

Síntesis del compuesto cerámico SiC-Al₂O₃ por vía SHS-AE usando vidrios sódico-cálcicos como fuente de silicio

Synthesis of SiC-Al₂O₃ Ceramic Composite Via SHS-AE Using Soda Lime Glass as Silicon Source

MSc. Jorge L. García-Jacomino¹, Dr. Rafael Quintana-Puchol¹, Dra. Gema González-Vázquez², 

MSc. Antonio Monsalve¹

jacomino@uclv.edu.cu

¹Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Villa Clara, Cuba;

²Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas, Venezuela

● Resumen

El presente trabajo muestra los resultados experimentales al utilizar vidrio sódico cálcico y carbón vegetal como fuente de materias primas para la obtención del compuesto cerámico SiC-Al₂O₃ mediante el proceso aluminotérmico con asistencia de la energía de arco eléctrico (SHS-EA). Se utilizó horno de arco eléctrico con atmósfera inerte para la reducción de la SiO₂ presente en el vidrio con aluminio. La combinación de la energía de la reacción exotérmica del aluminio con la del arco eléctrico permite rebasar el umbral de la energía de activación, y propicia las condiciones termodinámicas ($\Delta G < 0$), brindando criterios tecnológicos en cuanto al consumo de energía, rendimiento e impacto ambiental. A partir de las relaciones estequiométricas de las materias primas involucradas, se efectuó la síntesis alcanzando una temperatura superior a los 2 000 K, formándose el compuesto cerámico SiC-Al₂O₃. Las muestras obtenidas se caracterizaron por DRX y MEB-EDX, confirmando la obtención simultánea de β -SiC y α -Al₂O₃.

Palabras clave: vidrio sódico-cálcico, SiC-Al₂O₃, SHS-EA.

● Abstract

This paper show the experimental results using calcium sodium glass and charcoal as a source of raw materials for obtaining SiC-Al₂O₃ ceramic composite by aluminothermic process with assistance of the electric arc energy (SHS-EA). It's use electric arc furnace with an inert atmosphere for the reduction of SiO₂ in glass with aluminum. The combination of the energy of the exothermic reaction of aluminum with the electric arc can exceed the threshold of activation energy and thermodynamic conditions favorable ($\Delta G < 0$), providing technical criteria in terms of energy consumption, performance and impact the environment. From stoichiometric ratios of the raw materials involved, the synthesis was carried out reaching a temperature above 2 000 K forming the SiC-Al₂O₃ ceramic composite. The samples were characterized by XRD and SEM-EDX confirming the simultaneous acquisition of β -SiC and α -Al₂O₃.

Keywords: glass, SiC-Al₂O₃, SHS-EA.

● Introducción

La síntesis de nuevos materiales constituye, para la ciencia de los materiales, un aspecto de sumo interés en la tecnología de obtención de compuestos con propiedades físicas, químicas y estructurales muy específicas. Rebasar las barreras energéticas y

cinéticas, que imponen estos materiales, constituye un reto científico-técnico /1/. Las características de los materiales que se combinan para obtener compuestos cerámicos son muy disímiles. Básicamente estos materiales se componen por una matriz (fase a reforzar) y por agregados (fase reforzante), los cuales en conjunto producen un

material de características y propiedades superiores a las que tendrían de manera separada. Estas propiedades son también consecuencia del método de obtención /1/ y del vínculo íntimo químico-estructural presente (grado de sinergia).

Dentro de las principales ventajas de las cerámicas compuestas se encuentran el alto punto de fusión, alta rigidez, alta resistencia a la compresión, así como resistencia al desgaste y a la corrosión, entre otros. En la actualidad, la cerámica compuesta de carburo de silicio y alúmina ($\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$) presenta grandes ventajas en el campo de las aplicaciones de ingeniería como herramientas de corte, desgaste, recubrimientos en boquillas de bombas, etcétera /1-6/. En general, este tipo de cerámica compuesta se encuentra aún en la fase de investigación y desarrollo por lo que su síntesis y características microestructurales constituyen un aspecto a investigar /7-10/.

Recientes investigaciones en la síntesis de materiales cerámicos, han mostrado las ventajas de emplear la síntesis auto-propagada de alta temperatura combinada con la energía del arco eléctrico (SHS-EA) /11, 12/. Este proceso brinda la posibilidad de obtener polvos finos de materiales de alta temperatura alrededor de 2 300 K, usando el alto calor desprendido durante la reacción exotérmica de las materias primas involucradas combinado con la energía del arco eléctrico.

