplean sobre todo para calefacción, climatización de locales, producción de agua caliente sanitaria, etc. Los de media y alta temperatura pueden ser aprovechados para la producción de energía eléctrica, mediante las torres centrales o a través de colectores cilindro-parabólicos. En estas instalaciones se calienta el fluido que transporta el calor y genera electricidad mediante una turbina y un alternador [42, 45]. La Figura 2-3 muestra un ejemplo de proceso de energía solar fototérmica.

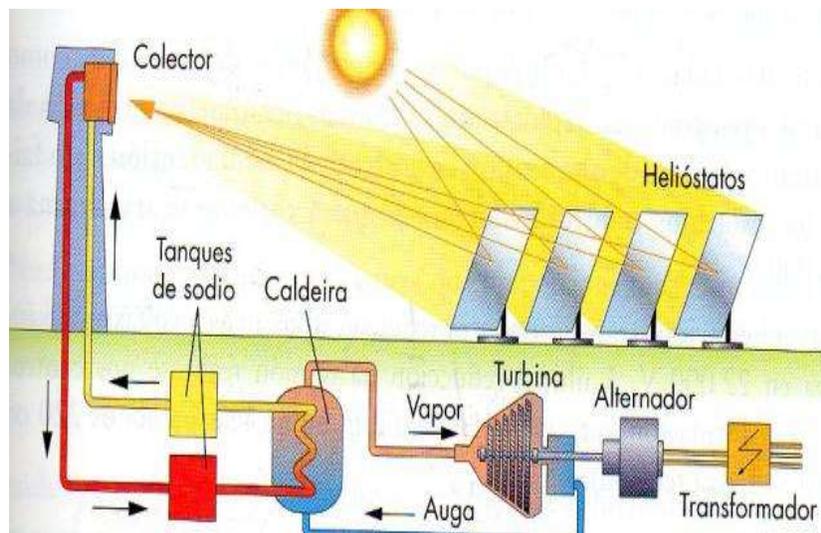


Figura 2-3. Energía solar fototérmica.

2.3 Horno solar.

Un horno solar consiste en un sistema primario de recolección solar, generalmente con heliostatos planos (Figura 2-4), que redireccionan la radiación solar sobre un concentrador parabólico estático y a su vez la concentran en un punto fijo. Debido a que la disposición geométrica de los rayos entrantes y salientes del concentrador no cambia con el tiempo, un horno solar logra propiedades ópticas casi constantes, independientes de la posición del sol, proporcionando una posición de enfoque fijo, de modo que el equipo experimental pesado podría ser fácilmente puesto en su lugar. Se pueden disponer de uno o dos atenuadores en la trayectoria óptica para controlar la potencia del horno solar de acuerdo con las necesidades de los respectivos experimentos o para proporcionar impulsos de radiación que fluctúan rápidamente para experimentos de choque térmico. El experimento se monta generalmente en una mesa de prueba que es móvil en tres dimensiones para ajustarlo al punto focal [46].



Figura 2-4. Horno solar de 1000 kW en Odeillo Francia.

La característica básica que hace a los hornos solares atractivos es la posibilidad de aplicar densidades de energía muy altas a un material de manera casi instantánea y, si es necesario, bajo atmósferas controladas, evitando procesos indeseables. Dependiendo del tamaño y de las propiedades de concentración del horno, el punto focal tiene un diámetro aproximado de 10 cm (Figura 2-5). Además, los experimentos pueden realizarse en atmósferas de oxígeno. Sin embargo, también hay inconvenientes a considerar: la intermitencia de la entrada de energía solar (día/noche, nubes), así como su cambio de intensidad, lo cual conduce a periodos limitados de condiciones de operación. Adicionalmente, la entrada de radiación no es uniforme en el espacio, pero típicamente puede ser representada por un perfil Gaussiano tridimensional. Además, el número de horas de prueba útiles, depende significativamente de las condiciones del sitio [46].



Figura 2-5. Pequeño horno solar en el Instituto Paul Scherrer en Suiza.

2.3.1 Horno solar de alto flujo radiativo del IER-UNAM (HoSIER).

México tiene una posición ideal para la implementación de tecnologías solares, debido a su favorable ubicación geográfica en el cinturón solar del planeta. Con el objetivo de promover el desarrollo de tecnologías de concentración solares en México, se propuso y aprobó la construcción de un horno solar de alto flujo radiativo (HoSIER), el cual es parte de un proyecto conocido como: Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración y Química Solar, que implica también el desarrollo de un campo de heliostatos de prueba y una planta de tratamiento solar de agua fotocatalítica. El HoSIER, mostrado en la Figura 2-6, está ubicado en el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM), en la ciudad de Temixco, Morelos. El HoSIER tiene numerosos componentes que necesitan ser controlados. El control del sistema es fundamental para el correcto funcionamiento del mismo y las principales aplicaciones de esta infraestructura se encuentran en las áreas de química solar y procesamiento de materiales solares [47].



Figura 2-6. Horno Solar de alto flujo IER-UNAM.

Los hornos solares pueden variar en sus configuraciones; no obstante, consisten esencialmente en tres componentes principales: un concentrador, un helióstato y un atenuador (Figura 2-7). La función de cada uno de estos componentes se describe a continuación:

- a) El concentrador está en el corazón del sistema, se encuentra en una posición fija y su función es concentrar la radiación solar a niveles muy altos para alcanzar altas temperaturas (mayores a 3000 K) en la zona focal.

- b) Todo el movimiento requerido para el seguimiento del sol es llevado a cabo por el heliostato, lo cual se realiza con el fin de tener una zona focal estática, que a su vez proporciona un entorno más controlado para los experimentos. Gran parte del rendimiento de la calidad del horno solar depende de la capacidad del heliostato para el seguimiento del sol con precisión.
- c) El atenuador se abre y se cierra parcialmente a diferentes grados para proporcionar un control de la cantidad de radiación que entra en el sistema.

El horno solar del IER-UNAM (HoSIER) fue diseñado para un heliostato con área de 81 m², un atenuador de 42.2 m² y un concentrador óptico que consta de 409 espejos de vidrio pulido de superficie hexagonal [47].

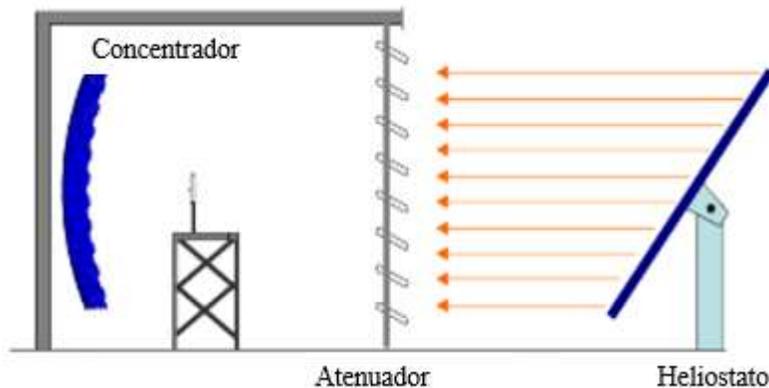


Figura 2-7. Partes principales del HoSIER.

Los hornos solares además de llevar a cabo síntesis de materiales, son utilizados para termogravimetría solar, metalurgia solar, pruebas de materiales avanzados, entre otros [48].

2.4 Cerámicas de ultra alta temperatura (UHTC's).

Las cerámicas de ultra alta temperatura se definen como compuestos que tienen puntos de fusión por encima de los 3000 °C [5, 6] y son sobresalientes principalmente para aplicaciones que operan a temperaturas extremadamente altas (> 2000 °C) y en tiempos cortos. En este contexto, los boruros, carburos y nitruros de los metales de transición del grupo IV se consideran las típicas UHTC's, ya que ofrecen la ventaja fundamental de no fundirse a temperaturas extremadamente altas. Sin embargo, sufren de una pobre compatibilidad ambiental (baja resistencia a la oxidación),

por lo que generalmente resisten altas temperaturas sólo por un tiempo de exposición muy corto [49]. Una definición alternativa se refiere a las UHTC's como los materiales que pueden ser utilizados a temperaturas más grandes que las abordadas por las cerámicas típicas de alta temperatura [5, 6] por lo que se consideran capaces de funcionar a largo plazo a temperaturas $> 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en periodos de tiempo más largos [49].

Químicamente, casi todas las UHTC's son compuestos binarios en los que el boro, el carbono o el nitrógeno se combinan con uno de los metales de transición como Zr, Hf, Ti, Nb y Ta como se muestran en la Figura 2-8 [7, 8]. Los fuertes enlaces covalentes entre los metales de transición y el B, C, o N resultan en compuestos con alta dureza, rigidez y alta temperatura de fusión [9]. Estos compuestos también exhiben conductividades eléctricas y térmicas más altas que las cerámicas de óxido debido a los diferentes grados de unión metálica. Esta combinación de propiedades metálicas y cerámicas permiten a las UHTC's resistir temperaturas extremas, grandes flujos de calor, niveles altos de radiación, cargas mecánicas, reactividades químicas y otras condiciones que están más allá de las capacidades de los materiales existentes [6, 10, 11].

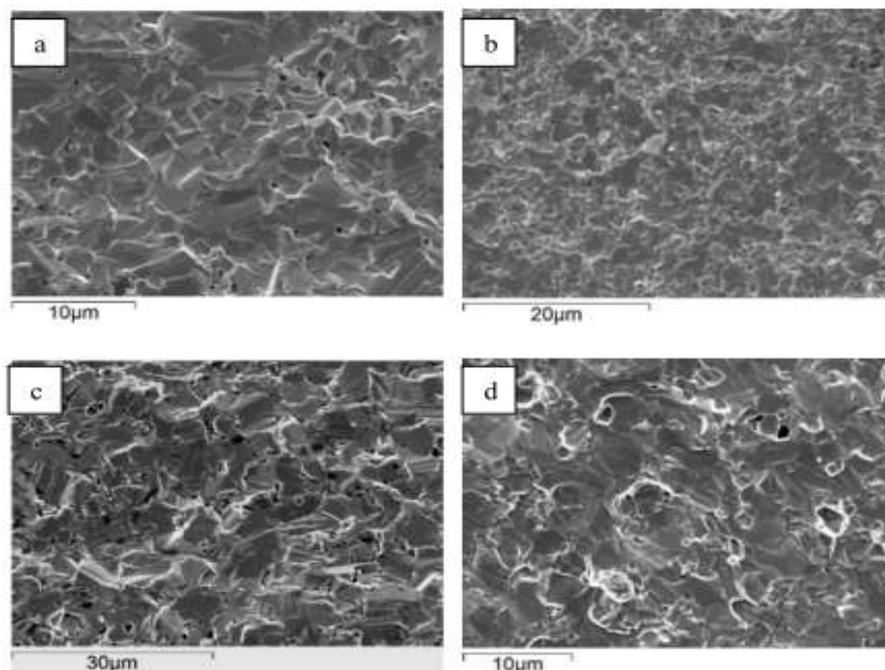


Figura 2-8. Superficies de fractura de UHTC's sinterizados: a) HfC puro, b) compuesto a base de HfB₂, c) ZrC puro y d) compuesto a base de ZrB₂.

2.5 Carburo de tantalio (TaC).

El carbono puede formar compuestos con muchos elementos y sus átomos disueltos intersticialmente en las rejillas de los metales de transición promueven una clase de compuestos con excelentes propiedades, los cuales se denominan carburos metálicos [50]. Los carburos metálicos refractarios son materiales cerámicos prometedores, ya que estos compuestos exhiben combinaciones inusuales de propiedades físicas y químicas tales como alta dureza y alto punto de fusión (típico para semiconductores con enlaces covalentes) y buenas conductividades eléctricas y térmicas (típicas para compuestos con enlaces metálicos). Por lo tanto, el enlace químico en esos carburos de metales de transición es una superposición de componentes covalentes, metálicos e iónicos [51].

El TaC (

Figura 2-9) es un buen candidato para el uso a altas temperaturas, como herramientas de corte de alto rendimiento, boquillas de cohetes y sistemas de propulsión aeroespacial, debido a su alto punto de fusión (3800 °C), alto módulo de elasticidad (537 GPa), alta dureza de Vickers (9.4 GPa) así como estabilidad térmica y química. Sin embargo, es difícil consolidar cerámicas puras de TaC, incluso utilizando métodos como sinterización sin presión y prensado en caliente, debido a su naturaleza refractaria [14, 17, 52, 53].



Figura 2-9. Polvo de carburo de tantalio (TaC).

2.5.1 Métodos de síntesis.

El TaC se pueden obtener por reducción carbotérmica [54], reacción directa de tantalio con carbono [55], deposición química de vapor (CVD) [17, 56–58], síntesis auto propagada a alta temperatura (SHS) [51], autoclave [59], proceso sol gel [54], entre otros.

Los procesos mencionados utilizan diversos precursores:

- Como fuente de tantalio: óxido de tantalio (Ta_2O_5) [60, 61], pentacloruro de tantalio ($TaCl_5$) [13, 54], tantalio [51], polvo de tantalio [57], etc.
- Como fuente de carbono: nanotubos de carbono [57], carbono [51, 60], sacarosa [61], resina fenólica [13], etc.

Los polvos de TaC se pueden preparar convencionalmente por la reducción carbotérmica del óxido de tantalio o la reacción directa de tantalio con el carbono en temperaturas elevadas. El método sol gel es una forma eficaz para la síntesis a baja temperatura de polvos ultrafinos para el contacto íntimo de los reactivos [13].

En esta investigación se sintetizó carburo de tantalio (TaC) mediante policondensación y reacciones de reducción carbotérmica a partir de un híbrido inorgánico.

2.6 Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas se refieren a la interrelación entre un material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas de energía, conocidas como fotones. Estas radiaciones pueden tener características que entren en nuestro espectro de luz visible, o ser invisibles para el ojo humano. Esta interacción produce una diversidad de efectos, como absorción, transmisión, reflexión, refracción y dispersión.

Refracción. Es la desviación de un rayo de luz cuando pasa por un medio óptico a otro con diferente densidad (Figura 2-10). El cambio general de la trayectoria de la luz depende de tres factores:

- Del tipo de material (tendrá un índice de refracción u otro).
- La dirección desde donde la luz incide en los materiales (ángulo de incidencia).
- Longitud de onda de la luz.

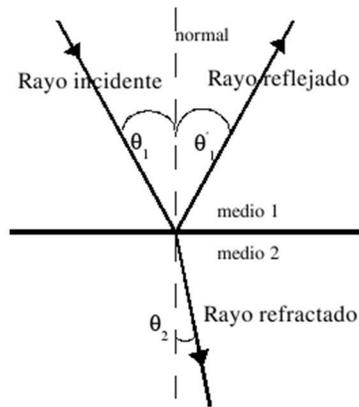


Figura 2-10. Refracción de luz a través del agua.

Reflexión. Cuando un haz de fotones golpea un material, éstos interactúan con los electrones de valencia y ceden su energía. Cuando las bandas de valencia no están totalmente ocupadas, cualquier radiación, de casi cualquier longitud de onda, excita a los electrones hacia niveles superiores de energía (Figura 2-11).

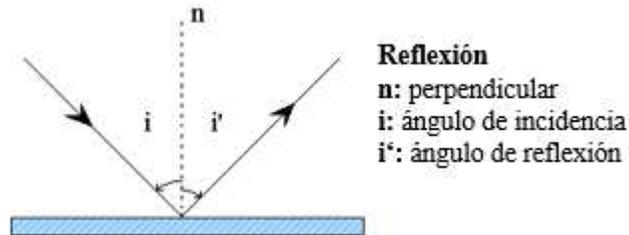


Figura 2-11. Reflexión de luz.

Absorción. La porción de haz incidente que no es reflejada por el material es absorbida o transmitida a través del mismo (Figura 2-12). La fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor del material y la forma en la cual los fotones interactúan con su estructura.

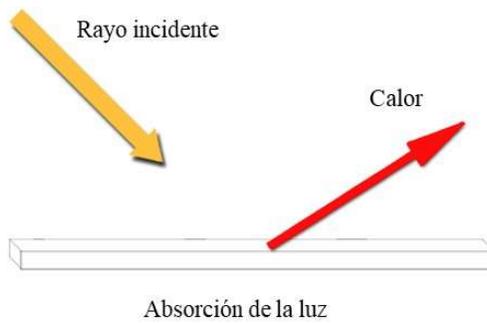


Figura 2-12. Absorción de una superficie negra.

Transmisión. La fracción del haz que no ha sido reflejada ni absorbida se transmite a través del material (Figura 2-13). Según el tipo de superficie esta puede ser:

Transmisión directa: superficie transparente.

Transmisión dispersa: superficie translúcida.

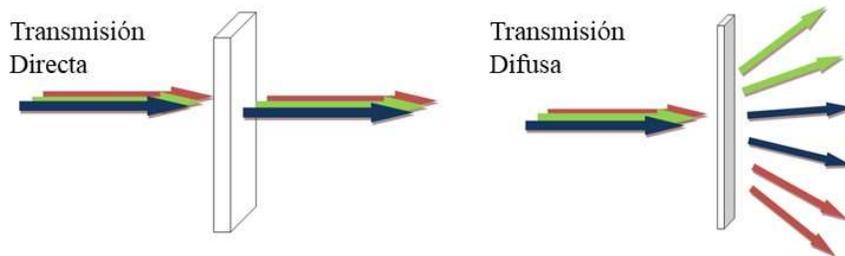


Figura 2-13. Transmisión directa y difusa.

Dispersión. Es la separación de los rayos de energía en las diferentes longitudes de onda que los constituyen, lo cual ocurre cuando una forma de energía, por ejemplo la luz, pasa a través de un material que tiene un índice de refracción distinto para cada longitud de onda (Figura 2-14).

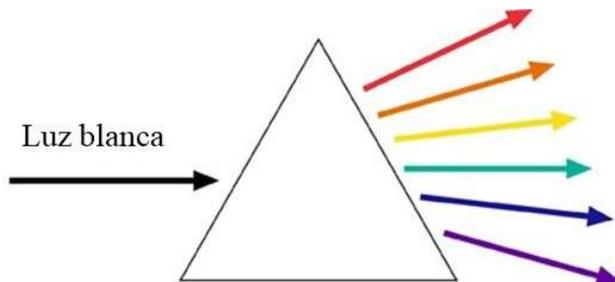


Figura 2-14. Efecto de dispersión de luz.

