

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO CERÁMICO SiC- Al_2O_3 A PARTIR DE MINERAL DE CUARCITA Y CARBÓN VEGETAL

J. L. García-Jacomino^{a*}, G. González^b, R. Quintana-Puchol^a, R. Villalba^b, A. Monsalve^b

^a Centro de Investigación de Soldadura (CIS), Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Carretera a Camajuaní Km. 5½, Santa Clara, Villa Clara, CP. 54830, Cuba.

^b Laboratorio de Ciencias e Ingeniería de Materiales, Departamento de Ingeniería, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Apdo. 21827, Caracas 1020A, Venezuela

*Autor de correspondencia: jacomino@uclv.edu.cu

Recibido: Octubre 2008 Aprobado: Mayo 2009

Publicado en línea: Mayo 2009

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados experimentales al utilizar mineral de cuarcita y carbón vegetal como fuente de materias primas para la obtención del compuesto cerámico SiC- Al_2O_3 mediante la Síntesis por Combustión Auto-Sostenida de Alta Temperatura asistida con la energía de arco eléctrico (EA-SHS). Se utilizó horno de arco eléctrico con atmósfera inerte para la reducción de la cuarcita (SiO_2) 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 2000 °C formándose el compuesto cerámico SiC- Al_2O_3 . Las muestras obtenidas se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido y microanálisis por dispersión de energías de rayos X (MEB-EDX) confirmando la obtención simultánea de β -SiC y α - Al_2O_3 .

Palabras claves: SiC- Al_2O_3 , proceso aluminotérmico, compuesto cerámico, MEB.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE CERAMIC COMPOSITE SiC- Al_2O_3 FROM QUARTZ MINERAL AND VEGETABLE CARBON

ABSTRACT

In the present work shows the results of a study on synthesis process of a ceramic composite SiC- Al_2O_3 , using quartz and vegetable carbon as raw materials, by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) process combined with an electric arc (EA-SHS) as additional energy source has been carried out. An electric arc oven was used under inert atmosphere, to reduce the quartz (SiO_2) with aluminum. The combination of the energy from the exothermic reaction of the aluminum with the electric arc allowed the threshold of the energy of activation to be overcome and created the thermodynamic conditions ($\Delta G < 0$) that satisfy the technological criteria in terms of energy consumption, performance and environmental impact. On the basis of the stoichiometric relations of the raw materials involved, the synthesis was performed above 2000 °C, forming the ceramic composite SiC- Al_2O_3 . The samples obtained were analyzed by X-Ray diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis conducted by means of SEM (SEM-EDX) confirming the simultaneous production of β -SiC and α - Al_2O_3 .

Keywords: SiC- Al_2O_3 , aluminothermic process, ceramic compound, SEM.

INTRODUCCIÓN

En la última década la obtención por diferentes procesos del compuesto cerámico SiC- Al_2O_3 ha sido reportada en varios trabajos científicos [1-7]. La utilización de la Síntesis por Combustión Auto-Sostenida de Alta Temperatura, conocida por SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis), es un proceso [8] que consiste

básicamente en comenzar la reacción a partir de una fuente de energía externa. Una vez iniciada la reacción el calor exotérmico ayuda a que se propague a través de los reactantes por todo el volumen y haga energéticamente auto-sostenido el proceso [9].

Las características del proceso durante la reacción de los reactantes son la auto-generación de un alta temperatura

(800 to 3500 °C), una propagación rápida del frente de combustión (0.1 hasta 10cm/s), altas velocidades de calentamiento (por encima de 10^6 °C /s), y un gradiente térmico por encima de 10^7 °C /cm en el frente de combustión [10]. Los valores de temperatura, velocidad de la combustión, etc. están en función directa de las materias primas utilizadas y de los parámetros del proceso.

Las reacciones principales involucradas en la reducción del SiO₂ en el sistema SiO₂/Al/C se muestran a continuación agrupadas en dos vías:

I. Aluminotérmica:



II. Carbotérmica:



I. En ausencia de oxígeno libre, la reducción del SiO₂ se realiza por la reacción metalotérmica del aluminio acorde con la ecuación (1) y este calor generado por la oxidación propicia la formación del SiC acorde con la ecuación (2).