El objetivo de este trabajo se enmarca en presentar las posibilidades de sustituir las materias primas tradicionales (mineral de cuarcita y grafito) utilizadas en la obtención del compuesto cerámico $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ por vidrio sódico-cálcico y carbón vegetal empleando el

proceso aluminotérmico con asistencia de la energía de arco eléctrico (SHS-EA).

Materiales y métodos

Las materias primas utilizadas fueron vidrio sódico cálcico (74,08 % de contenido de SiO_2 , 6~10 μm), aluminio en polvo (99,0 % de pureza, <1 μm), y carbón vegetal (98,5 % de contenido de carbono reactivo, <2 μm).

El carbón utilizado (de origen vegetal) se obtiene del arbusto conocido como marabú, perteneciente a la familia *Mimosaceae* del orden botánico *Fabales* o *Phacilales*, cuyo nombre científico es *Dichrostachys cinerea*, el cual constituye una potencial reserva de carbón vegetal, muy cotizado en el mercado mundial.

Los reactantes se pesaron en una balanza analítica digital, para una carga máxima de 200 mg y una confiabilidad de $\pm 0,05$ mg y se unieron en la mezcladora modelo WAB T2A durante 15 min para lograr una mezcla con alto grado de homogeneidad.

Los polvos una vez pesados son compactados en forma de pastillas con diámetro 10 mm y altura 1,5 mm, mediante un molde de acero en una prensa hidráulica a 380 MPa, lo que permite obtener una densidad de 1,82 g/cm^3 con una porosidad del 20,51 %. Esto facilita una intimación intergranular adecuada y propicia que la reacción se propague eficientemente en todo el volumen, aumentando el rendimiento final de los productos.

La pastilla es colocada en crisol de grafito dentro del reactor accionado por arco eléctrico, como muestra la figura 1, y se comienza a pasar gas inerte (argón) al interior del horno evacuando el contenido de aire presente.

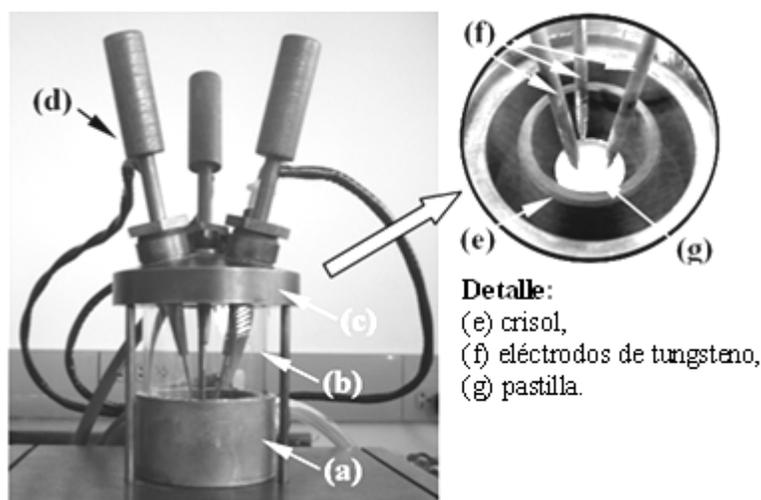


Fig. 1 Reactor: (a) base ánodo [+], (b) cristal de observación, (c) tapa, (d) guías cátodo [-].

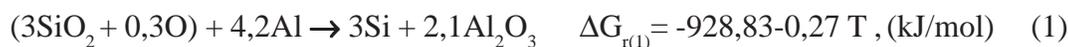
Se enciende la fuente de poder suministrando una corriente de 90 A y un voltaje de 36 V, se establece el arco eléctrico entre los electrodos de tungsteno-crisol-pastilla. Se mantiene encendido el arco durante 2 min.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se practicó en un equipo difracción de rayos X Siemens D5000, con tubo de cobre: $\lambda_{Cu(K\alpha_1)} = 1,5406 \text{ \AA}$, barrido del goniómetro desde 5° a 70° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo por paso de 1 s, ajustando la energía del tubo en 40 kV y 30 mA. La microscopía

electrónica de barrido (MEB) fue realizada en el equipo Phillips XL30 equipado con EDX DX4 que se operó a 25 kV.

