Síntesis de whiskers de SiC asistida por microondas

F. J. GARZA-MÉNDEZ*, A. J. VANEGAS¹, B. A. VÁZQUEZ¹, J. GARZA-PAZ²

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L. C.P. 66450 Mex.

²Engineering Mining Truck Division, Bucyrus Mining Equipment Inc., 1100 Milwaukee Ave. South Milwaukee, Wisconsin 53172 USA.

Se desarrolló un nuevo proceso para la síntesis de whiskers de SiC asistida por microondas, basada en la mezcla de xerogeles de sílice y grafito en polvo. Como fuente de energía se emplearon microondas de 2.45 GHz y 1.5 kW de potencia. La sílice mesoporosa se sintetizó vía sol-gel, los precursores usados para esta síntesis fueron TEOS/H₂O y etanol. A través del análisis BET se determinó el valor de tamaño de poro promedio (3.0 nm) y el área superficial (1090 m²/g). Mediante difracción de rayos-x método de polvos se demostró que la sílice sintetizada es amorfa y que los polvos obtenidos en el microondas corresponden a β -SiC. Para determinar la morfología de los whiskers de SiC se analizó por MEB en el modo de electrones secundarios. El efecto de las microondas en la síntesis de whiskers de SiC se discute en el presente trabajo.

Palabras clave: whiskers, microondas, sol gel.

Synthesis of whiskers of SiC microwaveassisted

We developed a new process for the synthesis of SiC whiskers assisted by microwaves; this is based on the mixture of silica xerogels and graphite powder. As energy source were used microwaves of 2.45 GHz and 1.0 kW of power RMS. On the other hand, mesoporous silica was synthesized via sol-gel, the precursors used were TEOS/H₂O and ethanol. Through analysis of the BET is determined the value of average pore size (3.0 nm) and the surface area (1090 m²/g). By mean of X-Ray diffraction it was demonstrated that the silica obtained is an amorphous solid and, the powders obtained in the microwave synthesis are β -SiC. Synthesized SiC powders were observed using a SEM in secondary electron mode, it was observed that this powders consists of SiC whiskers. The effect of microwaves on the synthesis of whiskers of SiC is discussed in the present work.

Keywords: whiskers, microwave, sol gel.

1. INTRODUCCIÓN

El carburo de silicio (SiC) es conocido comúnmente como carborundo y como moissanita¹ debido al químico que lo sintetizó por primera vez.

El SiC [1] tiene mejores propiedades que otros compuestos, lo que hace que sea un excelente material de refuerzo en compósitos de matriz metálica cuando este se agrega en forma de fibras [2-8]. La primera vez que se produjo fue en el año 1893, cuando fue patentado por Edward Archeson Goodrich [9,10]. Su principal aplicación era la de material abrasivo. En el siglo XX se empezó el uso en la electroluminiscencia, como semiconductor empleado en el primer diodo emisor de luz (LED) [11]. El premio Nobel de química 2010 fue entregado a los rusos Andréy Konstantinovich Gueim y Konstantine Sergueievich Novoselov quienes partieron del SiC para descubrir el grafeno, forma alotrópica del carbono [12].

Una de las características de los sólidos, en especial de los más frágiles, es que sus fibras son más resistentes que el material a escala mesoscópica. La fenomenología radica en la

mecánica de fractura linealmente elástica, de acuerdo a ésta, en la superficie de los materiales existen defectos o fallas que actúan como concentradores de esfuerzos; cuando se llega a un esfuerzo crítico, estas fallas crecen causando la ruptura del material [13,14]. Al disminuir el tamaño de partícula, especialmente el de las fibras, la probabilidad de tener fallas superficiales es menor, esto es, la cantidad de defectos superficiales decrece al disminuir el volumen de la partícula. La diferencia entre la resistencia a escala mesoscópica y macroscópica es significativa: 1000 veces mayor; es decir, mientras los whiskers poseen una resistencia del orden de GPa, su contraparte mesoscópica posee una resistencia del orden de MPa [14].