II. En presencia de suficiente oxígeno libre el aluminio se oxida acorde con la ecuación (3) y el calor generado por la reacción exotérmica propicia la formación del SiC según la ecuación (4).

En la figura 1 se puede observar el desarrollo de la energía libre de Gibbs para valorar la ocurrencia de las reacciones (1), (2) y (4).

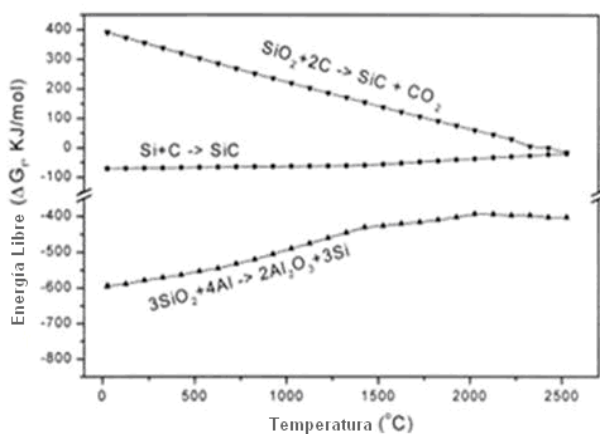


Fig. 1. Desarrollo de la Energía Libre de Gibbs [11]

Las condiciones termodinámicas para que ocurran reacciones a temperatura ambiente son probables, ya que $\Delta G < 0$ en las ecuaciones (1) y (2), pero la velocidad de la reacción, provocaría que la eficiencia del proceso fuera baja.

Se observa que a los 660 °C (temperatura donde se funde el Al), la probabilidad de que ocurra la reacción de reducción del SiO₂, según la ecuación (1), es mucho mayor que la ecuación (4) ya que $\Delta G_{(1)} \approx -550$ kJ/mol \ll $\Delta G_{(4)} \approx 300$ kJ/mol y la ocurrencia de la ecuación (2) presenta un $\Delta G_{(2)} \approx -50$ kJ/mol.

A medida que se incrementa la temperatura aumenta las velocidades de las reacciones, $\Delta G_{(1)}$ se hace menos negativo y $\Delta G_{(4)}$ disminuye, pero se mantiene siempre mayor la probabilidad de la reducción exotérmica del SiO₂ según la ecuación (1) ($\Delta G_{(1)} < \Delta G_{(4)}$) quedando formado el óxido de aluminio y el Si. La energía de la reacción de reducción facilita que el Si reaccione con el C para formar el SiC según la ecuación (2) con un $\Delta G_{(2)} < \Delta G_{(4)}$.

La explicación anterior muestra una aproximación de la ocurrencia simultánea de las reacciones involucradas en el sistema ternario SiO₂/Al/C y proporciona criterios termodinámicos sobre la síntesis del compuesto cerámico SiC-Al₂O₃.

El objetivo de este trabajo se enmarca en obtener el compuesto cerámico SiC-Al₂O₃ mediante el proceso SHS asistido por arco eléctrico (EA-SHS) a partir de fuentes naturales de materias primas como lo son el mineral de cuarcita y el carbón vegetal.

MATERIALES Y METODOS

Las materias primas utilizadas fueron: cuarcita (99.0 % de contenido de SiO₂, 6~10 μm), aluminio en polvo (99.0 % de pureza, <1 μm), y carbón vegetal (99.9 % de contenido de carbono reactivo, <2 μm).

El carbón utilizado (de origen vegetal) 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 $\pm 0,05\text{mg}$ y se mezclaron en túbula modelo WAB T2A durante 3 horas para lograr una mezcla homogénea.

Los resultados del balance de masa en base a la estequiometría de la reacción se exponen en la tabla 1. 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 4.83 Mohs y en el compuesto obtenido de 9,19 Mohs.

Tabla 1. Balance de masa

n (g/mol)	3(60)		4(27)		3(12)		3(40)		2(102)	Relación Molar	
Relaciones estequiométricas	3 SiO₂	+	4 Al	+	3 C	→	3 SiC	+	2 Al₂O₃	3:4:3	3:2
Masa (g)	100		60		20		66,67		113.3		
Porcentaje	55.56%		33.33%		11.11%		37,04 %		62.96%		
										Reactantes	Productos
Densidades (g/cm³)	2.65		2.70		2.22		3.2		4.00	2.62	3.70
Dureza Mohs	7		2.5		1		9.5		9.0	4.83	9.19

n: factor estequiométrico

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.