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA

3 METODOLOGÍA.

En este capítulo se detallan los materiales e infraestructura que se utilizaron para el desarrollo del experimento, así como la metodología a seguir en las síntesis, cuyo procedimiento general consiste en: síntesis de resina fenólica como fuente de carbono, posteriormente, síntesis del complejo Ta/O/C (baja temperatura) y por último, se describe el procedimiento experimental para la síntesis de los polvos de TaC (alta temperatura), a partir del complejo Ta/O/C obtenido, la cual se llevará a cabo en atmósfera inerte de argón usando dos tipos de energía:

- Energía eléctrica, por medio del uso de un horno tubular, para llevar a cabo la síntesis de TaC a una temperatura de 1200 °C por un tiempo de 2 h.
- Energía solar, por medio del uso de un horno solar, para llevar a cabo la síntesis de TaC a una temperatura de 1200 °C por un tiempo de 30 min.

El uso de ambas fuentes de energía (eléctrica y solar), tiene la finalidad de realizar un análisis comparativo en la microestructura y morfología.

Por último, se describen los equipos utilizados para la caracterización de la resina fenólica, complejo Ta/O/C y TaC, así como para la evaluación de su reflectancia.

3.1 Material requerido.

Se realizó la síntesis de dos tipos de resina fenólica usando diferentes reactivos:

Los materiales requeridos para la síntesis de resina fenólica sólida (RFS), como fuente de carbono, son: resorcinol ($C_6H_6O_2$, pureza $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (Faga Lab) y formaldehído (CH_2O , Faga Lab).

Los materiales requeridos para la síntesis de resina fenólica líquida (RFL), como fuente de carbono, son: fenol (C_6H_6O , pureza $\geq 99.0\%$, Faga Lab), hidróxido de sodio (NaOH, Faga Lab), formaldehído (CH_2O , Faga Lab) y agua destilada.

Los materiales requeridos para la síntesis de TaC son: pentacloruro de tantalio ($TaCl_5$, pureza $\geq 99.99\%$, Sigma-Aldrich), acetil acetona ($CH_3COCH_2COCH_3$, pureza $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich), etanol (CH_3CH_2OH , pureza $\geq 99.5\%$, Faga Lab) y resina fenólica.

3.2 Infraestructura.

3.2.1 Laboratorios y equipos.

El equipo menor requerido es: balanza analítica marca Sartorius, parrilla de agitación y calentamiento marca CIMAREC y campana de gases marca Fisher Hamilton.

El equipo mayor requerido es:

- Horno marca Yamato modelo DX 402 con un rango de temperatura de funcionamiento de 25 a 300 °C y un tiempo de alcance de 60 min, ubicado en el Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería Mochis.
- Horno tubular de alúmina, con calentamiento de 10 C/min ($T < 1600$ °C) y enfriamiento de 2 °C/min, ubicado en la Facultad de Ingeniería Mochis.
- Horno tubular de alúmina GSL-1800x, con un calentamiento máximo de 5 °C/min ($T < 1600$ °C) y un enfriamiento de 2 °C/min ($T > 1600$ °C), ubicado en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad de Sonora en Hermosillo, Sonora.
- Horno solar de alto flujo radiativo (HoSIER) ubicado en el IER-UNAM.

3.3 Experimento.

Para llevar a cabo la síntesis de esta cerámica se eligió la resina fenólica como fuente de carbono, la cual no se encontró disponible de manera comercial, por lo que se procedió a realizar su síntesis. Una vez obtenida la resina fenólica, se llevó a cabo la fabricación del complejo Ta/O/C, para posteriormente realizar la síntesis mediante dos rutas:

- Síntesis en horno tubular a 1200 °C, usando energía convencional.
- Síntesis en horno solar a 1200 °C, usando energía solar.

En la Figura 3-1 se muestra un esquema del proceso de obtención de la UHTC.

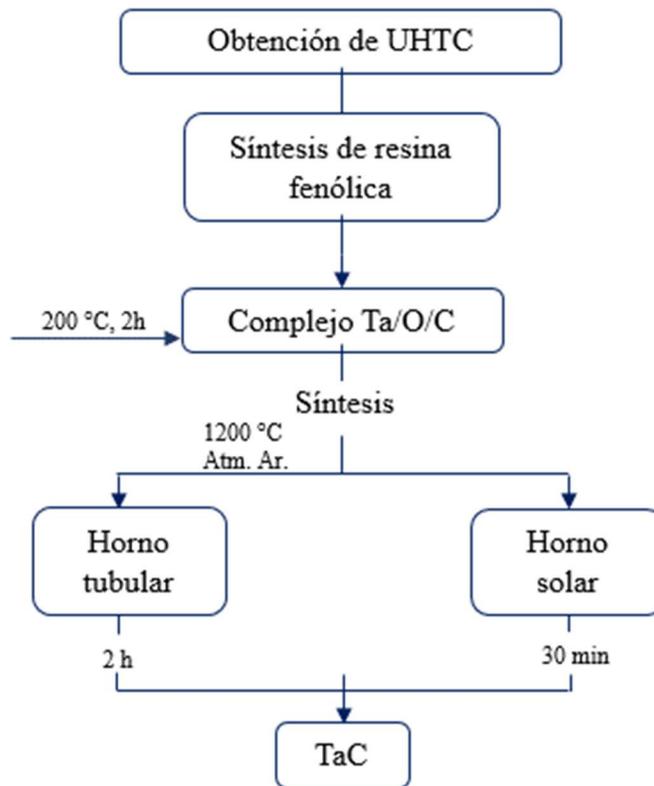


Figura 3-1. Esquema de procedimiento experimental para la obtención de polvos de TaC.

3.3.1 Síntesis de resina fenólica.

Se sintetizaron dos tipos de resina fenólica: resina fenólica sólida (RFS) y resina fenólica líquida (RFL), con el fin de elegir la más manejable y con mayor rendimiento.

3.3.2 Síntesis de resina fenólica sólida (RFS).

El procedimiento de síntesis de RFS es mostrado en la Figura 3-2, el cual se describe a continuación. El resorcinol se disolvió con formaldehído en un vaso de precipitado, se colocó en baño María bajo agitación constante, a una temperatura de 50 °C, hasta que el NaOH se disolvió completamente. Se retiró el vaso del baño María y con precaución se agregó el ácido clorhídrico concentrado con una pipeta de Pasteur, gota a gota, hasta llevar a cabo la reacción [62].

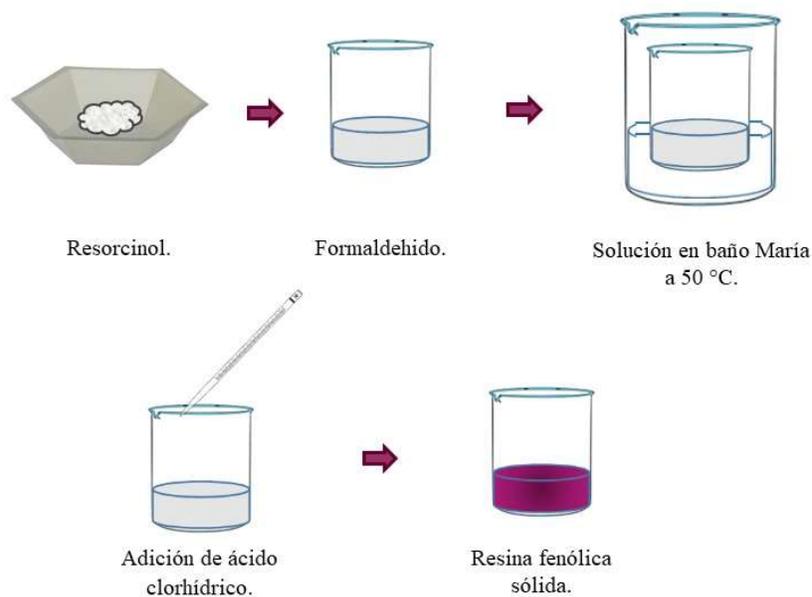


Figura 3-2. Procedimiento experimental para la síntesis de RFS.

3.3.3 Síntesis de resina fenólica líquida (RFL).

La síntesis de RFL con una relación de fenol/formaldehído de 1:1.6, se llevó a cabo mediante el procedimiento experimental mostrado en la Figura 3-3, de acuerdo a los siguientes pasos: 1) se pesaron el NaOH y el fenol; 2) se aforaron el fenol y el formaldehído a una concentración de 80 y 37% en agua, respectivamente; 3) se mezclaron las dos soluciones en un matraz bola y se agregó el NaOH; por último, 4) la solución resultante se colocó en un condensador de reflujo bajo agitación constante a 90 °C durante 3 h [63].

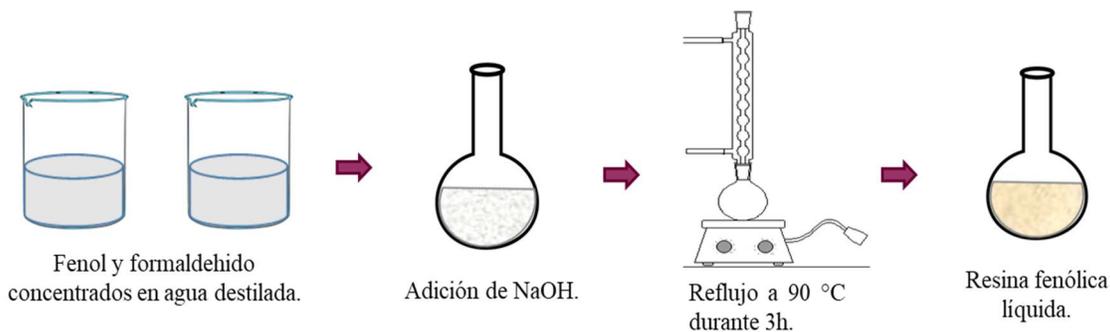


Figura 3-3. Procedimiento de síntesis para la RFL.

3.3.4 Síntesis de complejo Ta/O/C.

Para la obtención de TaC, los reactivos de pentacloruro de tantalio (TaCl_5), acetil acetona y resina fenólica se utilizaron como fuente de tantalio y carbono, respectivamente, usando relaciones molares $\text{C}/\text{Ta}=1, 2, 3$ y 4 . El TaCl_5 se disolvió en una mezcla de etanol con acetil acetona y se concentró en un baño de aceite durante 1 h, mezclando homogéneamente la resina fenólica. La solución se solidificó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, posteriormente se realizó un secado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h para eliminar los solventes, obteniendo el complejo Ta/O/C necesario para la obtención

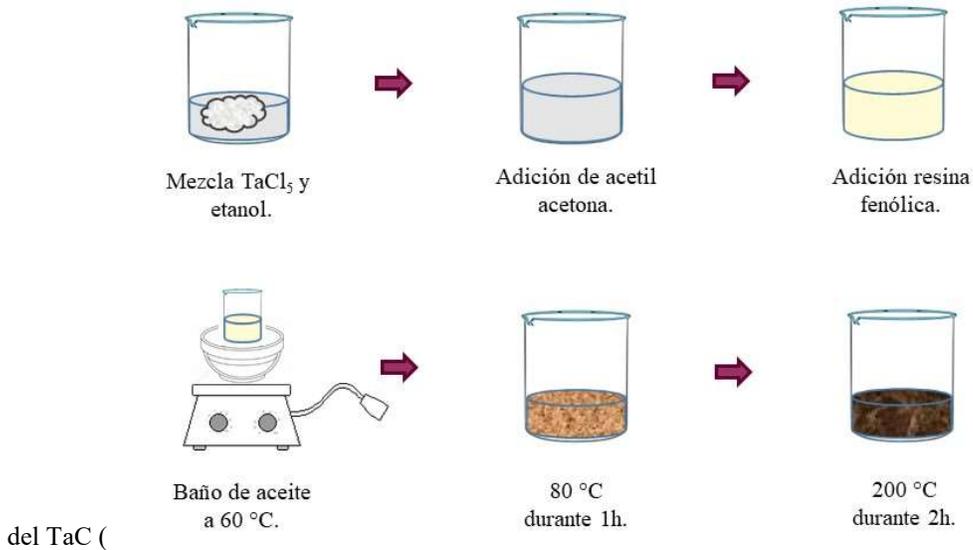


Figura 3-4) [13].

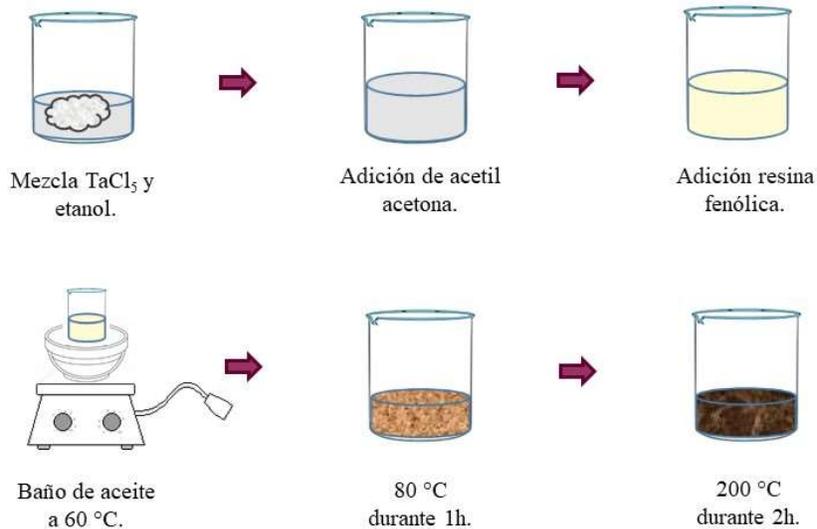


Figura 3-4. Procedimiento experimental para la obtención de complejo Ta/O/C.

3.3.5 Síntesis de TaC en horno tubular.

Para llevar a cabo la síntesis de la cerámica, inicialmente se sintetizaron los polvos del complejo Ta/O/C a baja temperatura para posteriormente realizar la síntesis a alta temperatura de la cerámica en un horno tubular de alúmina GSL-1800x ubicado en la Universidad de Sonora, así como el horno tubular de alúmina ubicado en la Facultad de Ingeniería Mochis.

La síntesis de TaC se realizó en el horno tubular de acuerdo a los siguientes pasos; 1) las muestras del complejo Ta/O/C se colocaron en un crisol de alúmina; 2) se introdujo al tubo del horno; 3) se cerró siguiendo las medidas de seguridad requeridas; 4) se programó una rampa de calentamiento; 5) por último, los polvos de TaC, se obtuvieron a una temperatura de 1200 °C, por 2 h en atmósfera de argón.

3.3.6 Síntesis de TaC en horno solar

La síntesis de TaC en horno solar se realizó al igual que la síntesis en el horno tubular, a partir de los polvos del complejo Ta/O/C. El tratamiento térmico se llevó a cabo en el HoSIER, a 1200 °C en atmósfera de Ar durante 30 min, donde las muestras del complejo Ta/O/C se colocaron en un crisol dentro de un reactor, el cual se instaló en una mesa de trabajo, tal como es mostrado en la Figura 3-5, de acuerdo a Alonso *et al.* [64].

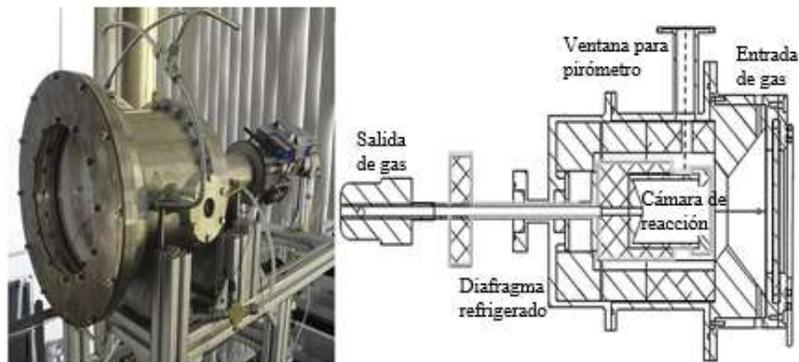


Figura 3-5. Montaje experimental para la síntesis de TaC en el HoSIER.

3.4 Técnicas de caracterización.

Se caracterizó la resina fenólica sintetizada como fuente de carbono, así como los polvos del complejo Ta/O/C y los polvos de TaC sintetizados en horno tubular y horno solar, con el fin

de confirmar los enlaces característicos, así como determinar la estabilidad térmica y procesos de descomposición, por medio de espectroscopia infrarroja (IR), análisis térmico (TGA/DSC), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido (SEM), técnicas que se detallan a continuación.

3.4.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR).

Para confirmar los enlaces característicos, el complejo Ta/O/C y la resina fenólica fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja (IR). Los espectros se realizaron en un intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} con un espectrofotómetro IR marca Bruker modelo alpha (Figura 3-6). Las muestras se analizaron en modo transmisión utilizando pastillas de KBr y se prepararon mediante un proceso de molienda y mezclado en el mortero colocándose en un portamuestras, para después presionar la mezcla con una prensa hasta obtener una pastilla transparente.



Figura 3-6. Espectrofotómetro IR marca Bruker modelo Alpha (Universidad Autónoma de Sinaloa).

3.4.2 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).

El análisis termogravimétrico de la resina fenólica y del complejo Ta/O/C fueron obtenidos en un equipo TA Instruments SDT Q600 (TGA y DSC simultáneos), el cual se muestra en la Figura 3-7. Este análisis se realizó en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en un rango de temperatura de 25-1400 $^{\circ}\text{C}$. Se pesaron de 1-2 mg de los polvos y se colocaron en un crisol de alúmina.



Figura 3-7. Equipo de análisis térmico TA Instruments SDT Q600 (Universidad Autónoma de Sinaloa).

3.4.3 Difracción de rayos X.

Esta técnica se realizó para conocer la distancia interplanar y confirmar las fases cristalinas de la cerámica sintetizada. El patrón de difracción de Rayos X se realizó con el difractómetro de rayos-X Rigaku ULTIMA IV (Figura 3-8), el cual cuenta con un láser de excitación Cu ($\lambda=0.15418$ nm). La preparación de la muestra fue realizada moliendo los polvos en un mortero para hacer una pastilla y después ser analizada por DRX.



Figura 3-8. Difractómetro de rayos-X Rigaku ULTIMA IV (IER-UNAM).