A pesar de su alta resistencia mecánica, los whiskers no se utilizan mucho como material de refuerzo por su toxicidad y por su alto costo de fabricación, esto se debe a que su obtención requiere de una inversión considerable de energía. Los principales materiales para la fabricación de whiskers de SiC son grafito y óxido de silicio.

* Autor principal: fgarzamendez@gmail.com, tel. (81)8329-4000 ext. 6254, fax: 8376-2929.

¹Henri Moissan, químico francés, premio Nobel de química.

La síntesis de whiskers de SiC requiere de una serie de condiciones, principalmente influenciadas por la molienda, ya que necesita un mezclado homogéneo y de una estrecha distribución de tamaño de partícula [15]. Además, una atmósfera inerte puesto que, el carbono reacciona preferentemente más con el aire que con el SiO_2 . Li et al [16], reportan mezclas de partículas carbonáceas obtenidas a partir de la mezcla del carbono en los geles durante la síntesis del SiC lo cual facilita la producción de este, Li et al [16] emplearon aerogeles, es decir, emplearon un secado supercrítico.

La síntesis del SiC se lleva a cabo en estado sólido y es heterogénea, en el caso específico de los whiskers se emplean dos técnicas para su síntesis: la pirolisis y la deposición de vapor [17,18].

Por otro lado, el área de contacto efectiva entre los reactivos afecta la rapidez de la reducción carbotérmica y por lo tanto las propiedades de los productos resultantes.

En el presente trabajo se muestra la síntesis de whiskers de SiC por medio de una combinación de reducción carbotérmica y microondas. El primer paso consiste en la preparación de un xerogel cuya estructura es mesoporosa y su posterior mezcla con carbono. Ya que el carbono es el absorbedor de las microondas, su distribución en la mezcla de los polvos asegura un calentamiento homogéneo y por lo tanto una rápida síntesis del SiC. La síntesis se llevó a cabo en un sistema abierto y la temperatura promedio de todas las reacciones fue de aproximadamente 1149 °C. Mediante DRX método de polvos se caracterizó mineralógicamente tanto el xerogel como el SiC. Mediante BET se caracterizó el xerogel y mediante MEB se analizó la morfología del SiC.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Como fuente de carbono (C) para la síntesis del SiC se utilizó grafito en polvo de la compañía Aldrich de alta pureza (99.99 %), con un tamaño de partícula <45 μm , según especificaciones del proveedor, la determinación mineralógica se llevó a cabo por difracción de rayos x (DRX) método de polvos. La sílice o SiO_2 amorfo utilizado fue sintetizado a través del método sol gel y la síntesis de los whiskers por método microondas, ambos métodos se describen a continuación.

2.1 Preparación del xerogel de sílice

En la presente investigación la preparación del xerogel de sílice se llevó a cabo por el método de reacción conocido como sol gel, para lo cual se utilizó como precursor de la sílice (SiO_2) el tetraetilortosilicato ($\text{TEOS-Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ -). Se empleó agua y alcohol etílico para complementar las reacciones, la hidrólisis se describe en la siguiente reacción:

Se generaron grupos SiOH (silanoles) como producto intermedio de la reacción. Estos grupos dan lugar a un proceso de condensación que puede ocurrir entre un SiOH o un grupo etoxy $-\text{OC}_2\text{H}_5-$, lo que forma un puente de hidrógeno o un grupo xilosanode la forma Si-O-Si. Al formarse suficientes enlaces Si-O-Si en una región, éstos se comportan como partículas coloidales y al condensarse forman una red tridimensional que da como resultado un material viscoso.

La relación molar etanol a TEOS es de 4:1 y la razón molar de agua a TEOS esta entre 10 a 12 de la solución se preparó mezclando TEOS y etanol para posteriormente añadir a la mezcla agua a una razón de 0.1 ml/min manteniendo la agitación. Al finalizar, la mezcla se ajustó el pH a 3 con ácido nítrico y la mezcla se mantuvo en agitación por 12 h más a 60 °C; posteriormente se procedió al secado del gel a 90 °C por 48 h.