Los polvos una vez pesados son compactados en forma de comprimidos con diámetro 12 mm y altura 2,5 mm, mediante un molde de acero en una prensa hidráulica a 50 T, lo que permite obtener una densidad entre 1,9 y 2,0 g/cm³. Esto posibilita una mezcla intragranular adecuada y favorece que la reacción se propague eficientemente en todo el volumen, aumentando el rendimiento y la calidad de los productos obtenidos.

El comprimido es colocado en crisol de grafito dentro del reactor por arco eléctrico como muestra la figura 2 y se comienza a suministrar gas inerte (argón) al interior del horno evacuando de esta forma el contenido de aire que se encuentra.

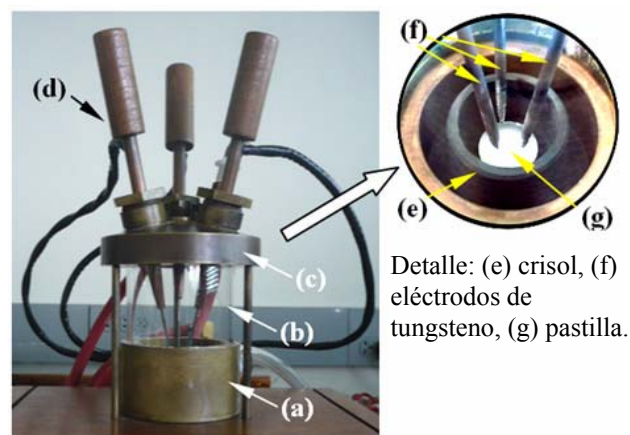


Fig. 2. Reactor: (a) base ánodo [+], (b) cristal de observación, (c) tapa, (d) guías cátodo [-].

Se enciende la fuente de poder suministrando inicialmente una corriente de 90 A y una tensión de 36 V, se establece el arco eléctrico entre los electrodos de tungsteno-crisol-pastilla y se aumenta lentamente la corriente hasta 200 A.

La micrografía electrónica de barrido (MEB) fue realizada en el equipo Phillips XL30 dotado con EDX-DX4.

La granulometría fue medida en el equipo Fisher modelo Sub-Sieve-Sizer mediante la norma ASTM B330 y los valores obtenidos se comprobaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

En el caso de la figura 3 (b), se observa un aglomerado de cuarcita formado por varias partículas de diferentes tamaños.

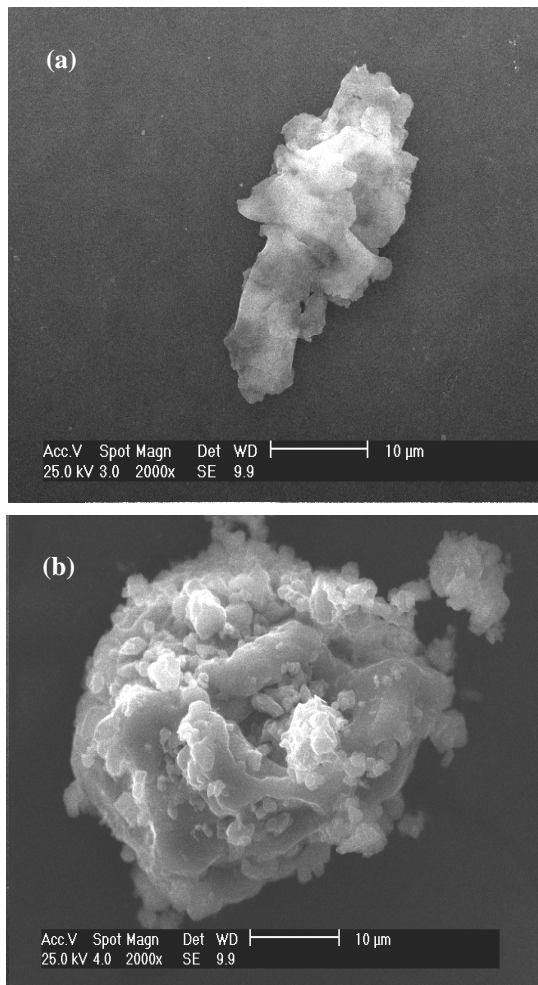


Fig. 3. Micrografía de electrones secundarios de las partículas de (a) aluminio y (b) cuarcita.