3.4.4 Microscopía electrónica de transmisión.

Para conocer la morfología, tamaño de partícula y cristalinidad, las muestras se analizaron mediante un equipo de TEM, marca JEOL 1400 de 120 kV (Figura 3-9). Para ello, la muestra se

disolvió en etanol y fue depositada durante 5 min en una rejilla de cobre cubierta con carbono-formvar. Posteriormente se retiró el exceso de la muestra y se realizó una tinción negativa agregando una gota de ácido fosfotúngstico al 1%. Se dejó secar la muestra a temperatura ambiente. Posteriormente la rejilla se conservó al vacío durante 12 h.



Figura 3-9. Microscopio electrónico de transmisión (Universidad de Sonora).

3.4.5 Microscopía electrónica de barrido.

Para conocer la morfología del material, las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-5500 (Figura 3-10). La preparación de la muestra se realizó adhiriendo el material (tal y como se obtuvo después de la síntesis) en una cinta de carbono sobre un portamuestras.



Figura 3-10. Microscopio electrónico de barrido (IER-UNAM).

3.4.6 Espectroscopia ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR).

Para evaluar la selectividad espectral de las muestras a temperatura ambiente, se llevo a cabo la medición de la reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR de doble haz (Shimadzu UV3101PC) en el rango de longitud de onda de 250 a 2500 nm. La muestra de referencia se realizó usando polvo de sulfato de bario puro.



Figura 3-11. Espectrofotómetro UV-VIS-NIR (IER-UNAM).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan resultados de los análisis realizados con distintas técnicas de caracterización a la resina fenólica sintetizada como fuente de carbono (sólida y líquida), los polvos del complejo Ta/O/C sintetizados a baja temperatura y del TaC obtenido a alta temperatura con dos diferentes fuentes de energía. Dichos materiales se analizaron mediante IR, TGA/DSC, DRX, TEM y SEM, evaluando las propiedades ópticas del TaC mediante UV-Vis-NIR, realizando además, la discusión respectiva de estos resultados. Por último, se lleva a cabo un análisis comparativo de los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización del TaC usando dos fuentes de energía: eléctrica y solar.

En base a estos análisis, este capítulo se ha subdividido en los siguientes puntos:

1. Resina fenólica como fuente de carbono.
2. Complejo Ta/O/C.
3. Síntesis en horno tubular.
4. Síntesis en horno solar.
5. Análisis comparativo de síntesis de TaC con diferentes fuentes de calor

4.1 Resina fenólica como fuente de carbono.

Se fabricaron dos tipos de resinas fenólicas (RFS y RFL) siguiendo los procedimientos descritos anteriormente en los puntos 3.3.2 y 3.3.3. En ambas resinas se realizaron análisis por espectroscopia infrarroja y análisis térmico, con el objetivo de analizar el comportamiento y correlación de cada una de ellas.

4.1.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR).

En la Figura 4-1 son mostrados los espectros infrarrojo para: a) RFL y b) RFS, en los cuales se observan claramente que la resinas siguen un comportamiento afín, mostrando picos de absorción característicos de sus enlaces semejantes.

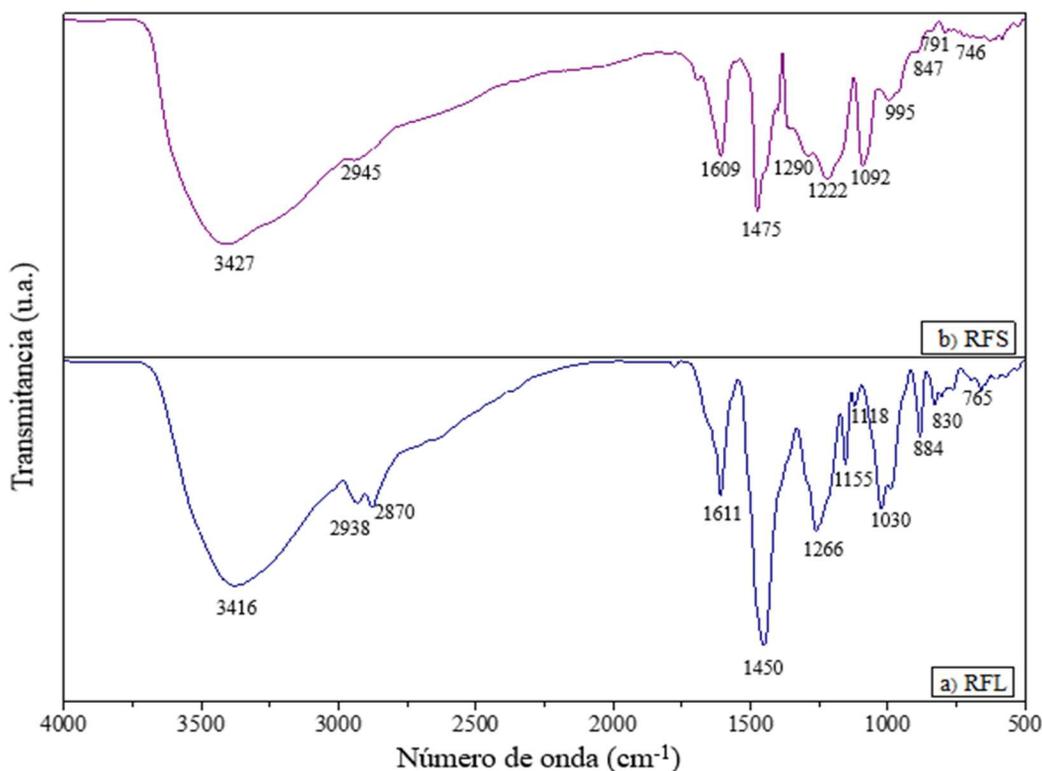


Figura 4-1. Espectros IR de muestras de resina fenólica sintetizada: a) RFL y b) RFS.

Debido a que ambas resinas (RFL y RFS) muestran el mismo comportamiento, se analizará solo una de ellas. La Figura 4-2 muestra el espectro característico en el intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} , de la resina fenólica líquida sintetizada. Se observa la presencia de una banda ancha a 3416 cm^{-1} atribuido a los estiramientos del enlace OH. De acuerdo a la literatura reportada, la mayoría de las bandas de absorción corresponden a vibraciones de estiramiento del anillo aromático; pequeñas vibraciones alrededor de 3000 y 2900 cm^{-1} son asociadas al estiramiento del enlace CH del anillo fenólico y estiramiento del metileno (-CH₂-). Otras bandas observadas: en 1611 cm^{-1} característica de la elongación del enlace C=C en el anillo aromático; un pico a 1450 cm^{-1} ocasionado por la vibración del anillo aromático; la banda de absorción de 1360 cm^{-1} pertenece a las vibraciones de deformación en el plano O-H; en 1266 cm^{-1} aparece un pico atribuido al enlace C-C-O del estiramiento asimétrico del fenol; el pico a 1155 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C-O; en 1030 cm^{-1} es atribuido al hidroxilo alifático; por último, los picos en 765, 830 y 880 cm^{-1} son

asignados a las sustituciones orto, para y la deformación del anillo aromático, respectivamente [63, 65, 66].

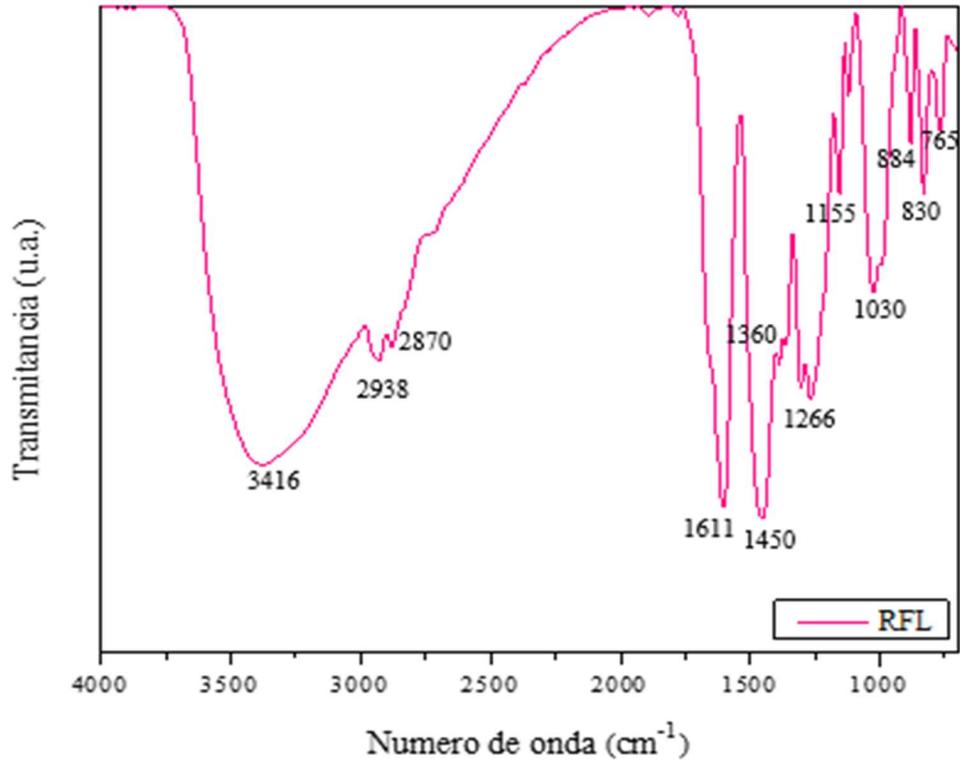


Figura 4-2. Espectro IR de la muestra de RFL sintetizada.

4.1.2 Análisis térmico (TGA/DSC).

Los termogramas mostrados en la Figura 4-3, corresponden a las resinas fenólicas sintetizadas (RFL y RFS). De manera general, se logra apreciar un comportamiento similar y una pérdida de masa semejante en ambas resinas, por lo que se concluye que tienen un mismo rendimiento. Estos resultados corroboran la similitud entre las resinas con lo mostrado en el punto 4.1.1, por lo tanto, se puede suponer de manera preliminar, que se obtendrían resultados similares usando cualquiera de los tipos de resinas. En la presente investigación se determinó que era mas conveniente seguir trabajando con la RFL ya que presentó mejor manejabilidad y además, tiene una preparación más sencilla.

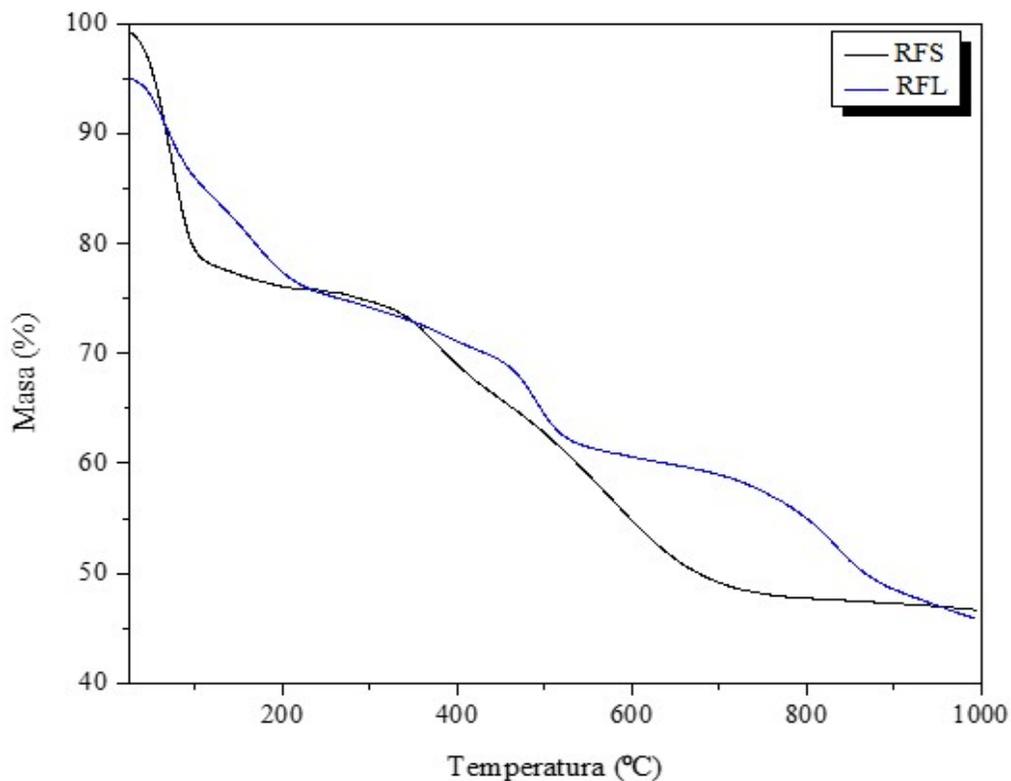


Figura 4-3. Termogramas de RFS y RFL.

Los procesos de descomposición y estabilidad térmica de la resina se evaluaron mediante análisis termogravimétrico/calorimetría diferencial de barrido (Figura 4-4). En la gráfica se pueden observar tres etapas de pérdida de masa; a) de 25 a 200 °C, con un valor de 20%, consiste principalmente en la pérdida de agua y monómeros no reaccionados, fenol y formaldehído, que fueron atrapados durante el curado, lo cual es asociado a un pico endotérmico a 78 °C; b) de 200 a 600 °C, se observa una pérdida de masa de 19%, en donde se emiten principalmente componentes gaseosos; en esta segunda etapa se liberan agua y monóxido de carbono y se produce una despolimerización, asociada a un pico exotérmico a 480 °C; c) de 600 °C en adelante se liberan CO₂, benceno, tolueno, fenol y xilenoles [67].

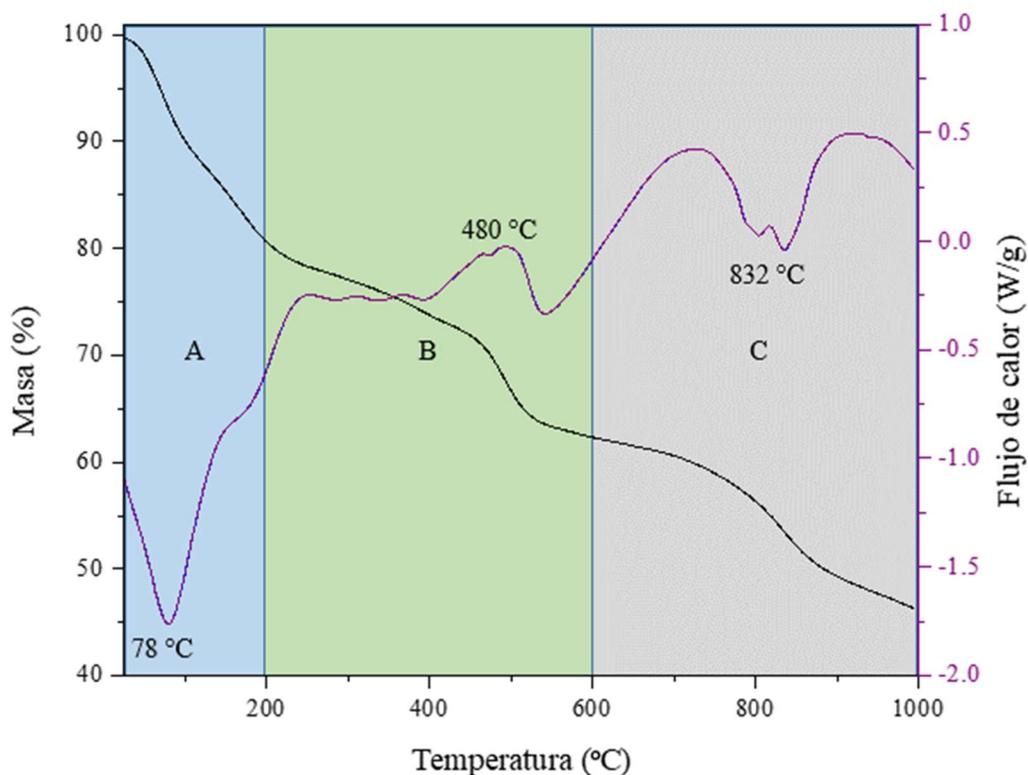


Figura 4-4. Termograma de resina fenólica líquida.

4.2 Complejo Ta/O/C.

En este apartado se muestran los análisis de caracterización realizados al complejo antes de someterlo a la reducción carbotérmica, analizando por espectroscopia IR para conocer los enlaces presentes en el material y por análisis termogravimétrico para conocer su estabilidad térmica.

4.2.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR).

Los espectros FT-IR en el rango de 500 a 4000 cm^{-1} del complejo Ta/O/C obtenido a 200 °C se muestra en la Figura 4-5. El pico a 3356 cm^{-1} corresponde a una vibración de estiramiento del enlace O-H debido a la reacción de hidrólisis de los iones de tantalio. Se detectó un pico débil en 2926 cm^{-1} , que se atribuyó a la vibración de estiramiento del enlace C-H de los hidrocarburos alifáticos. Las bandas de estiramiento de C=O y C-C a 1600 y 1426 cm^{-1} , respectivamente, se asociaron a la resina fenólica. El pico presente en 1350 cm^{-1} puede atribuirse al radical metilo. Los picos de 1292 y 1018 cm^{-1} corresponden a la banda de flexión del enlace C-H; el pico de 1180 cm^{-1} se atribuyó a las vibraciones de flexión del enlace C-O. Las dos últimas bandas de estiramiento a

874 y 667 cm^{-1} podrían atribuirse a las formaciones Ta-O-C y Ta-O, mediante reacciones de condensación. La formación de estos picos sugiere que la cadena Ta-O-C se ha formado en el polímero por quelación iónica y el tantalio se ha incorporado con éxito [13, 68].