2.2. Síntesis de los whiskers de SiC

Para sintetizar el SiC se procedió a moler el xerogel con el grafito en mortero de ágata usando acetona como medio para asegurar la homogeneización. La reacción considerada en la síntesis es la siguiente:

El CO se transforma inmediatamente en CO_2 al reaccionar con el aire, ya que el sistema es abierto.

Se hicieron tres experimentos de diferentes composiciones con relaciones molares grafito-sílice de 2:1, 3:1 y 4:1, estas relaciones no sólo aseguran las pérdidas del C por la reacción con la atmósfera, sino que permiten una buena absorción de microondas.

En todos los casos la masa de SiO_2 fue de 0.5 g, mientras que las masas de C fueron de 0.2995, 0.4494 g y 0.8492 g en relación a las relaciones molares correspondientes.

La molienda se hizo usando acetona para asegurar la homogeneización y mezclado de los polvos por espacio de 30 min, luego se dejó secar por 24 h en campana para ser sometida a síntesis en horno de microondas.

Después de secado el material se tomaron 0.5 g de la mezcla y se depositaron en un crisol de porcelana de 30 ml, para ser sometido a síntesis en horno de microondas con características LG® modelo MS2047GR, con potencia PMPO de 1650 W y de salida una potencia de 1000 W RMS. El crisol se colocó allado opuesto del magnetrón del horno de microondas, ya que pruebas preliminares mostraron que es el mejor lugar donde se absorben las microondas.

La síntesis se llevó a cabo a la máxima potencia de salida. Para medir la temperatura de la reacción se usó un pirómetro óptico Omega Engineering®, modelo OS3708, colocado a 72 cm del microondas y apoyado en un trípode.

Dado que se trabajó con un microondas cuyo escudo (puerta) interactúa con la luz del pirómetro y la radiación generada por la reacción, fue necesario medir el error asociado a este escudo (lente). La temperatura máxima alcanzada en todas las reacciones fue de 1149 °C. La síntesis del SiC se llevó también a cabo en un horno convencional Thomas Scientific modelo 5300A20. Se trabajó con una relación molar C-SiO₂ de 10:1 a 1300 °C durante 12 h. En este experimento no se formaron whiskers y la temperatura fue más elevada, experimento basado en el trabajo reportado por Yang en el 2011 [19] a diferencia de este investigador en este trabajo no se utilizó atmósfera inerte.

2.3 Caracterización

La caracterizaron tanto de los reactivos para la síntesis como del producto de la reacción (SiC) se realizó por difracción de rayos-x (DRX) método de polvos, esto con la finalidad de confirmar que la sílice es amorfa. Se llevó a cabo en un rango

2θ de 5° a 90° , con paso de 0.05° , radiación monocromática $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de Ni. Se usó un difractómetro Bruckers modelo Advance + Davinci D8.

Se determinó el área superficial y el tamaño de poro del xerogel, mediante de la técnica BET conciclo de adsorción-desorción de nitrógeno a 200°C , este análisis se realizó con la finalidad de determinar que el polvo era mesoporoso. Se utilizó un equipo marca Quantachrome Instruments modelo Autoabsorb-1.

Para analizar la morfología del SiC se usó un MEB empleando la señal de electrones secundarios, el microscopio empleado fue un JEOL modelo JSM6490LV y para generar conducción en el material a analizar (SiC) fue recubierto con oro en un equipo DENTOM VACUUM modelo DESK IV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del área superficial y el tamaño de poro del xerogel obtenido del SiO_2 determinados a través de la isoterma adsorción-desorción resultó ser del tipo IV de

Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción del xerogel de sílice preparado a pH=3.