El análisis de calorimetría diferencial de barrido y termo gravimétrico (DSC-TGA) se realizó en el equipo TA-Instruments modelo Q600, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de argón (99,0% de pureza).

El análisis de difracción de rayos X (DRX), se cometió con el fin de identificar las diferentes fases cristalinas

presentes. La técnica se practicó en un equipo difracción de rayos X Siemens D5000, que operó a 35 KV y 25 mA con tubo de cobre: $\lambda(K\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Fig. 4 muestra una foto de la síntesis del compuesto cerámico SiC-Al₂O₃ mediante el proceso EA-SHS tomada a través de un cristal oscuro.



Fig. 4. Imagen tomada del proceso EA-SHS durante la síntesis del compuesto SiC-Al₂O₃

Se puede apreciar la concentración de la energía del arco eléctrico en el centro del crisol y la intensidad de la reacción con el consecuente calentamiento de los electrodos de tungsteno y el crisol de grafito. Mediante el pirómetro óptico Optex VF-3000 se midió la temperatura alcanzando un valor máximo de 2300 °C.

La secuencia de eventos que ocurren durante la reacción del sistema SiO₂-Al-C, se muestran esquemáticamente en la figura 5.

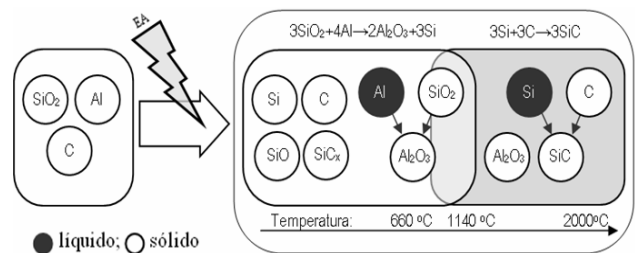


Fig. 5. Diagrama esquemático: EA=energía del arco eléctrico.

Las condiciones experimentales del presente estudio no permiten la presencia de oxígeno libre al estar protegidos con atmósfera de argón, por lo que la reducción del SiO_2 va a ocurrir mayoritariamente por vía aluminotérmica según la ecuación (1).

La energía del arco eléctrico (EA) se aplica durante toda la síntesis, iniciando un rápido precalentamiento y funcionando a la vez como iniciador de la reacción (SHS), cuando la temperatura de los reactantes alcanza alrededor de los $660\text{ }^\circ\text{C}$, el aluminio se funde, comenzando a llenar los poros y a cubrir la superficie de los granos de SiO_2 , se inicia la reducción del SiO_2 formándose preferentemente el Al_2O_3 (Al_2O) según la ecuación (1) y otros productos de la reducción (SiO , Si , y SiC_x , $x < 1$, la cantidad es poca a 600°C). Esta reacción de reducción es exotérmica, lo cual unido a la energía aportada por el arco eléctrico, aumenta bruscamente la temperatura, el silicio se funde y reacciona con el carbono para formar el SiC según la ecuación (2).

Se observa que existe una zona donde se solapan las reacciones principales involucradas, 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 (EA), que se suma a la energía producida por la reacción provocando el efecto de romper las barreras energéticas impuesta por las características intrínsecas de los reactantes en un corto lapso de tiempo. Este choque energético aumenta además, la solubilidad de los productos iniciales de la reducción presentes en la superficie de los granos con la fase líquida.

Establecer criterios cuantitativos sobre este solapamiento constituye una interrogante compleja, no sólo por la velocidad y “violencia” de la reacción, sino por la sinergia presente durante todo el tiempo entre los reactantes.