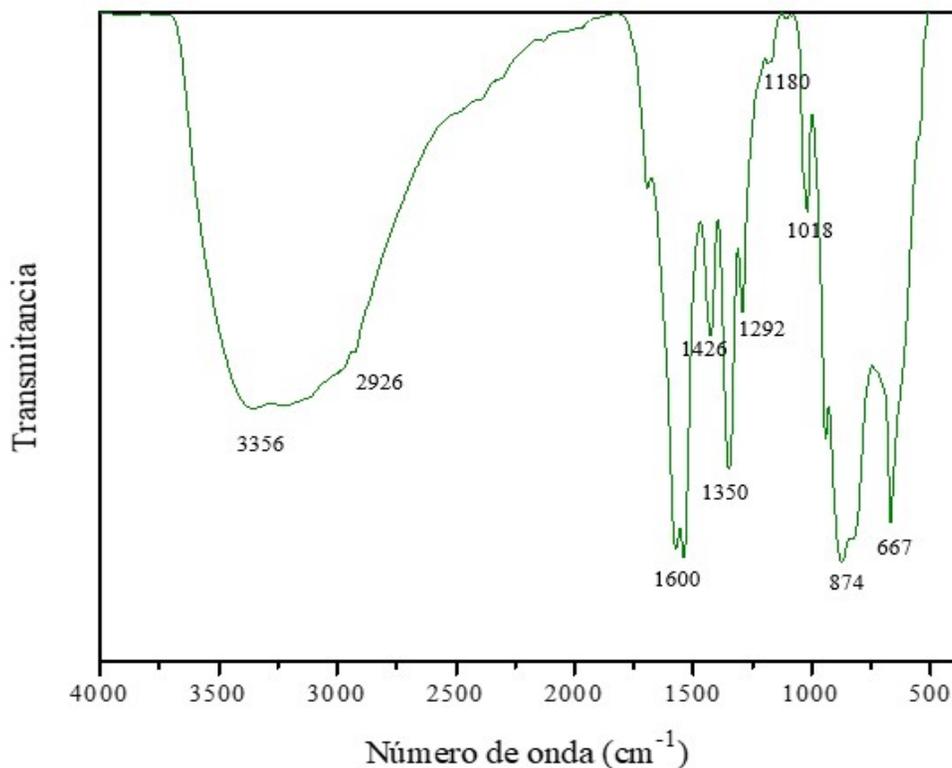


Figura 4-5. Espectro IR del complejo Ta/O/C.

4.2.2 Análisis térmico (TGA/DSC).

La conversión térmica del complejo Ta/O/C a cerámica fue medida por el análisis TGA/DSC en un intervalo entre temperatura ambiente y 1200 °C. Como se muestra en la Figura 4-6, existen cuatro etapas de pérdida de masa. La primera etapa indica que se produce una pérdida de masa del 5% a temperaturas inferiores a 100 °C, debido a la eliminación de residuos volátiles, como el agua y el etanol, la cual está asociada a un pico endotérmico a 66 °C. Entre 100 y 500 °C hay una pérdida de masa del 17%, donde se observa un pico exotérmico a 438 °C en la curva DSC, atribuido a la descomposición de la resina fenólica, debido a la pirólisis que dio lugar a la conversión de orgánico a inorgánico. La tercera etapa se encuentra entre 500 y 900 °C y la masa permanece casi constante, con una pérdida de peso aproximada del 3%, la cual puede atribuirse a un bajo exceso de carbono

no ligado. Por último, encima de 900 °C aparece una creciente pérdida de masa del 10%, lo que indica el inicio de una reducción carbotérmica asociada a un pico endotérmico a 1000 °C, atribuido a la formación de cristales de óxido de tantalio y carbono [13]. El Ta₂O₅ y el C, obtenidos por la pirólisis, fueron los reactivos para la reducción carbotérmica. La literatura reporta pérdidas de masa hasta de 55% [13, 25, 68], mientras que en este análisis el total de pérdida de masa es de 35%, indicando que solo se pierde un tercio del material, por lo que este complejo presenta un mayor rendimiento a altas temperaturas en comparación con otras investigaciones.

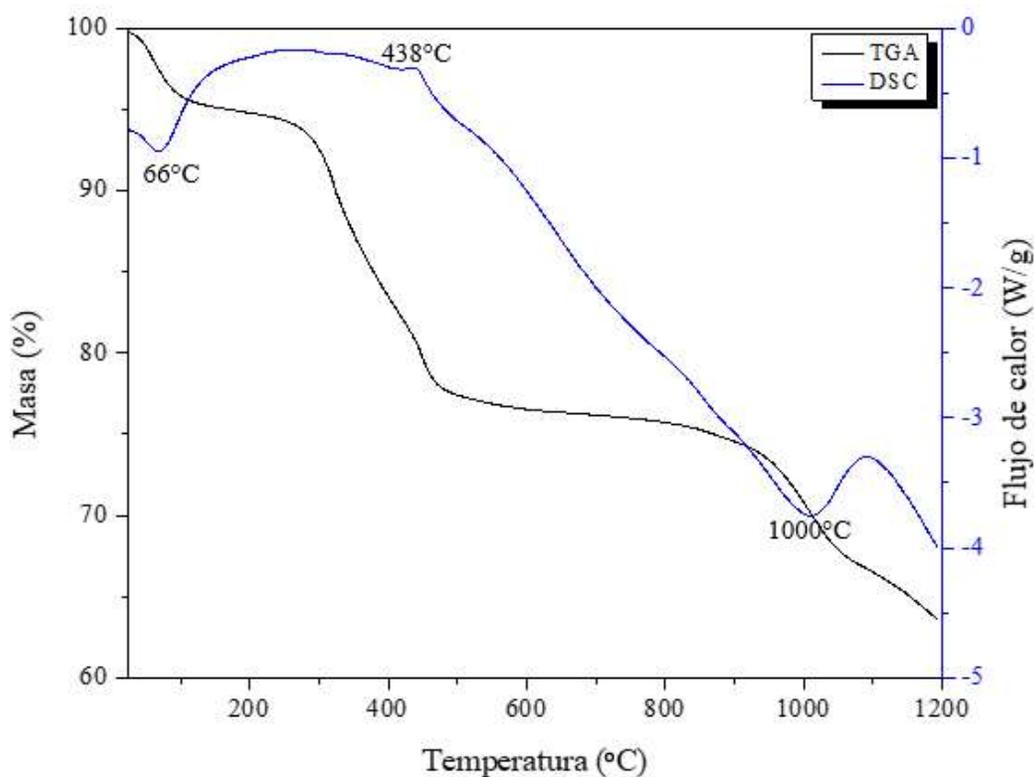


Figura 4-6. Análisis TGA/DSC del complejo Ta/O/C.

4.3 Síntesis en horno tubular.

Una vez obtenidos los polvos de TaC sintetizados en un horno tubular, se analizaron por distintas técnicas de caracterización: DRX, SEM y TEM para estudiar su cristalinidad, estructura y morfología. A continuación, se presenta la discusión de los resultados de las caracterizaciones mencionadas.

4.3.1 Difracción de rayos X.

La Figura 4-7 muestra el patrón de difracción DRX del TaC sintetizado a una temperatura de 1200 °C en horno tubular durante 2 h en atmósfera de Ar (C/Ta=1). En el difractograma se observa la presencia de únicamente dos fases cristalinas, la fase predominante corresponde a la de TaC de estructura cúbica, conforme a la tarjeta PDF# 35-0801, está presente en un $\approx 88\%$ mientras que los pequeños picos correspondientes al Ta₂O₅ corresponden a $\approx 12\%$ (PDF # 25-0922). El tamaño de cristalito promedio para las fase de TaC y Ta₂O₅ tienen un valor de 22 y 32 nm, respectivamente, el cual fue calculado con la ecuación Debye-Scherrer. Este resultado confirma que la reducción carbotérmica se ha llevado a cabo, lo cual confirma el resultado TGA mostrado en el punto 4.2.2, con la obtención de un material cristalino con las fases esperadas, de acuerdo a la literatura reportada [25, 68], y un tamaño de partícula del orden nanométrico usando una fuente de energía convencional.

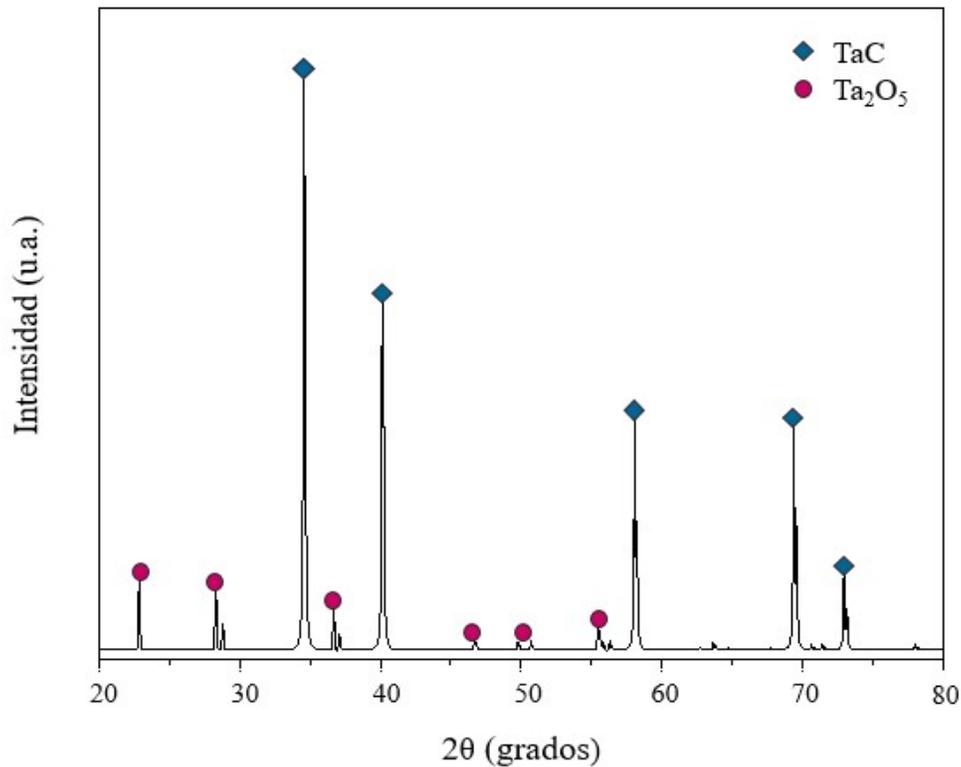


Figura 4-7. Patrón DRX de polvos de TaC sintetizado a 1200 °C.

Diferentes autores proponen cambios en los parámetros de síntesis tales como: variaciones en las relaciones molares de los materiales de partida e incrementos en las temperaturas de síntesis [25, 68], con la finalidad de eliminar las impurezas de Ta_2O_5 presentes en la cerámica. Debido a que nuestro material presenta un bajo porcentaje de impurezas, se decidió variar los parámetros mencionados con la intención de obtener una cerámica con mayor pureza. Se utilizaron relaciones molares de $C/Ta=1, 2, 3$ y 4 y temperaturas de síntesis de $1200, 1300$ y 1400 °C.

La Figura 4-8a-c corresponde a los difractogramas de las muestras de relación molar $C/Ta=4$ sintetizadas a $1200, 1300$ y 1400 °C, respectivamente. Se realizó el cálculo de áreas de las fases presentes de TaC y Ta_2O_5 , los resultados se muestran en la tabla anexada en la Figura 4-8. Es necesario destacar que la disminución del contenido de óxido, entre las muestras b) y c), no es muy significativa, debido a esto se puede esperar un comportamiento similar al incrementar aun más la temperatura. Aunque se realizaron cambios en relaciones molares y aumento de temperatura de síntesis, las impurezas de óxido de tantalio siguen presentes en la cerámica.

Liu *et al.* utilizaron $TaCl_5$ y resina fenólica como materiales de partida para la fabricación de TaC. Ellos variaron las temperaturas de síntesis y su relación molar, y a pesar de estos cambios ellos reportan fases de óxido de tantalio a una temperatura de síntesis de 1300 °C. Proponen que el contenido de oxígeno podría reducirse aumentando la temperatura de síntesis aunque implicaría un aumento en el tamaño de partícula del material [68]. Por su parte Lu *et al.* usaron $TaCl_5$ y resina novolac. Realizaron cambios en las temperaturas de síntesis y en la cantidad de resina, obtuvieron TaC a una temperatura de 1400 °C. Después de experimentar con estos cambios las impurezas de Ta_2O_5 siguen presentes en los patrones DRX. Por lo tanto, llegaron a la conclusión de que las fases de óxido podrían reducirse ajustando la cantidad de resina fenólica en el material [25].

Muestras	%Ta ₂ O ₅	%TaC	Temp.
a)	73	27	1200 °C
b)	40	60	1300 °C
c)	39	61	1400 °C

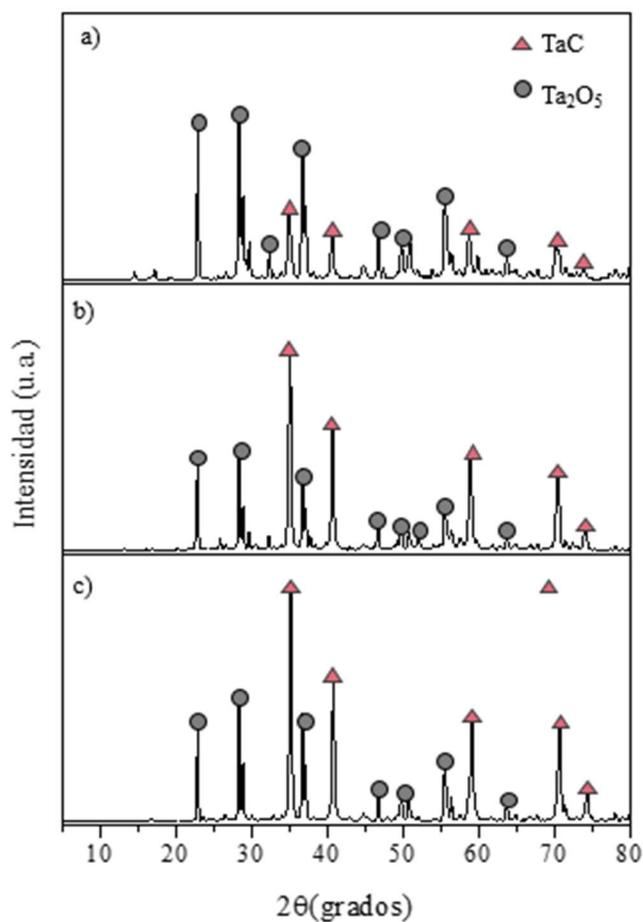


Figura 4-8. Patrones DRX de muestras de TaC (C/Ta=4) sintetizados a diferentes temperaturas: a) 1200 °C, b) 1300 °C y c) 1400 °C.

A manera de comparación, en la Figura 4-9 se presentan los patrones DRX para las muestras de TaC sintetizados con diferentes relaciones molares a 1400 °C. En los difractogramas se observa un comportamiento muy similar entre cada una de las muestras con respecto a la presencia de las fases

de TaC y de Ta₂O₅, de acuerdo a las tarjetas PDF# 01-076-7074 y PDF# 01-070-9177, respectivamente.

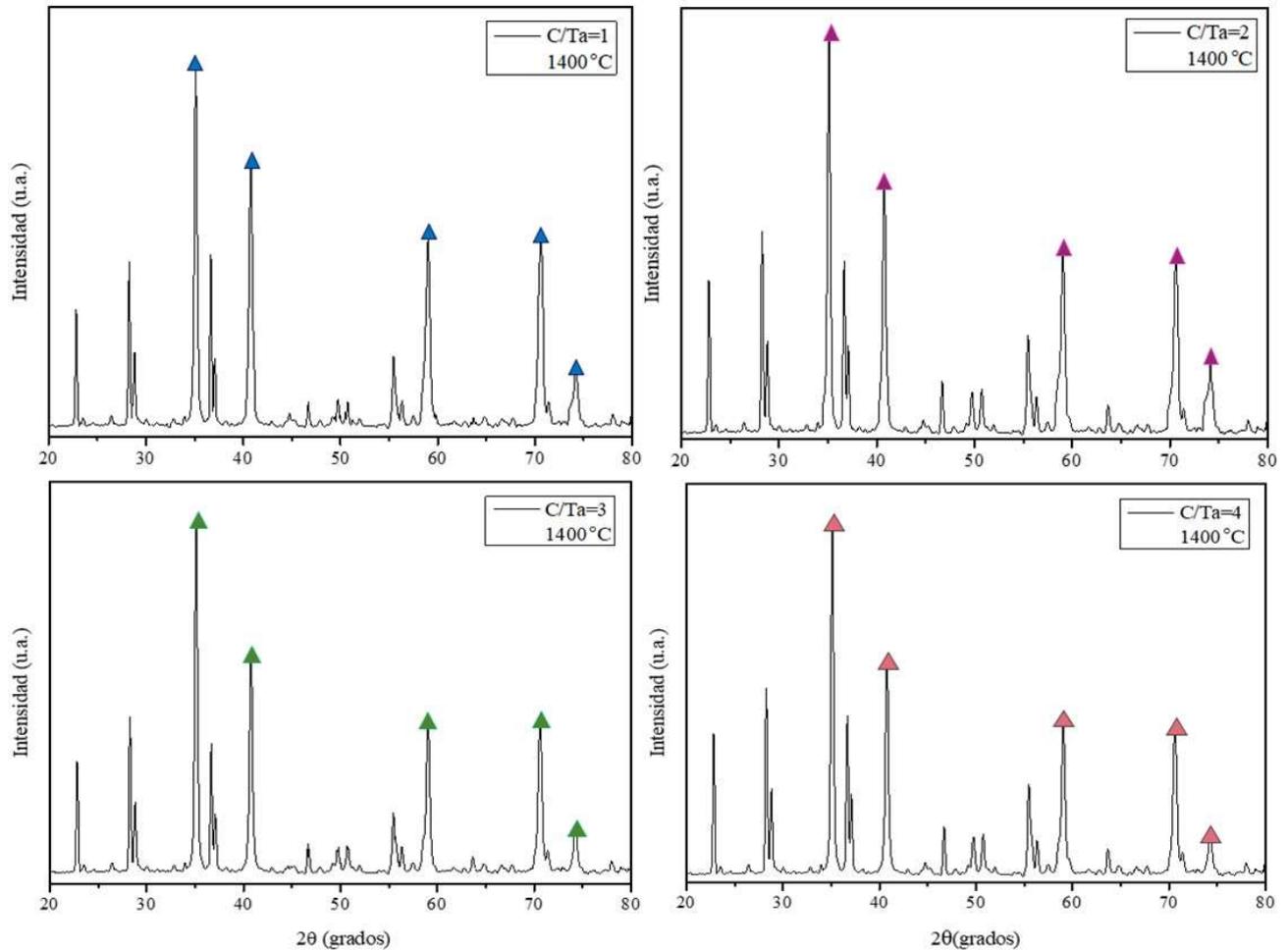


Figura 4-9. Patrones DRX con distintas relaciones molares (C/Ta= 1, 2, 3 y 4) sintetizadas a 1400 °C.