Resultados y discusión

Las dos reacciones principales involucradas en el sistema Vidrio-Al-C (considerando el balance estructuroquímico del oxígeno respecto al SiO_2 en la red del vidrio expresada como: $\text{SiO}_2+0,3\text{O}$), se muestran a continuación:



Estas reacciones se pueden expresar como:



La síntesis ocurre bajo atmosfera de argón, lo que evita la presencia de oxígeno libre, por lo que la reducción del "complejo silícico" ($\text{SiO}_2-0,3\text{O}$) presente en el vidrio va a ocurrir mayoritariamente por vía aluminotérmica según la ecuación (1), pero no se descarta la concurrencia de otras reacciones paralelas.

La granulometría del producto sintético fue medida en el equipo Fisher modelo Sub-Sieve-Sizer mediante la norma ASTM B330 y los valores obtenidos se comprobaron mediante MEB. In distinguible

Como se puede observar en la Figura 2 la partícula de aluminio está compuesta por varias hojuelas aglomeradas debido a su elevada plasticidad y cargas estáticas presentes. En el caso de la Figura 3 se observa que los granos del vidrio tienen una morfología con caras rectas y terminaciones angulosas, típicas de estos materiales de fractura concoidea, cuando son sometidos a un proceso de molienda por impacto, su pequeño tamaño $\leq 50 \mu\text{m}$ propicia una energía superficial que favorece su reactividad.

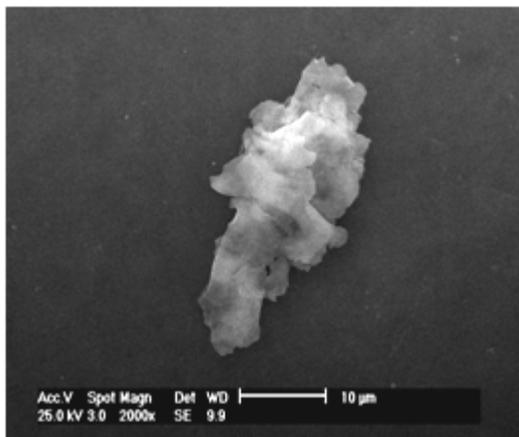


Fig. 2 Micrografía de electrones secundarios de las partículas de aluminio.

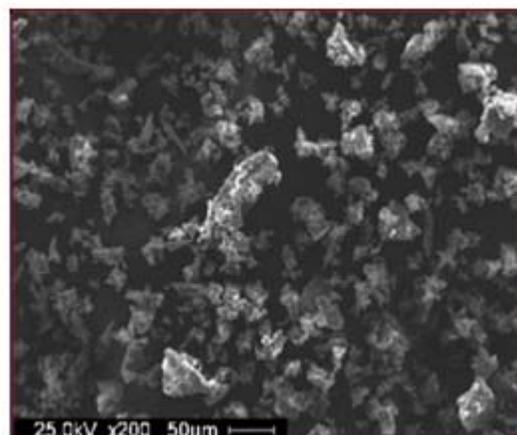


Fig. 3 Micrografía de electrones secundarios de las partículas de vidrio sódico-cálcico.

El silicio con el oxígeno constituye el ion complejo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ formador del retículo desordenado, mientras el sodio y el calcio fracturan el andamiaje reticular tridimensional, dando cierta facilidad de fusión, además los cationes Ca^{2+} y Na^+ contribuyen a la neutralidad eléctrica y a la estabilidad química de la red silicática desordenada.

Durante la realización de la síntesis se mantiene aplicado el arco eléctrico, este efectúa el precalentamiento inicial necesario, cuando la temperatura de los reactantes alcanza alrededor de los 933 K, el aluminio se funde, comenzando a llenar los poros y a cubrir los granos de vidrio, comienza la reducción del "complejo silícico" $[\text{SiO}_2-0,3\text{O}]$ formándose preferentemente el Al_2O_3 según la ecuación (1) y otros productos sólidos de la reducción (SiO , Si , y SiC_x , $x < 1$). Esta reacción de reducción es

exotérmica, lo cual unido a la energía aportada por el arco eléctrico, aumenta bruscamente la temperatura, el silicio obtenido se funde reaccionando preferentemente con el carbono formándose el SiC según la ecuación (2).

Motivado por la simultaneidad y la velocidad del sistema en reacción e incrementado por la inclusión de un factor externo que es la energía del arco eléctrico pueden existir zonas donde se solapan o concurren las reacciones principales involucradas. Esta energía externa se suma a la energía producida por la reacción provocando el efecto de romper las barreras energéticas impuestas por las características intrínsecas de los reactantes en un corto lapso. Los resultados del balance de masa en base a la estequiometría de la reacción se exponen en la tabla 1.