Cuando la temperatura supera los $2000\text{ }^\circ\text{C}$ aumenta el ΔG de las ecuaciones (1) y (2), — la concurrencia de reacciones colaterales o paralelas no se descartan — y a

pesar de que se mantiene en valores negativos que presupone una disminución de la probabilidad de la ocurrencia de la reacción (1), pero en este caso a tan alta temperatura y con la energía introducida por el arco eléctrico no implica tal efecto, pues las condiciones cinéticas y termodinámicas presentes propician la reacción en un breve lapso de tiempo, aumentando la eficiencia y eficacia del proceso.

El análisis de DSC-TGA realizado a los reactantes, mostrado en la figura 7, constituye el reflejo de los fenómenos térmicos de la ocurrencia de la reacción corroborando la anterior explicación.

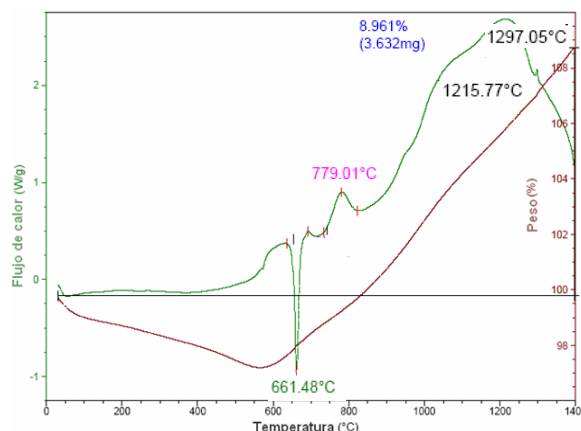


Fig. 6. DSC-TGA de la mezcla $\text{SiO}_2\text{-Al-C}$.

La figura 6 muestra un pico endotérmico a $661.48\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a la fusión del aluminio. Luego aparece un pico exotérmico a $779.01\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la reacción del aluminio con la película de óxido aluminio superficial presente en sus granos y concurre con el comienzo de la reducción del SiO_2 después continúan otros efectos exotérmicos superpuestos a mayores temperaturas, manifestándose como un gran efecto exotérmico extendido en un amplio rango de temperaturas ($800 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$), lo cual está relacionado directamente con la formación de las diferentes etapas de los otros compuestos.

Se observa en el TGA una disminución de peso en la primera etapa hasta aproximadamente los $600\text{ }^\circ\text{C}$ debido al agua unida de diferentes formas a los componentes del comprimido; a los $620\text{ }^\circ\text{C}$ empieza a superar el peso

inicial lo cual esta relacionado con la reacción de agentes externos transportados por el argón (posible O_2) y eventualmente oxígeno ocluido en los intersticios intragranulares y con el vapor de agua.

La figura 7 muestra una imagen de MEB, tomada en el modo de electrones retrodispersados (BSE), en el comprimido una vez reaccionado.

Se pueden identificar dos zonas: la zona (a) se observa una combinación de la formación de granos finos y gruesos, ambos en forma esferoidal; la zona (b) se observa una fusión más completa de todos los elementos dando lugar a una estructura *cuasi* vítrea compacta.

Estas zonas en el comprimido son originadas por el desigual comportamiento de solidificación en función de la composición química.

La difracción de rayos X practicada al comprimido se puede observar en la figura 8 donde se muestran los productos de la reacción obtenidos después de un tiempo de síntesis de 10 minutos.

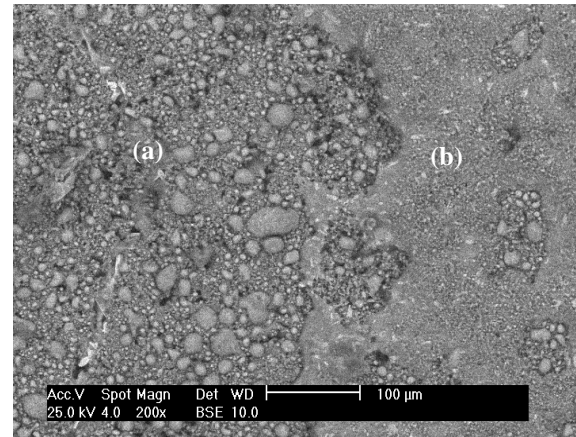


Fig. 7. Micrografía del comprimido después de la síntesis.