En consecuencia, como se mencionó anteriormente el análisis DRX confirma la presencia de las fases esperadas de acuerdo a la literatura reportada [25, 68]. Aunque se realizaron los cambios en los parámetros de síntesis, tanto por los autores mencionados como en esta investigación, no se ha logrado eliminar completamente el óxido presente en la cerámica, lo cual puede ser atribuido a la pureza de la resina utilizada como fuente de carbono.

4.3.2 Análisis térmico (TGA/DSC).

La Figura 4-10 corresponde a las graficas de TGA/DSC de los polvos de TaC sintetizados bajo atmósfera de Ar a 1200 °C. El análisis se realizó en atmósfera de oxígeno desde temperatura ambiente hasta 1200 °C. El termograma muestra un material estable con una pérdida total de 7%, dividido en 4 etapas: 1) 25-400 °C la masa permanece constante; 2) 400-500 °C se aprecia un incremento de masa $\approx 2\%$ atribuido a la oxidación del material; 3) 500-600 °C la muestra presenta una pérdida de masa de $\approx 7\%$ asociado a un pico exotérmico a 575 °C, atribuido a eliminación de CO; 4) 600-1200 °C la masa permanece practicamente invariable. En el 2011, Polonský *et al.*, midieron la estabilidad térmica del TaC y reportaron valores de oxidación de 15%, por lo tanto, en base a estos resultados se concluye que el TaC sintetizado tiene una excelente resistencia a la oxidación y una buena estabilidad térmica en comparación a la literatura reportada [69].

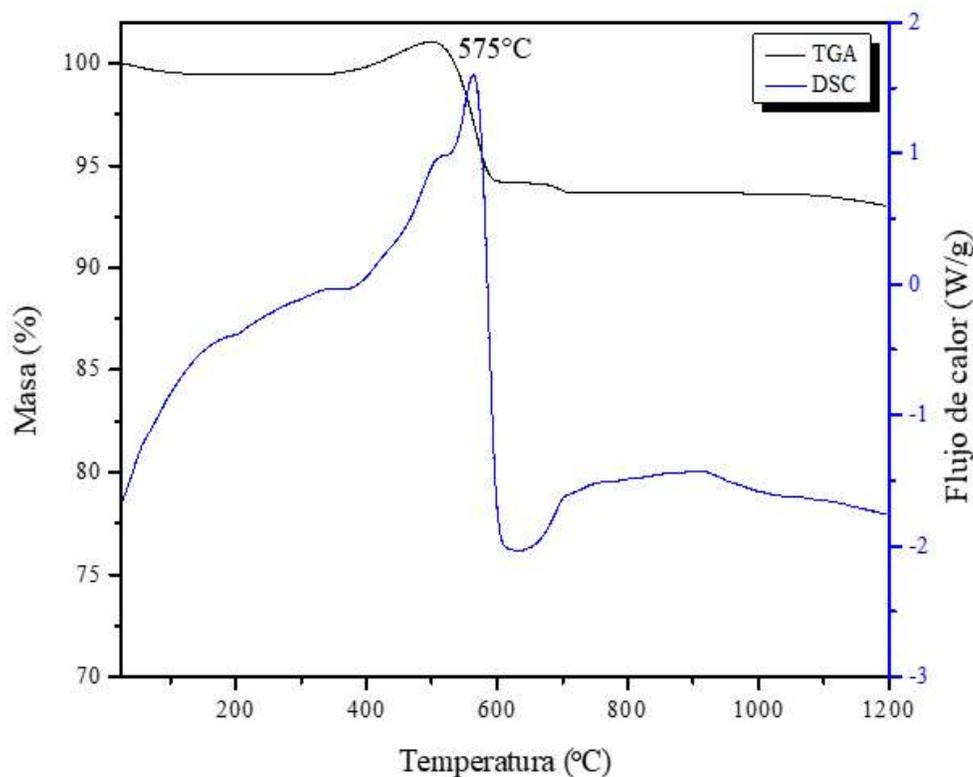


Figura 4-10. TGA/DSC de polvos de TaC sintetizado a 1200 °C en horno tubular.

4.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se realizó análisis TEM al TaC (C/Ta=1) sintetizado a 1200 °C en horno tubular. La Figura 4-11a corresponde a la micrografía TEM del material, en donde se observan partículas nanométricas, con aglomeración y una morfología semi esférica. Con la micrografía HRTEM (Figura 4-11b) se logró calcular, con la ayuda del software Gatan, la distancia interplanar de 0.256 nm la cual corresponde al plano (1 1 1) del carburo de tantalio con estructura cúbica según la tarjeta cristalográfica PDF# 35-0801. Con este resultado se corrobora la información obtenida por el análisis DRX y se reporta la obtención de TaC cristalino con estructura cúbica y tamaño de partícula nanométrico usando una fuente de energía convencional.

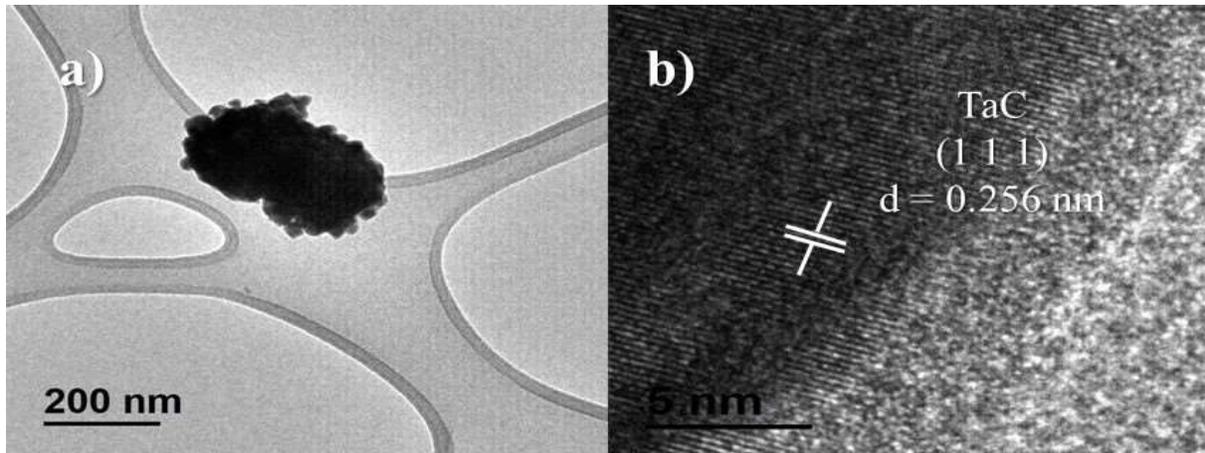


Figura 4-11. Micrografías de polvos de TaC sintetizados a 1200 °C por 2h en un horno tubular: a) TEM y b) HRTEM.

Se realizó análisis TEM a las muestras de TaC con relación molar C/Ta= 4 obtenidas a 1200, 1300 y 1400 °C en horno tubular, con la finalidad de comparar el comportamiento en la morfología de las muestras sintetizadas con la variación de parámetros. Las Figura 4-12a-c corresponden a las micrografías de las muestras sintetizadas a temperaturas de: a) 1200, b) 1300 y c) 1400 °C, respectivamente, en todos los casos se observan comportamientos similares con partículas nanométricas aglomeradas y de tamaño uniforme. Además, con el incremento de la temperatura se puede observar cambios en las morfologías de las muestras, al aumentar de 1200 a 1300 °C la morfología pasa de forma semi esférica a cúbica, además aumenta el tamaño de partícula.

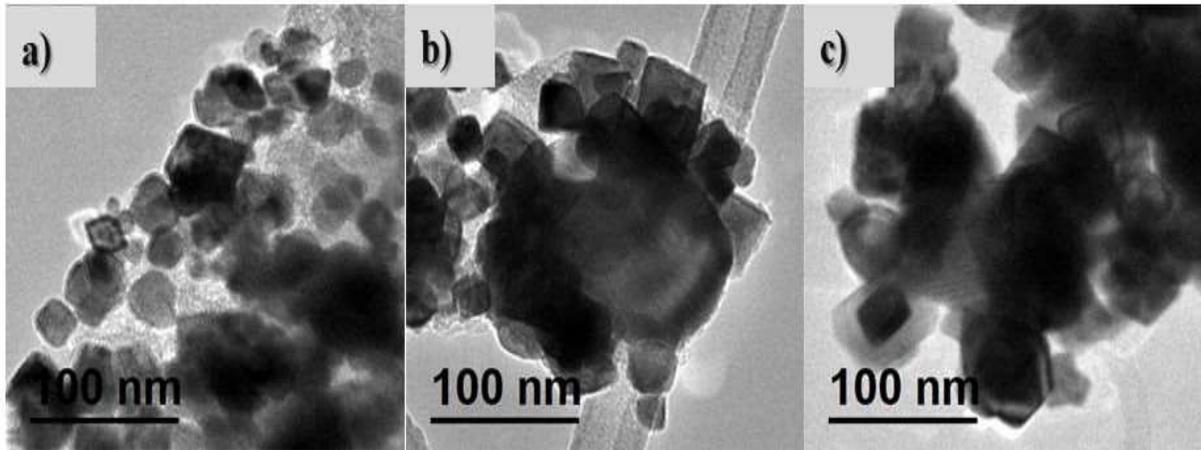


Figura 4-12. Micrografías TEM de polvos de TaC sintetizados por 2 h en un horno tubular: a) 1200 °C, b) 1300 °C y c) 1400 °C.

La Figura 4-13 corresponde a las micrografías TEM de la muestra de TaC ($C/Ta=4$) sintetizada a 1400 °C durante 2 h. En la Figura 4-13a se observan partículas aglomeradas de forma cúbica y tamaño nanométrico, similar a la muestra de TaC con relación $C/Ta=1$ (Figura 4-11). La imagen HRTEM (Figura 4-13b) permite calcular la distancia interplanar de la muestra, con la ayuda del software Gatan, la cual corresponde al plano (1 1 1) del carburo de tantalio con estructura cúbica según la tarjeta cristalográfica PDF# 01-076-7074. Este resultado corrobora la obtención de TaC cristalino de tamaño nanométrico en horno tubular a temperaturas de 1200 y 1400 °C.

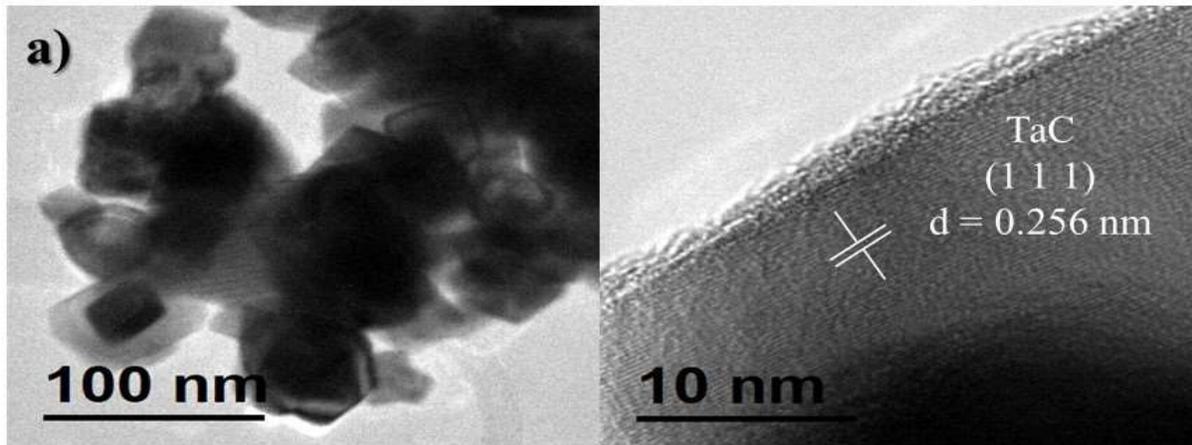


Figura 4-13. Micrografías de TaC sintetizado a 1400 °C por 2h en un horno tubular: a) TEM y b) HRTEM.

4.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**a-d corresponden a las micrografías SEM para el TaC (C/Ta=1) sintetizado a 1200 °C, la cerámica presenta una morfología semi esférica con un tamaño de partícula promedio de ≈ 20 nm, el cual fue calculado por escala de grises con el software Gatan (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**c). Se observa un material poroso, lo cual se atribuye al escape de CO durante la reducción carbotérmica [13, 25, 68]. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**d corresponde al análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS), el cual indica la presencia de Ta con un valor de 69.91%, C con 23.68% y O con 6.40%. La cantidad de oxígeno se atribuye a la fase de Ta₂O₅ presente en el material. Este resultado coincide con el resultado de DRX y corrobora la obtención de un material cristalino con tamaño de partícula nanométrica.

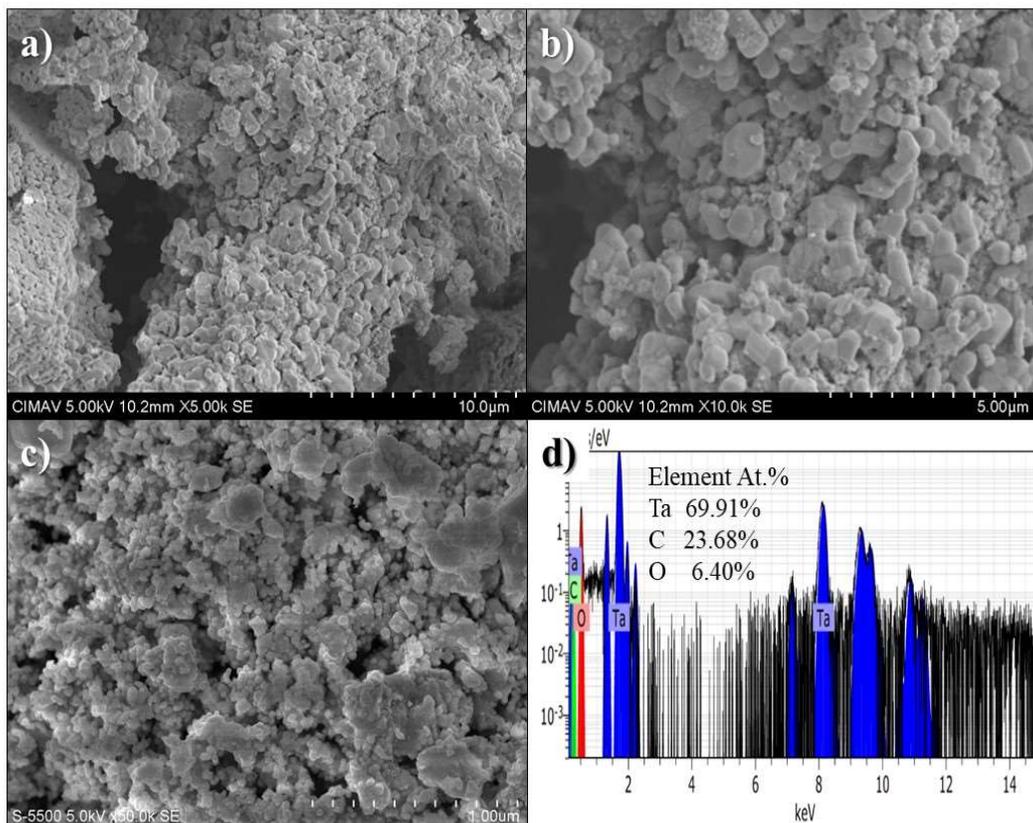


Figura 4-14. Micrografías SEM de TaC con C/Ta=1.

En las Figura 4-15a-c se muestran las micrografías SEM del TaC, con relación molar C/Ta= 4, sintetizado a 1200, 1300 y 1400 °C respectivamente, en horno tubular y atmósfera de Ar. En la Figura 4-15a se observa un material con morfología semi esférica con un promedio de tamaño de partícula de ≈ 25 nm. Al incrementar la la temperatura, de 1300 °C a 1400 °C, las muestras presentan un cambio en la morfología al pasar de forma semi esférica a cúbica, así como un incremento en el tamaño de partícula con promedios de ≈ 28 y ≈ 42 nm, respectivamente (Figura 4-15b-c). Como se ha mencionado antes, la porosidad que se observa en el material es atribuido al escape de CO durante la reducción carbotérmica [13, 25, 68].

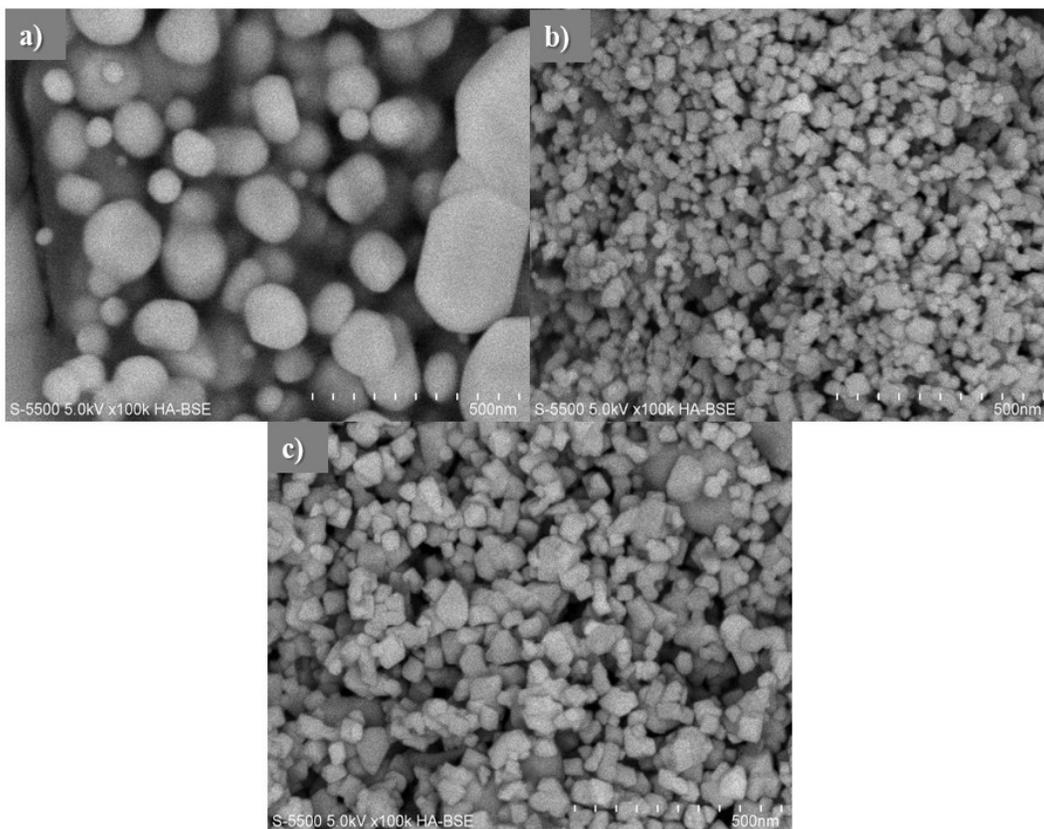


Figura 4-15. TaC sintetizado con relación molar C/Ta= 4: a) 1200 °C, b) 1300 °C y c) 1400 °C.