TABLA 1. BALANCE DE MASA DE LA CARGA DE REACTANTES

n (g/mol)	3(65)	4,2(27)	3(12)		3(40)	2(102)	Relación Molar	
Relaciones estequiométricas	$(3\text{SiO}_2+0,3\text{O}) + 4,2 \text{ Al} + 3 \text{ C} \rightarrow 3 \text{ SiC} + 2,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$					3:4,2:3	3:4,2	
Masa (g)	100,00	61,24	19,47		65,00	115,71		
Por cientos	55,34	33,89	10,78		37,04	62,96		
							Reactantes	Productos
Densidades (g/cm³)	2,05	2,70	2,22		3,2	4,00	2,29	3,70
Dureza Mohs	6,5	2,5	1,0		9,5	9,0	4,55	9,19
n: factor estequiométrico, relaciones molares se refieren al Si-Al-C								

Fuente: elaboración propia.

Una característica que se destaca de los cálculos teóricos realizados, es la dureza, que en el caso de los reactantes el promedio sería aproximadamente igual 4,55 Mohs y en el compuesto obtenido de 9,19 Mohs. Se estima que en la realidad, la dureza del producto obtenido podría sobrepasar el cálculo teórico, esto se explica porque en estos cálculos no están contenidas las interacciones entre los elementos que componen el producto final, es decir, el grado de sinergia que

estará indudablemente presente en el compuesto cerámico. Una evaluación posterior de las propiedades del producto obtenido podría corroborar dicha afirmación.

La difracción de rayos X realizada a la pastilla se puede observar en la figura 4, donde se muestran los productos de la reacción obtenidos después de un tiempo de síntesis de 2 min.

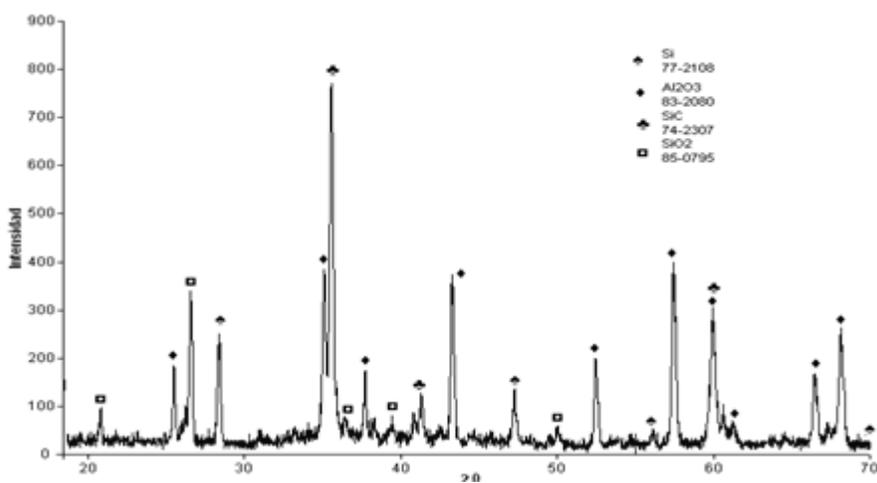


Fig. 4 Espectro DRX del producto final de la reacción del sistema vidrio-Al-C.

La presencia del α - Al_2O_3 y del β -SiC muestra la efectividad del método y del equipamiento utilizado. La presencia de Si y cuarzo (α - SiO_2) en los productos de la reacción, indica que existe una influencia múltiple de factores como son: el tiempo, las relaciones molares y la distribución granulométrica de los reactantes y

tamaño de los poros (influencia de la cinética de la coalescencia). Por lo tanto, debe considerarse un estudio más detallado de estas variables, para lograr un aumento del contenido de SiC y disminuir la presencia de Si y SiO_2 en los productos de a síntesis, así como un mejor utilización de la fuente energética.