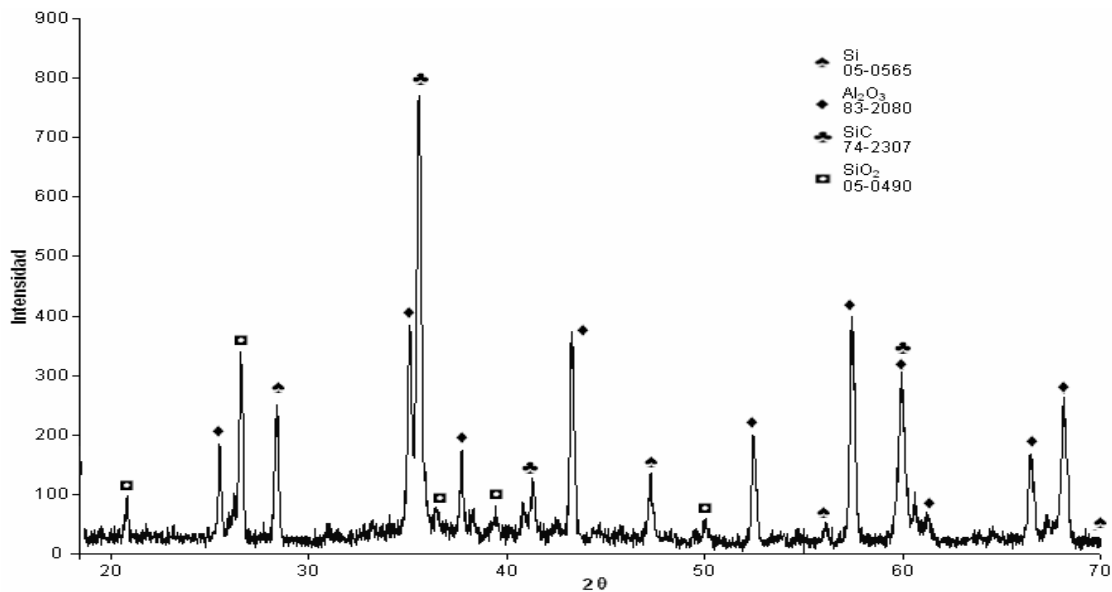


Fig. 8. DRX del producto final de la reacción del sistema SiO_2 -Al-C.

La presencia del α - Al_2O_3 y del β -SiC muestran la efectividad del método y el equipamiento utilizado, aunque se identifica al Si y el SiO_2 , lo que indica que se debe estudiar el tiempo en el cual se mantiene el arco eléctrico accionando sobre los reactantes-productos y de

esta forma asegurar una reacción más completa de los reactantes.

Un análisis más detallado de los granos presentes en la zona (a) de la Fig. 5, analizados por EDX se muestra en las figura 9 (a) y (b).

Se observa en ambas figuras que independientemente del tamaño de del grano formado va a estar presente Si, C, Al

y O, lo cual indica una distribución regular del compuesto cerámico en todo el volumen del comprimido.

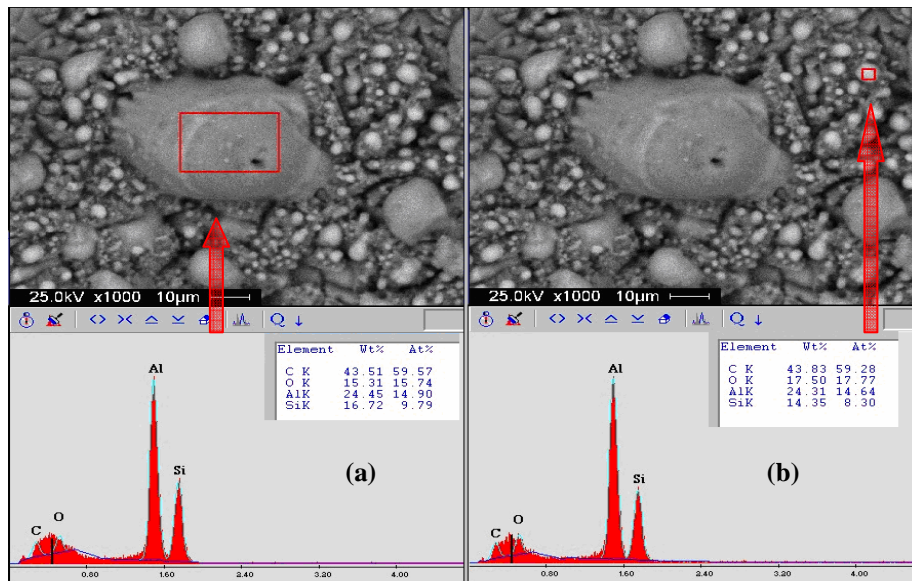


Fig. 9. EDX producto final de la reacción del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al-C}$:
(a) grano $\approx 40\mu\text{m}$, (b) grano $\approx 3\mu\text{m}$.