La Figura 4-16a presenta la micrografía SEM de la muestra de TaC sintetizada a 1400 °C con relación molar C/Ta= 4, donde se observa de manera mas detallada, un material con morfología cúbica y tamaño de partícula del orden nanométrico (≈ 42 nm). La Figura 4-16b muestra el análisis EDS, el cual indica la presencia de Ta con un valor de 37.67%, C con 34.45% y O con 27.87%, la

cantidad de oxígeno se atribuye a la fase de Ta_2O_5 que sigue presente en el material. Este resultado coincide con el resultado de TEM y DRX, corroborando la obtención de un material cristalino con tamaño de partícula del orden nanométrico.

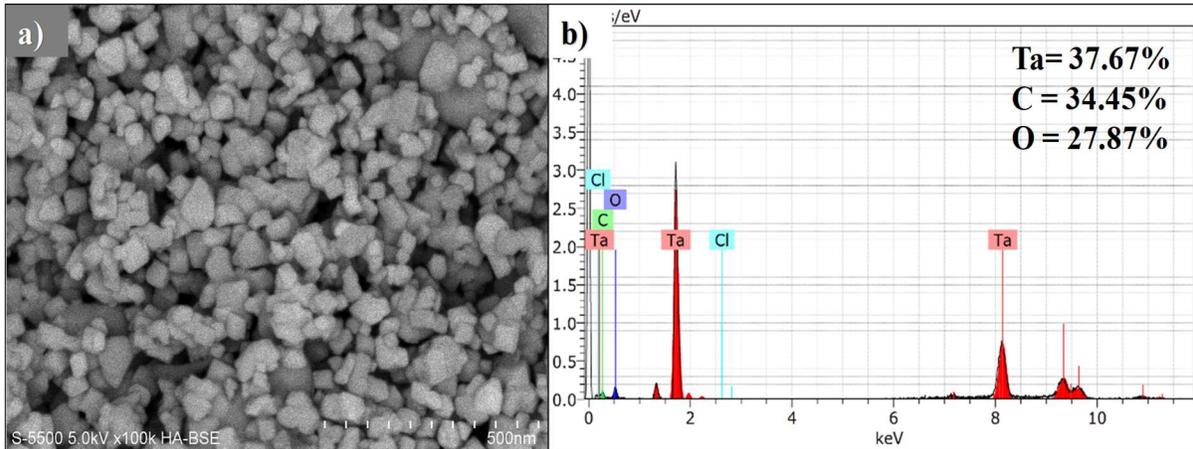


Figura 4-16. TaC sintetizado a 1400 °C con relación molar C/Ta= 4: a) micrografía SEM y b) análisis EDS.

4.3.5 Espectroscopia UV-VIS-NIR.

Con el fin de evaluar las propiedades ópticas del TaC se llevó a cabo la medición de reflectancia difusa por medio de su análisis con espectrofotómetro UV-Vis-NIR. La Figura 4-17 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los espectros en un rango de 200 a 2500 nm, para muestras sintetizadas a 1200 °C y con relaciones C/Ta= 1 y C/Ta= 4. Se observa que los polvos de TaC con C/Ta=1 (Figura 4-17a) tienen una reflectancia promedio del 15.29%, es decir, este material absorbe 84.71% de radiación. Para la muestra con relación C/Ta=4 (Figura 4-17b) la reflectancia es de 16.63%, lo que significa que el material absorbe un 83.37%. Al comparar ambos espectros se observa que presentan valores similares, con un promedio general de reflectancia de $\approx 16\%$. Con esto, se comprueba que ambas muestras siguen el mismo comportamiento, presentando valores bajos de reflectancia, lo que quiere decir que son buenos absorbedores de radiación. Además, se confirma de manera general, que los cambios en relación molar no afectan el resultado de reflectancia.

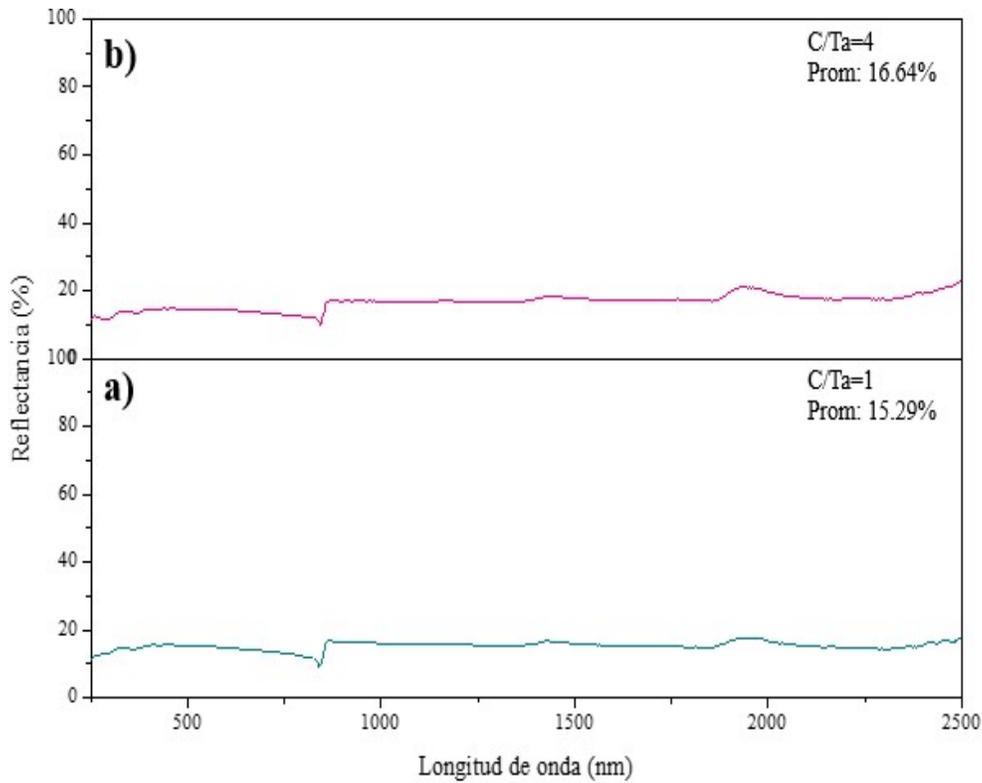


Figura 4-17. Espectros UV-Vis-NIR para a) C/Ta=1 y b) C/Ta=4.

Como se muestra en la Figura 4-18, Sani et. al obtuvieron valores de reflectancia desfavorables para el TaC ($\approx 60\%$), cabe mencionar que estos investigadores usan polvos comerciales y de tamaño micrométrico para sus mediciones, es decir, ellos no sintetizan sus propios materiales precursores [10, 33]. En comparación, el TaC sintetizado en la presente investigación muestra un valor más favorable en propiedades ópticas para aplicaciones en absorbedores solares, lo cual puede ser atribuido al proceso de síntesis empleado y el control de parámetros en ésta.

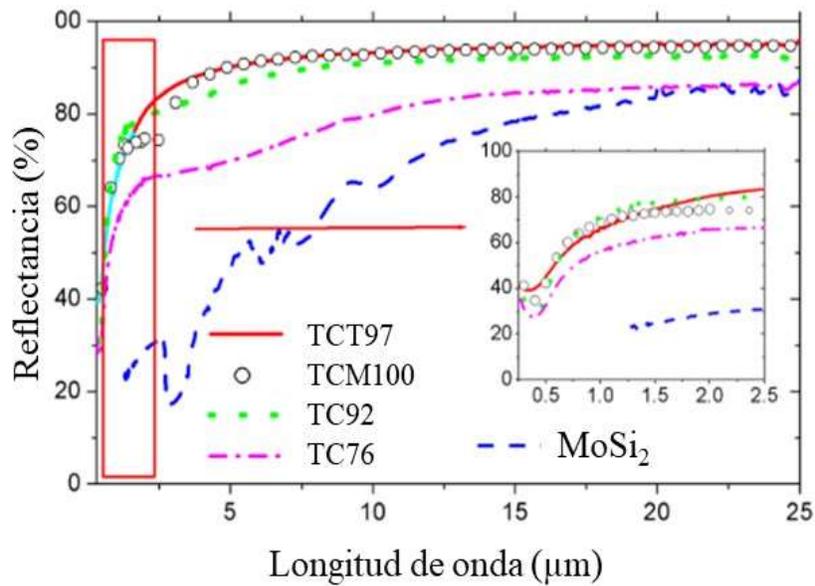


Figura 4-18. Comparación de espectros de reflectancia de carburos tantalio.

La absorción de una superficie es la fracción de radiación que incide sobre la superficie del material que se absorbe. Es una función de la reflectancia del material, $R(\lambda)$, y está dada por:

$$\text{Absortancia } \alpha = \frac{\int_{0.28\mu\text{m}}^{2.5\mu\text{m}} I_{\text{sol}}(\lambda)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int_{0.28\mu\text{m}}^{2.5\mu\text{m}} I_{\text{sol}}(\lambda)d\lambda}$$

$I_{\text{sol}}(\lambda)$ =Irradiación espectral de la radiación solar en la longitud de onda (λ).

Para corroborar los resultados obtenidos por UV-Vis-NIR, la absortancia solar (α) se calculó en función de las mediciones de reflectancia difusa, en el intervalo de 0.20 a 2.50 μm , por integración sobre la distribución solar espectral. Los resultados son mostrados en la Figura 4-19, la cual corresponde a los espectros de absorbancia de los carburos con relaciones C/Ta=1 y 4. Se observa que los valores obtenidos de la absortancia solar que resultan de la integración en la región UV-Vis, son prácticamente los mismos con valores de 85.12% y 84.95% para los polvos de TaC con

relación molar de 1 y 4, respectivamente. Con este análisis se corroboran los valores de reflectancia y absorbancia mencionados anteriormente.

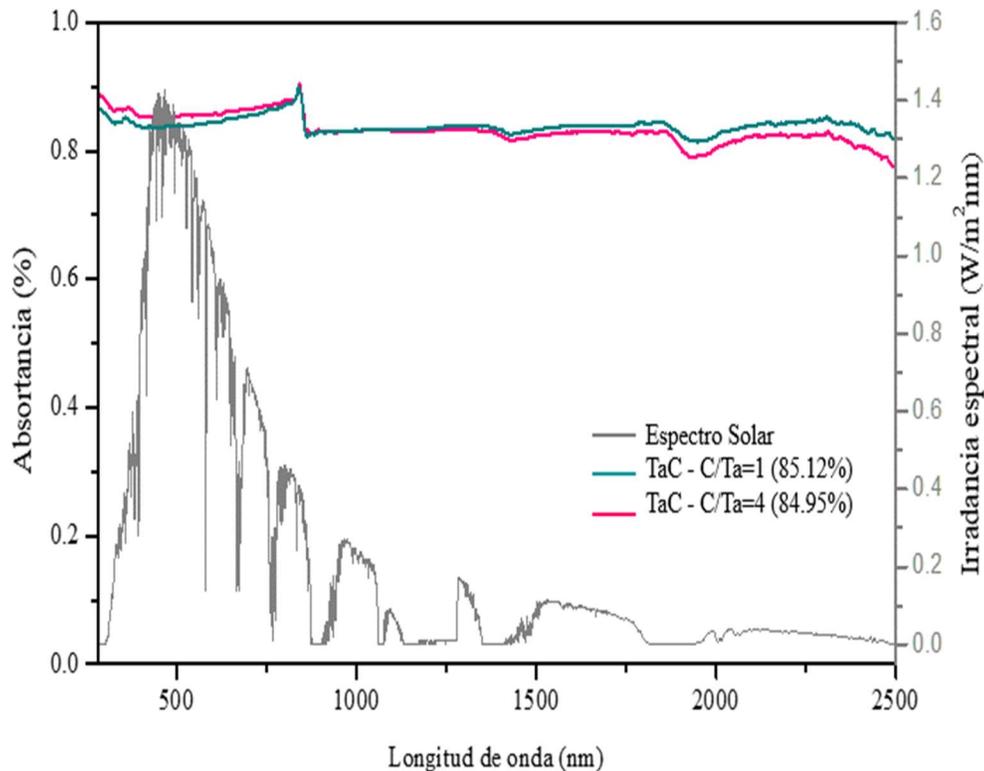


Figura 4-19. Absortancia de TaC con relaciones molares C/Ta=1 y C/Ta=4.

4.4 Síntesis en horno solar.

El TaC se sintetizó usando energía solar a partir del complejo Ta/O/C como se explica en el punto 3.3.5, promoviendo el uso de energías que impulsen la baja emisión de CO₂. Se realizaron análisis de caracterización por DRX, SEM y TEM, discutiendo los resultados a continuación.

4.4.1 Difracción de rayos X.

El patrón de difracción DRX del polvo de TaC sintetizado en un horno solar durante 30 min, se muestra en la Figura 4-20. Se observa la presencia de dos fases cristalinas, sin embargo la fase de TaC aparece como la predominante, con un valor de $\approx 88\%$, debido a que tiene mayor intensidad, de acuerdo a la tarjeta PDF# 35-0801 se confirma que los picos de difracción corresponden al TaC cristalino de estructura cúbica. Aparecen pequeños picos correspondientes a la fase de óxido de tantalio (Ta₂O₅), de acuerdo a la tarjeta PDF# 25-0922, con un valor de $\approx 12\%$, lo que indica que

la reducción carbotérmica no finalizó en su totalidad [25]. El tamaño del cristalito se calculó a partir de patrones DRX de nanopartículas de TaC a través de reflexiones de difracción que se amplían usando la ecuación de Debye- Scherrer. El valor medio del tamaño de los cristales de las fases de TaC y Ta₂O₅ observadas fue de 21 nm y 30 nm, respectivamente. Estos resultados confirmaron las fases cristalinas esperadas y la formación de TaC a 1200 °C bajo la atmósfera de argón. Por lo tanto, los resultados de DRX fueron consistentes con el análisis TGA/DSC del complejo, confirmando la cristalización de la cerámica a 1200 °C.

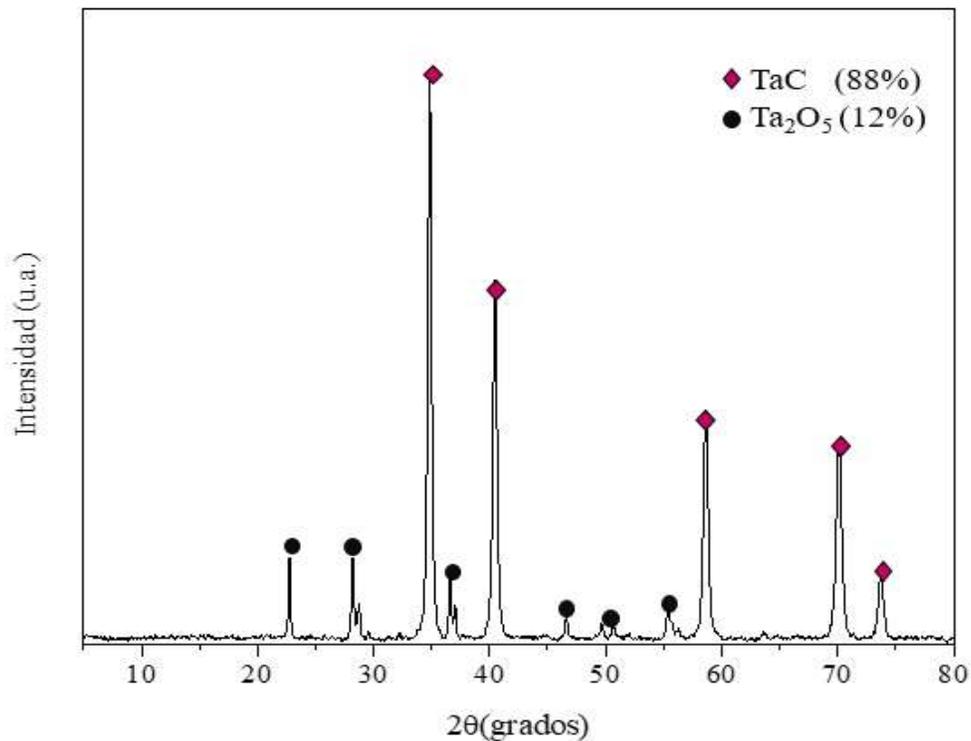


Figura 4-20. Patrón de difracción de DRX para polvos de TaC sintetizado a 1200 °C en horno solar.

4.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Para estudiar la microestructura del carburo de tantalio sintetizado en el horno solar, se utilizó el análisis TEM. La Figura 4-21a corresponde a la micrografía de campo brillante de TEM, esta muestra partículas semi esféricas con una ligera aglomeración, con un tamaño de partícula del orden nanométrico de ≈ 22 nm. El tamaño del cristalito obtenido por la técnica de DRX fue semejante (21 nm), por lo tanto, el tamaño de la partícula y el tamaño del cristalito son similares debido a que se trata de un material totalmente cristalino [54, 68]. En la Figura 4-21b se muestra

la micrografía HRTEM, observando la distancia interplanar de 0.256 nm asociada al plano (1 1 1) correspondiente a la fase de TaC (PDF# 35-0801) [13, 25, 54]. Este resultado confirma el análisis de DRX, es decir, la obtención de un material cristalino de estructura cúbica y tamaño nanométrico.