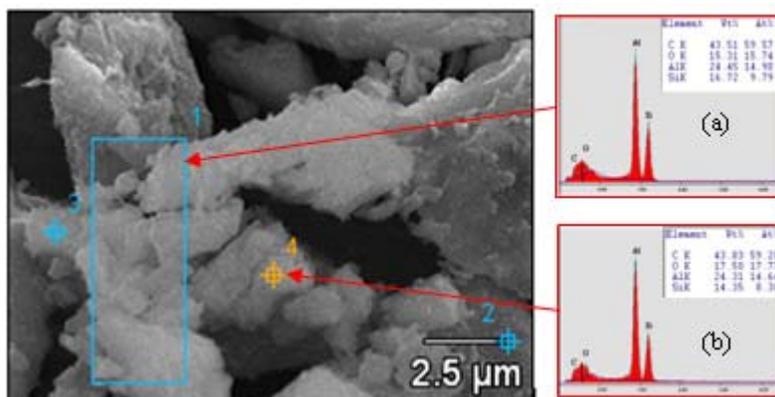


Fig. 5 EDX producto final de la reacción: (a) área $\approx 12 \mu\text{m}^2$, (b) grano $\approx 3 \mu\text{m}$.

En la figura 5 se puede observar la morfología de los granos predominando caras rectas y ángulos agudos típicos de este tipo de material, así como análisis semi-cuantitativo de la composición química de un área (1) y de un grano (4) donde se evidencia la presencia de Si, C, Al y O, lo cual indica una distribución regular del compuesto cerámico en todo el volumen del producto sintetizado.



Conclusiones

Se corrobora que la elaboración de pastillas presurizadas a partir de los polvos reactivos y la introducción de la energía del arco eléctrico durante la realización de la síntesis permiten alcanzar una temperatura superior a los 2 000 K logrando la obtención simultánea de varios productos y subproductos donde el compuesto cerámico SiC-Al₂O₃ es mayoritario

Del análisis y discusión de los resultados obtenidos se concluye que emplear vidrio sódico-cálcico como fuente de silicio y oxígeno para la síntesis del compuesto cerámico Al₂O₃-SiC mediante proceso SHS-AE, constituye una tecnología alterna para su obtención con alto grado de eficiencia en la transformación del vidrio sódico cálcico con escasa presencia de Na y Ca (por volatilización) en los productos de la reacción, lo que confirma la innecesaria presencia de ambos elementos en la estabilidad de los productos finales.

Agradecimientos

A los compañeros del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).



Bibliografía

1. CHIANG, Y.-M.; D. B. III; W. D. KINGERY. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. 1997. John Wiley & Sons. 544.
2. KINGERY, W. D.; H. K. BOWEN; D. R. UHLMANN. *Introduction to Ceramics*. 2nd Edition ed. 1976: John Wiley & Sons. 1056.
3. MCHARGUE, C. *et al. Synthesis and Properties of Advanced Materials*. 1997: Kluwer Academic.
4. SMITH, W. F.; J. HASHEMI. *Ciencia e ingeniería de materiales*. 3 ed. 2004: McGraw-Hill.
5. CARDONA, B. T.; I. G. DE LA FUENTE; V. R. LUGO. "Obtención y caracterización de carburo y nitruro de silicio a partir de cascarilla de arroz". *Ingenierías*, 2003. VI, No.19: p. 19-21.
6. QUINTANA-PUCHOL, R. *et al. Determination of Metal Coating Thickness on Ceramic Substrates*. 2002. Springer. p. 1375-1377.
7. PALLONE, E. M. J. A. *et al. Al²⁰WC synthesis by High-Energy Reactive Milling*. *Materials Science & Engineering A*, 2007. 464(1): p. 47-51.
8. QUINTANA-PUCHOL, R.; S. BRIBIESCA-VÁZQUEZ; J. REYES-GASGA. *Structural and Chemical Analysis of Micro-sized Particles Found in Aluminous Electrical Porcelains*. 2003, Cambridge Univ Press. P. 247-253.
9. GONZÁLEZ, G. *et al.* "Mechanical Alloying of the FeNi-Ag System". *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. 434: p. 437-441.
10. _____. "Comparative study of NiW, NiMo and MoW prepared by mechanical alloying". *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. 434: p. 525-529.
11. GARCÍA-JACOMINO, J. L., *et al.* "Obtención y caracterización del compuesto cerámico SiC-AL₂O₃ a partir de mineral de cuarcita y carbón vegetal". *Acta Microscopica*, 2009. 18(1): p. 59-66.
12. _____. "Caracterización de la Cerámica Compuesta SiC-Al₂O₃ Obtenida Mediante Proceso EA-SHS". *Acta Microscopica*, 2009. 18(C): p. 243 - 244.