CONCLUSIONES

Del análisis y discusión de los resultados obtenidos se concluye que la elaboración de comprimidos a partir de los polvos reactantes y los parámetros del proceso durante la realización de la síntesis permiten alcanzar una temperatura superior a los $2000\text{ }^\circ\text{C}$ logrando la obtención simultánea de varios productos y subproductos donde el compuesto cerámico $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ es mayoritario.

Se ha logrado obtener con relaciones estrictamente estequiométricas de los reactantes (sin exceso de C) que la fase SiC sea una de las principales $\text{SiC/Al}_2\text{O}_3 > 1$. Esto contrasta con las conclusiones del trabajo de Lee [2].

El proceso propuesto de Síntesis por Combustión Auto-Sostenida de Alta Temperatura asistida con la energía de arco eléctrico (EA-SHS) para la obtención de cerámicas compuestas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ de alto grado de pureza y una eficiencia superior al 50% a un bajo impacto ambiental muestra resultados alentadores.

AGRADECIMIENTOS

A los compañeros del Departamento de Ingeniería del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas

(IVIC) por sus importantes aportes en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Amroune A., Dubois J., Deloume J.P., Durand B., Halimi R., Fantozzi G., (2000) "Formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ powder from andalusite and carbon". *Materials Science and Engineering A*, 290(1-2): p. 11-15.
- [2] J. H. Lee, C. Y. An, C. W. Won, S. S. Cho, B. S. Chun, (2000) "Characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ composite powder prepared by the self-propagating high-temperature synthesis process and its sintering behavior". *Materials Research Bulletin*, 35: p. 945-954.
- [3] R. H. G. A. Kiminami, M. R. Morelli, D. C. Folz and D. E. Clark, (2001) "Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SiC}$ Powders Using Microwave-Induced Combustion Reaction". *Materials Transactions*, 42(8): p. 1661-1666.
- [4] Han, B. and N. Li, (2005) "Preparation of $\beta\text{-SiC/Al}_2\text{O}_3$ composite from kaolinite gangue by carbothermal reduction". *Ceramics International*, 31(2): p. 227-231.

- [5] N. Altinkok, A. Demir, I. Ozsert, F. Findik, (2007) "Compressive Behavior of Al_2O_3 -SiC Ceramic Composite Foams Fabricated by Decomposition of Aluminum Sulfate Aqueous Solution". *Journal of Composite Materials*, 41(11): p. 1361-1373.
- [6] Cihangir, D., H. Göçmez., and H. Yılmaz., (2007) "Dispersion of mechanochemically activated SiC and Al_2O_3 powders". *Materials Science and Engineering*.
- [7] Pushkarev, O.I., (2002) "Production of Abrasive Materials in the SiC- Al_2O_3 System". *Refractories and Industrial Ceramics*, 43(11-12): p. 8-10.
- [8] Merzhanov, A.G., (1997) Reviews - "Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid - flame combustion". *Russian Chemical Bulletin*, 46(1): p. 1-27.
- [9] D. Bandyopadhyay, L. C. Pathak, I. Mukherjee, S. K. Das, R. G. Ganguly and P. Ramachandrarao, (1997) "Fabrication of Al_2O_3 -SiC_w in situ composite through a new combustion technique", *Materials Research Bulletin*, 32(1) p. 75-82.
- [10] J.H. Lee, S.K. Ko, and C.W. Won, (2001) "Sintering behavior of Al_2O_3 -TiC composite powder prepared by SHS process". *Materials Research Bulletin*, 36: p. 989-996.
- [11] I. Barin, (1989) "Thermochemical Data of Pure Substances", Weinheim, Editors, New York, VCH.