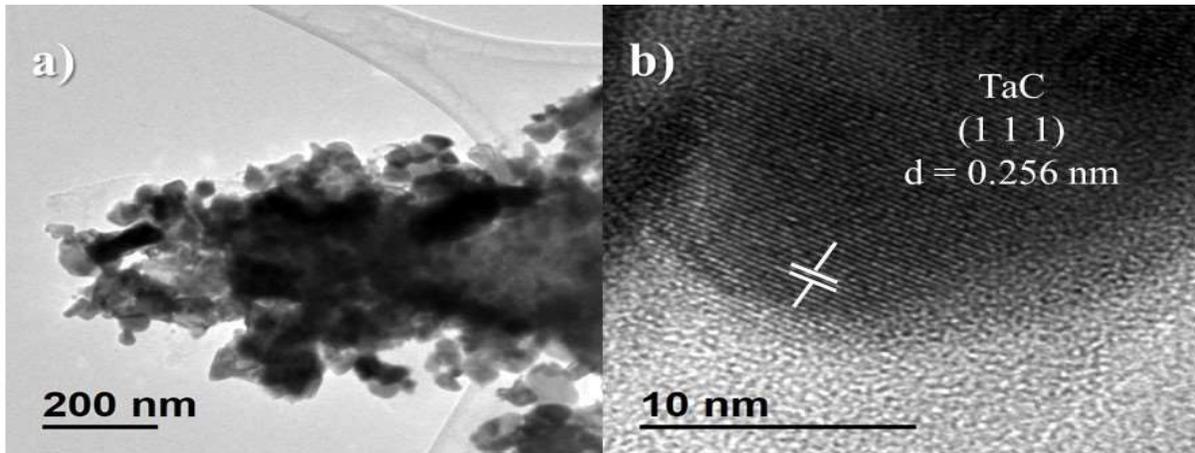


Figura 4-21. a) Micrografía TEM y b) micrografía de alta resolución (HRTEM) de los polvos de TaC sintetizados a 1200 °C en horno solar.

4.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para obtener una clara comprensión del comportamiento de la morfología del TaC, se realizó un análisis SEM (Figura 4-22a-c). Se muestra un material poroso, con una morfología semi esférica, de un tamaño medio de ≈ 20 nm (Figura 4-22a). Jiang *et al.*, Lui *et al.*, Lu *et al.* y Ma *et al.* reportan una morfología, microestructura y tamaños de partículas similares, los cuales utilizan diferentes métodos de síntesis con energía convencional, por lo tanto se concluye que es posible obtener resultados similares utilizando energía solar y convencional [13, 25, 68, 70]. Durante la reducción carbotérmica, el aumento de la temperatura provoca el escape de CO, como se menciona en el análisis TGA para el complejo Ta/O/C (Figura 4-5), con una pequeña pérdida de peso atribuida a un bajo exceso de carbono no ligado, lo que eventualmente lleva a la formación de un tamaño de poro diferente, dando como resultado una cerámica porosa y más densa [13, 25]. Como se muestra en la Figura 4-22d, los datos de EDS indican la presencia de los elementos Ta, C y O. La presencia de oxígeno se atribuye a la pequeña cantidad de óxido de tantalio (Ta_2O_5) [13, 70]. Posteriormente, las fases presentes en las cerámicas se cuantificaron mediante el tratamiento de imágenes. La fase de Ta_2O_5 se identificó mediante tonos más claros, mientras que el TaC se identificó mediante tonos

grises, lo que demostró que el TaC está presente en 87.54% y el Ta₂O₅ en 12.46%. Este análisis confirma los resultados de la DRX y TEM.

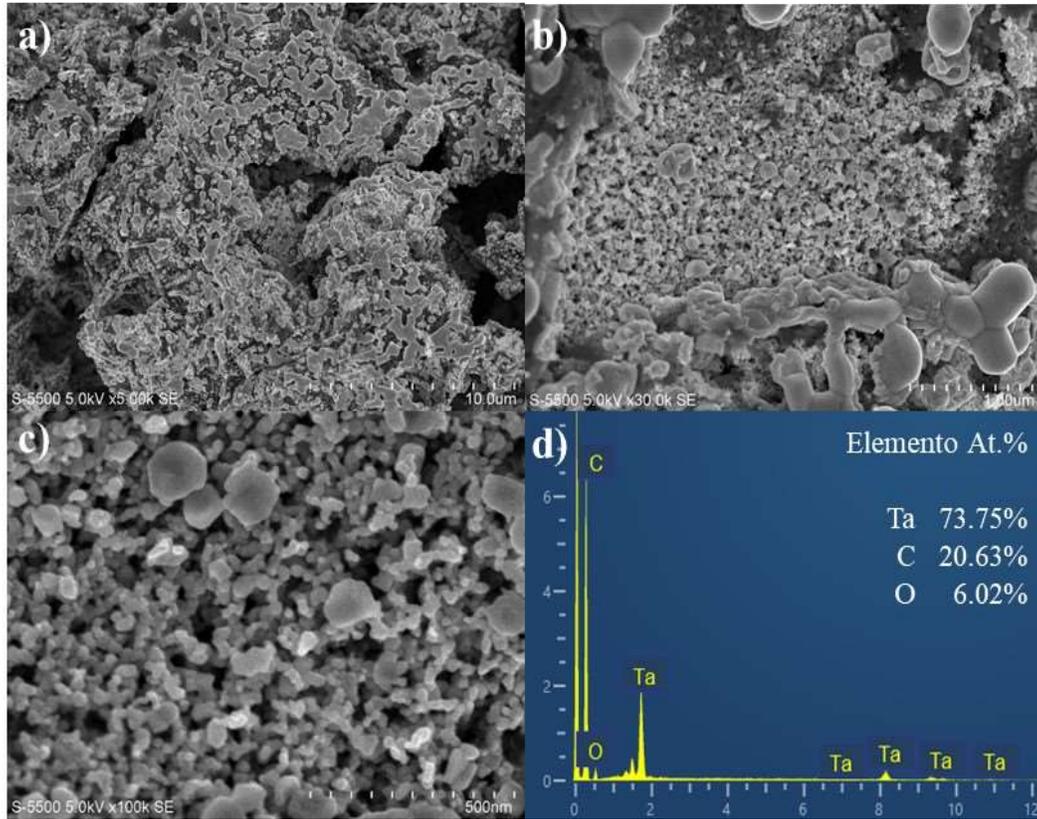


Figura 4-22. Micrografías SEM de TaC sintetizado a 1200 °C en horno solar.

4.5 Análisis comparativo de síntesis de TaC con diferentes fuentes de calor.

4.5.1 Difracción de rayos X.

Se realizó un análisis comparativo de la cristalinidad, estructura y morfología de los polvos de TaC sintetizados con distintas fuentes de calor: eléctrica (horno tubular) y solar (horno solar). Los resultados de DRX para el TaC obtenidos en el horno tubular y solar muestran dos materiales muy similares ya que ambos tienen la presencia de las mismas fases cristalinas y porcentajes para TaC ($\approx 88\%$) y Ta₂O₅ ($\approx 12\%$). En la Figura 4-23 se observan los difractogramas de manera comparativa, puede apreciarse las similitudes entre ellos y en ambos casos se reporta la obtención un material cristalino con tamaño de partícula del orden nanométrico con promedio de ≈ 21 nm.

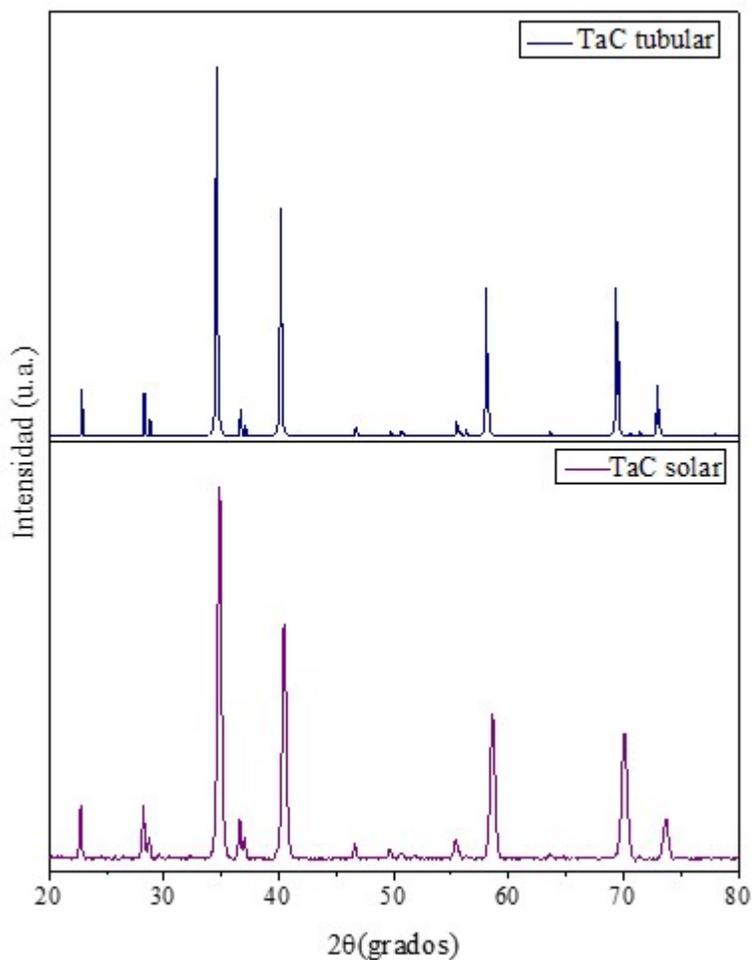


Figura 4-23. Patrones DRX para TaC sintetizado en horno solar y horno tubular.

4.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La comparación de los resultados de TEM para ambos TaC (solar y tubular) es expuesto en la Figura 4-24a-b. Se muestran las micrografías TEM y HRTEM para TaC tubular y solar. En estas imágenes se comprueba la morfología que existe entre ambas cerámicas es muy semejante, se observan partículas semi esféricas, aglomeradas y de tamaño nanométrico, además la distancia interplanar calculada coincide con sus respectivos patrones de DRX.

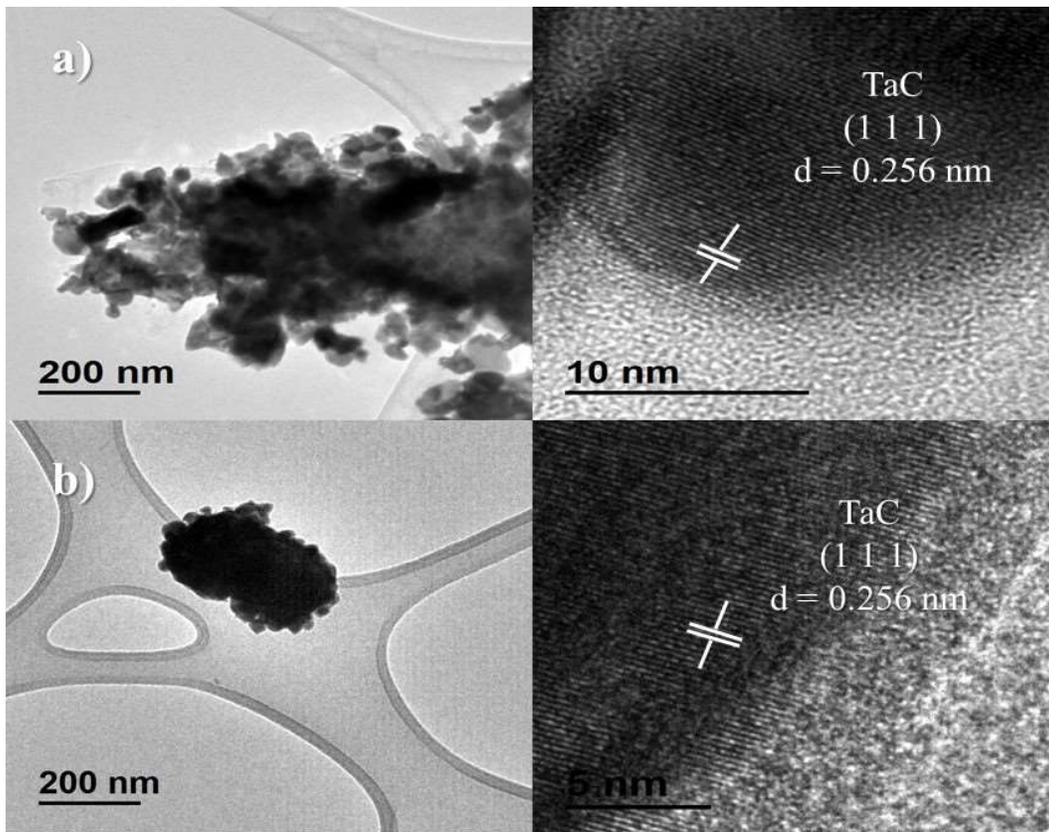


Figura 4-24. Micrografías de TEM de TaC sintetizado a 1200 °C en atmósfera de argón en: a) horno solar (30 min) y b) horno tubular (2h).

4.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El análisis comparativo de SEM se muestran en la Figura 4-25. En las micrografías se observa que la morfología es similar con partículas semi esféricas, presentando un tamaño de partícula semejante, con un promedio de ≈ 20 nm. Este resultado es consistente con los análisis DRX y TEM mostrados anteriormente y confirma que es posible obtener un material con las mismas características y con diferentes fuentes de energía, impulsando el uso de fuentes de energías renovables con bajas emisiones de CO₂.

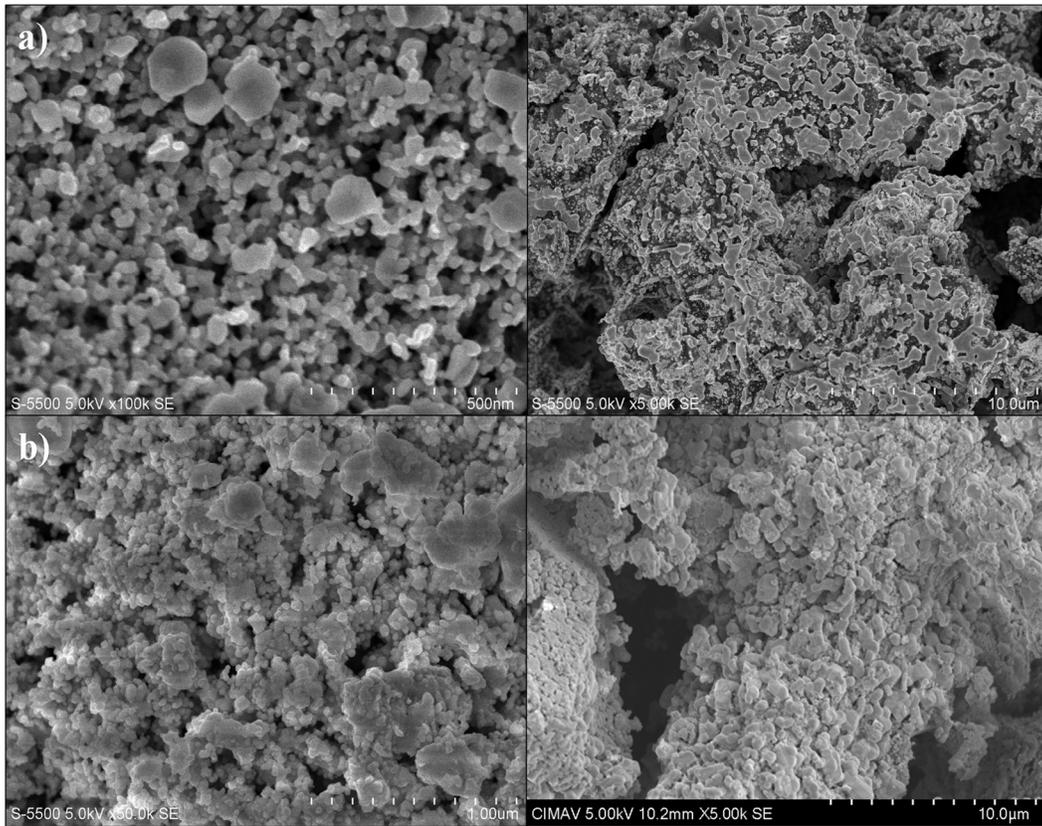


Figura 4-25. Micrografías de SEM de TaC sintetizado en: a) horno solar y b) horno tubular.

Como se ha mencionado antes, el uso de combustibles fósiles es uno de los principales responsables del calentamiento global, siendo necesario el uso de fuentes de energías renovables para no seguir dañando a nuestro planeta. En esta investigación se realizaron dos síntesis de TaC usando energía convencional y solar con el objetivo de hacer una comparación entre ambos y así comprobar si era posible obtener resultados similares. De acuerdo a los análisis mostrados, ambos TaC fueron sintetizados con éxito, siendo muy semejantes en cuanto a estructura, cristalinidad y morfología. En conclusión, ambos tipos de energía son factibles para la síntesis de materiales, impulsando nuevos métodos de síntesis usando energías que son amigables con el medio ambiente.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

5 CONCLUSIONES.

- Se obtuvieron polvos del complejo Ta/O/C a baja temperatura, mostrando bandas características de los enlaces existentes en los reactivos utilizados y una pérdida de masa menor en comparación con la literatura reportada, de acuerdo a los resultados de espectroscopia de infrarrojo y análisis termogravimétrico, respectivamente.
- El TaC sintetizado en horno tubular durante 2 h, presenta una mayor resistencia a la oxidación que lo reportado en la literatura, de acuerdo al análisis termogravimétrico, mostrando un material cristalino de estructura cúbica, con morfología semiesférica y tamaño de partícula promedio de ≈ 22 nm, de acuerdo a los resultados de DRX, SEM y TEM.
- El TaC sintetizado en horno solar durante 30 min, presentó un material cristalino con estructura cúbica de acuerdo a los resultados DRX cuyos principales planos se corroboraron por HRTEM, obteniendo un tamaño de partícula promedio de ≈ 22 nm con una morfología semi esférica, de acuerdo a los resultados obtenidos en TEM y SEM, respectivamente.
- El cambio de parámetros en la síntesis de TaC (relación molar y temperatura) no benefician a la eliminación de pequeñas impurezas existentes de Ta₂O₅, lo cual esta reportado por la literatura. Se concluye que a mayor temperatura de síntesis el tamaño de partícula es mayor, cambiando su morfología: de esférica (1200 °C) a cúbica (> 1300 °C). Los parámetros óptimos de síntesis de TaC son: relación molar de C/Ta=1 y temperatura de síntesis de 1200 °C.
- En el rango del espectro solar, se obtuvo un total de $\approx 84\%$ de absorbancia para el TaC (valor mayor al reportado en la literatura), resultando un cerámico con excelentes propiedades ópticas en aplicaciones en receptores solares.
- El TaC sintetizado por ambas fuentes de energía (eléctrica y solar) mostró similitud en: fases cristalinas, porcentajes de TaC y Ta₂O₅, morfología semi esférica y tamaño de partícula de ≈ 22 nm.

5.1 TRABAJO A FUTURO.

- Evaluación de propiedades mecánicas del TaC.
- Uso de un simulador solar como fuente de calor en la síntesis de TaC.
- Análisis de propiedades ópticas (absortancia) de TaC sintetizado en horno solar.
- Complementar la evaluación de las propiedades ópticas del TaC con la medición de la emitancia.
- Síntesis de compósitos de TaC con aleaciones para obtener mejorar las propiedades mecánicas de los metales.

CAPÍTULO 6.

BIBLIOGRAFÍA.

6 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] H. Bang, A. E. Ellinger, J. Hadjimarcou and P. A. Traichal. “Consumer concern, knowledge, belief, and attitude toward renewable energy: an application of the reasoned action theory”. *Psychol. Mark.* 17(6) 449-468, 2000.
- [2] K. Hans, S. Latha, P. Bera and H. C. Barshilia. “Hafnium carbide based solar absorber coatings with high spectral selectivity”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 185 1–7, 2018.
- [3] B. O. Seraphin. “Spectrally selective surfaces and their impact on photothermal solar energy conversion”. *Solar energy conversion.* 287-329, 1979.
- [4] L. G. Ceballos-Mendivil, R. E. Cabanillas-López, J. C. Tánori-Córdova, R. Murrieta-Yescas, C. A. Pérez-Rábago, H. I. Villafán-Vidales, C. A. Arancibia-Bulne and C. A. Estrada. “Synthesis of silicon carbide using concentrated solar energy”. *Sol. Energy.* 116 238–246, 2015.
- [5] Z. Cheng, P. Foroughi and A. Behrens. “Synthesis of nanocrystalline TaC powders via single-step high temperature spray pyrolysis from solution precursors”. *Ceram. Int.* 43(3) 3431-3434, 2017.
- [6] W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas. “Ultra-high temperature ceramics : Materials for extreme environments”. *Scr. Mater.* 129(1) 94-99, 2017.
- [7] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, A. Zaykoski and S. J. Causey. “Mechanical , thermal , and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds”. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19(13-14) 2405-2414, 1999.
- [8] M. Jalaly, F. J. Gotor and M. J. Sayagués. “Mechanochemical combustion synthesis of vanadium carbide (VC), niobium carbide (NbC) and tantalum carbide (TaC) nanoparticles”. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 79 177-184, 2019.
- [9] X. Zhang, X. Luo, J. Han, J. Li and W. Han. “Electronic structure , elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium : First principles calculations”. *Comput. Mater. Sci.* 44(2) 411-421, 2008.
- [10] E. Sani, L. Mercatelli, M. Meucci, A. Balbo, L. Silvestroni and D. Sciti. “Compositional dependence of optical properties of zirconium, hafnium and tantalum carbides for solar absorber applications”. *Sol. Energy.* 131 199-207, 2016.

- [11] C. Musa, R. Licheri, S. Montinaro, R. Orrù and G. Cao. “Tantalum carbide products from chemically-activated combustion synthesis reactions”. *Ceram. Int.* 43(15) 12844-12850, 2017.
- [12] E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, H. T. Lin, P. Brown and W. E. Lee. “Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering”. *J. Eur. Ceram. Soc.* 33(7) 1373-1386, 2013.
- [13] J. Jiang, S. Wang, W. Li and Z. Chen. “Low-temperature synthesis of tantalum carbide by facile one-pot reaction”. *Ceram. Int.* 42(6) 7118-7124, 2016.
- [14] L. Wang, F. Zhang, W. Dai, Q. Cheng, L. Lu, K. Zhang, M. Lin, M. Shen and D. Wang. “One step transformation of waste polyvinyl chloride to tantalum carbide@carbon nanocomposite at low temperature”. *J. Am. Ceram. Soc.* 102(11) 6455-6462, 2019.
- [15] E. Sani, L. Mercatelli, D. Fontani, J. L. Sans and D. Sciti. “Hafnium and tantalum carbides for high temperature solar receivers”. *J. Renew. Sustain. Energy.* 3(6) 63107-63112, 2011.
- [16] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy and J. a. Zaykoski. “Refractory diborides of zirconium and hafnium”. *J. Am. Ceram. Soc.* 90(5) 1347-1364, 2007.
- [17] A. Nino, T. Hirabara, S. Sugiyama and H. Taimatsu. “Preparation and characterization of tantalum carbide (TaC) ceramics”. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 52 203-208, 2015.
- [18] S. Venugopal, E. E. Boakye, A. Paul, K. Keller, P. Mogilevsky, B. Vaidhyanathan, J. G. P. Binner, A. Katz and P. M. Brown. “Sol-gel synthesis and formation mechanism of ultrahigh temperature ceramic: HfB₂”. *J. Am. Ceram. Soc.* 97(1) 92-99, 2014.
- [19] L. Chen, Y. Gu, L. Shi, Z. Yang, J. Ma and Y. Qian. “Synthesis and oxidation of nanocrystalline HfB₂”. *J. Alloys Compd.* 368(1–2) 353-356, 2004.
- [20] H. Lou, R. Li, Y. Zhang, Y. Jiang, B. Zhao, C. Li, J. Li and Z. Feng. “Low temperature synthesis of ZrB₂ powder synergistically by borothermal and carbothermal reduction”. *Rare Met.* 30 548-551, 2011.
- [21] D. J. Rowcliffe and W. J. Warren. “Structure and Properties of Tantalum Carbide Crystals”. 5 345-350, 1970.
- [22] Z. Zhao, P. Hui, F. Liu, X. Wang, B. Li, Y. Xu, L. Zhong and M. Zhao. “Fabrication of TaC coating on tantalum by interstitial carburization”. *J. Alloys Compd.* 790(25) 189-196, 2019.

- [23] Z. Cui, X. Li, Y. Cong, Z. Dong, G. Yuan and J. Zhang. "Synthesis of tantalum carbide from multiwall carbon nanotubes in a molten salt medium". *New Carbon Mater.* 32(3) 205-212, 2017.
- [24] A. Djaafri, A. E. D. Kadoun and M. Driss Khodjaa. "Study of defects produced by displacement cascades in tantalum monocarbide". *Arab. J. Sci. Eng.* 43 3837-3838, 2018.
- [25] Y. Lu, L. Ye, W. Han, Y. Sun, W. Qiu and T. Zhao. "Synthesis, characterization and microstructure of tantalum carbide-based ceramics by liquid polymeric precursor method". *Ceram. Int.* 41(9) 12475-12479, 2015.
- [26] J. Rodríguez, D. Martínez, L. G. Rosa, J. C. Fernandes, P. M. Amaral and N. Shohoji. "Photochemical effects in carbide synthesis of d-group transition metals (Ti, Zr; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) in a solar furnace at PSA (Plataforma Solar de Almería)". *J. Sol. Energy Eng.* 123(2) 109-116, 2000.
- [27] J. Cruz Fernandes, F. Almeida Costa Oliveira, B. Granier, J. M. Badie, L. G. Rosa and N. Shohoji. "Kinetic aspects of reaction between tantalum and carbon material (active carbon or graphite) under solar radiation heating". *Sol. Energy.* 80(12) 1553-1560, 2006.
- [28] P. Amaral, J. Cruz, D. Martínez and N. Shohoji. "Carbide formation of Va-group metals (V , Nb and Ta) in a solar furnace". *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 18(1) 47-53, 2000.
- [29] S. Larroque, D. Grande and P. Grenier. "Phenolic resins : 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics". *Polymer.* 37(8) 1363-1369, 1996.
- [30] B. Kaledkowski and J. Hetper. "Synthesis of phenol-formaldehyde resole resins in the presence of tetraalkylammonium hydroxides as catalysts". *Polymer.* 41(5) 1679-1684, 2000.
- [31] A. Gardziella, L. A. Pilato and A. Knop, "*Phenolic Resins*". Springer. 560, 2000.
- [32] H. E. Covarrubias Velázquez, A. Sáenz Galindo and A. O. Castañeda Facio. "Resinas termoestables de fenol-formaldehído". *Rev. Iberoam. Polímeros.* 17 (6) 11-21, 2016.
- [33] E. Sani, L. Mercatelli, P. Sansoni, L. Silvestroni, and D. Sciti. "Spectrally selective ultra-high temperature ceramic absorbers for high-temperature solar plants". *J. Renew. Sustain. Energy.* 4(3) 33104-33117, 2012.

- [34] A. Heydari, D. A. Garcia, F. Keynia, F. Bisegna and L. De Santoli. “Renewable energies generation and carbon dioxide emission forecasting in microgrids and national grids using GRNN-GWO methodology”. *Energy Procedia*. 159 154-159, 2019.
- [35] C. Washburn and M. Pablo-Romero. “Measures to promote renewable energies for electricity generation in Latin American countries”. *Energy Policy*. 128 212-222, 2019.
- [36] M. Grätzel. “Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells”. *Inorg. Chem.* 44(20) 6841-6851, 2005.
- [37] L. Yu and Y. P. Li. “A flexible-possibilistic stochastic programming method for planning municipal-scale energy system through introducing renewable energies and electric vehicles”. *J. Clean. Prod.* 207(10) 772-787, 2019.
- [38] C. Helm and M. Mier. “On the efficient market diffusion of intermittent renewable energies”. *Energy Econ.* 80 812-830, 2019.
- [39] R. Blaga, A. Sabadus, N. Stefu, C. Dughir, M. Paulescu and V. Badescu. “A current perspective on the accuracy of incoming solar energy forecasting”. *Prog. Energy Combust. Sci.* 70 119-144, 2019.
- [40] D. G. Nocera. “Chemistry of personalized solar energy”. *Inorg. Chem.* 48(21) 10001-10017, 2009.
- [41] S. Kim and C. Maccracken. “Solar energy technologies and stabilizing atmospheric CO₂ concentrations”. *Prog. Photovoltaics*. 8(1) 3-15, 2000.
- [42] J. Gong, C. Li and M. R. Wasielewski. “Advances in solar energy conversion”. *Chem. Soc. Rev.* 48(7) 1862-1864, 2019.
- [43] A. J. Carrillo, J. González-Aguilar, M. Romero and J. M. Coronado. “Solar energy on demand: a review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials”. *Chem. Rev.* 119(7) 4777-4816, 2019.
- [44] R. E. Cabanillas. “México perspectivas de la tecnología de concentración solar en México (torres centrales)”. *Acad. Ing.* 2008.
- [45] C. Estrada. “La energía solar concentrada: PARTE 1”. 2012.
- [46] B. G. Julian, S. Malato Rodríguez, E. Delyannis, V. G. Belessiotis, S. C. Bhattacharya and K. S, "Solar Energy Conversion And Photoenergy System-Volume I". EOLSS Publications. 390, 2009.

- [47] C. A. Pérez Rábago, R. Guzmán Galán, N. Flores Guzmán, E. Brito, D. Marroqui García, R. Pérez Enciso, D. Rivero Rosas, C. A. Arancibia Bulnes and C. A. Estrada. “Control system for the high-flux solar furnace of CIE-UNAM in Temixco, Mexico. First Stage”. 2011.
- [48] H. G. Dibowski. “High-flux solar furnace and xenon-high-flux solar simulator”. *Technol. Trans. R&D Serv.* 121(1), 2014.
- [49] E. Ionescu, S. Bernard, R. Lucas, P. Kroll, S. Ushakov, A. Navrotsky and R. Riedel. “Polymer-derived ultra-high temperature ceramics (UHTCs) and related materials”. *Adv. Eng. Mater.* 21(8) 1-24, 2019.
- [50] Y. Carvajal Campos, L. Ceballos Mendivil, F. Baldenebro López, C. Pérez Rábago and C. A. Estrada. “Synthesis and characterization of tantalum carbide nanoparticles using concentrated solar energy”. *Adv. Powder Technol.* 30(11) 2574-2579, 2019.
- [51] C. L. Yeh and E. W. Liu. “Combustion synthesis of tantalum carbides TaC and Ta₂C”. *J. Alloys Compd.* 415(1-2) 66-72, 2006.
- [52] Z. Zhang, H. Liang, H. Chen, J. Wang, F. Peng and C. Lu. “Exploring physical properties of tantalum carbide at high pressure and temperature”. *Inorg. Chem.* 59(3) 1848-1852, 2019.
- [53] N. Zhao, Y. Zhao, Y. Wei, X. Wang, J. Li, Y. Xu, F. Yan and Z. Lu. “Friction and wear behavior of TaC ceramic layer formed in-situ on the gray cast iron”. *Tribol. Int.* 135 181-188, 2019.
- [54] V. G. Sevast'yanov, E. P. Simonenko, N. A. Ignatov, Y. S. Ezhov and N. T. Kuznetsov. “Low-temperature synthesis of TaC through transparent tantalum-carbon containing gel”. *Inorg. Mater.* 46(5) 495-500, 2010.
- [55] A. Varma and J. Pascal Lebrat. “Combustion synthesis of advanced materials”. *Chem. Eng. Sci.* 47(9-11) 2179-2194, 1992.
- [56] M. Ali, M. Ürgen and M. A. Atta. “Tantalum carbide films synthesized by hot-filament chemical vapor deposition technique”. *Surf. Coatings Technol.* 206(11) 2833-2838, 2012.
- [57] A. Fukunaga, S. Chu and M. E. McHenry. “Synthesis, structure, and superconducting properties of tantalum carbide nanorods and nanoparticles”. *J. Mater. Res.* 13(9) 1-7, 1997.

- [58] Y. J. Lee, S. H. Kim, T. H. Lee, H. H. Nersisyan, K. H. Lee, M. H. Han, S. U. Jeong, K. S. Kang, K. K. Bae and J. H. Lee. "Combustion synthesis and characterization of TaC, TaC/TaSi₂, and TaC/TaB nanoparticles". *Chem. Eng. Sci.* 107(7) 227-234, 2014.
- [59] J. Ma, Y. Du, M. Wu and M. Pan. "One simple synthesis route to nanocrystalline tantalum carbide via the reaction of tantalum pentachloride and sodium carbonate with metallic magnesium". *Mater. Lett.* 61(17) 3658-3661, 2007.
- [60] M. Johnsson and M. Nygren. "Carbothermal synthesis of TaC whiskers via a vapor-liquid-solid growth mechanism". *J. Mater. Res.* 12(9) 2419-2427, 1997.
- [61] Y. J. Chen, J. B. Li, Q. M. Wei and H. Z. Zhai. "Preparation of different morphology of TaC whiskers". *Mater. Lett.* 56(3) 279-283, 2002.
- [62] E. Gordo, F. García Carcedo and J. M. Torralba. "Obtención de carburos de tantalio y de niobio por reducción carbotérmica del mineral columbotantalita". *Rev. Metal.* 34 395-399, 1998.
- [63] I. Poljanšek and M. Krajnc. "Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy". *Acta Chim. Slov.* 52(3) 238-244, 2005.
- [64] E. Alonso, C. Pérez Rábago, J. Licurgo, E. Fuentealba and C. A. Estrada. "First experimental studies of solar redox reactions of copper oxides for thermochemical energy storage". *Sol. Energy.* 115 297-305, 2015.
- [65] T. Horikawa, K. Ogawa, K. Mizuno, J. Hayashi and K. Muroyama. "Preparation and characterization of the carbonized material of phenol-formaldehyde resin with addition of various organic substances". *Carbon N. Y.* 41(3) 465-472, 2003.
- [66] J. D. Martínez, C. Gómez, D. Restrepo and P. Gañán. "Evaluación del curado de resinas fenólicas tipo novolaca modificadas con lignina por espectroscopia infrarroja por transformada de fourier". *Supl. la Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 1(3) 1173-1179, 2009.
- [67] A. Knop and L. A. Pilato, "*Phenolic Resins, Chemistry, Applications and Performance-Future directions*". Springer. 316, 1985.
- [68] C. Liu, W. Wang, Q. He, A. Wang, J. Wu, H. Wang, J. Zhang and Z. Fu. "Synthesis of ultra-fine tantalum carbide powders by a combinational method of sol-gel and spark plasma sintering". *Ceram. Int.* 44(16) 19106-19112, 2018.

- [69] J. Polonsky, I. M. Petrushina, E. Christensen, K. Bouzek, C. B. Prag, J. E. T. Andersen and N. J. Bjerrum. "Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane water electrolyzers". *Hydrogen Energy*. 37(12) 2173-2181, 2012.
- [70] M. Ma, W. Shen, P. Zhang, J. Zhang, Q. Wang and C. Ge. "Synthesis of TaC nanopowders by liquid precursor route". *Mater. Lett.* 65(1) 96-99, 2011.

CAPÍTULO 7.

ANEXOS.

7 ANEXOS.

Participación para la difusión del presente trabajo.

- Publicación de artículo “Synthesis and characterization of tantalum carbide nanoparticles using concentrated solar energy” en la revista *Advanced Powder Technology*, vol 30, pp 2574–2579. Factor de impacto 3.250.
- Puntaje de 587 en examen TOEFL.
- 23ª Semana de la Ciencia y Tecnología: “Síntesis y caracterización de diboruro de circonio (ZrB_2)”.
- Coloquio UNISON: “Síntesis y caracterización de diboruro de circonio (ZrB_2)”.
- Reunión Universitaria (RUIM) 2017: “Síntesis y caracterización de carburo de tantalio (TaC)”.
- 24ª Semana de la Ciencia y Tecnología: “Síntesis y caracterización de carburo de tantalio (TaC)”.
- Congreso Interinstitucional de Fomento a la Investigación Científica (CIFIC) 2018: “Síntesis y caracterización de carburo de tantalio (TaC)”.
- 25ª Semana de la Ciencia y Tecnología: “Síntesis y caracterización de carburo de tantalio (tac) usando energía solar concentrada en horno solar”.
- Reunión Universitaria (RUIM) 2018: “Síntesis y caracterización de carburo de tantalio (tac) usando energía solar concentrada en horno solar”.
- XIII Coloquio Bienal: “Síntesis y caracterización de carburo de tantalio (tac) usando energía solar concentrada en horno solar”.
- Jornada Sinaloense del conocimiento 2019: “Síntesis y caracterización de carburo de tantalio (TaC)”.