Figura 2. Distribución del tamaño de poro.

acuerdo a la clasificación Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (figura 1). En este tipo de isoterma la histeresis entre la adsorción y la desorción es casi nula, esto es más evidente sobre todo para una presión parcial entre 0.2 y 0.4. Al no haber bloqueo de poros se asume que existe una red tridimensional de poros interconectados. Mediante un análisis Barret-Joyne-Halenda (BJH) se determinó el tamaño de poro basado en la rama de desorción. En la figura 2 se observa que la distribución del tamaño de poro es bastante estrecha. Se calculó un tamaño de poro promedio de 3 nm y un área superficial promedio de $1090 \text{ m}^2/\text{g}$. Este tamaño de poro corresponde al de un material mesoporoso de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. En cuanto al DRX método de polvos (figura 3), el difractograma indica que el SiO_2 es amorfo puesto que muestra un típico y característico patrón vítreo.

Todos los experimentos para la obtención de los whiskers de SiC fueron monitoreados por DRX método de polvos.

De acuerdo a los datos reportados por el estándar de SiC de la base de datos del DRX, el SiC propuesto presenta una fase hexagonal primitiva con parámetros de red: $a=3.08065$, $b=3.08065$, $c=15.11740$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$.

Figura 3. Difractograma del xerogel de SiO_2 , donde se observa que la sílice es amorfa.

Figura 4. Difractograma del SiC sintetizado con la relación molar C- SiO_2 de 4:1. Las fases identificadas son: A grafito, B silicio, C SiC y D SiO_2 .

Por otro lado, se observa que parte del SiO_2 se redujo en vez de reaccionar con el carbono y asimismo que otra parte de este óxido cristalizó formando la fase tridimita y α -tridimita.

La figura 4 muestra el difractograma obtenido de la síntesis con relación molar C- SiO_2 4:1, esta síntesis alcanzó su temperatura máxima de $\sim 1149^\circ\text{C}$ en 20s y la reacción en aproximadamente 40s. En estas condiciones aparecen zonas con morfología de alto crecimiento de whiskers, analizados por MEB, en la figura 5 se observan los whiskers formados, también se les realizó un análisis de imagen para lo cual se utilizó un analizador de imágenes Digital Micrograph de la marca Gatan, la imagen en formato TIFF a 600 dpi se calibró utilizando los siguientes parámetros: RGB, integer, nivel 4, los resultados se muestran en la tabla I.

Figura 5. SiC sintetizado mediante microondas con una relación molar C- SiO_2 de 4:1, a) vista general a 1000X a 20 kV y b) una vista a detalle a 4000X a 20 kV.

TABLA I. ANÁLISIS DE IMAGEN DE LOS WHISKERS ANALIZADOS DEL SiC DE LA FIGURA 5

Fibra	Longitud (micras)	Diámetro (micras)	Relación l/d
1	4,078	0,161	25,32919255
2	4,117	0,217	18,97235023
3	4,453	0,202	22,04455446
4	4,411	0,202	21,83663366
5	4,311	0,141	30,57446809
6	3,395	0,192	17,68229167
7	4,710	0,179	26,31284916
8	4,118	0,212	19,4245283
9	4,682	0,192	24,38541667
10	5,280	0,143	36,92307692

Los resultados de los whiskers (SiC), de acuerdo a las relaciones molares C- SiO_2 realizadas a través de todos los experimentos, indican que conforme aumentó la cantidad de carbono se redujo el tiempo de reacción y se incrementó la presencia de whiskers. La tabla II recoge estos resultados.

TABLA II. TIEMPO DE REACCIÓN SEGÚN LA RELACIÓN MOLAR C- SiO_2

Relación molar C- SiO_2	Tiempo de reacción (min)	% Rendimiento
2:1	~ 10	50
3:1	~ 5	55
4:1	$< 1\text{min}$	60

Se observa una mezcla de fases, siendo la fase predominante el β -SiC. Esto permite decir que se ha conseguido un aporte científico en esta investigación relacionado a la síntesis de SiC, tomando en cuenta que se usó un xerogel y no un secado supercrítico como se había obtenido anteriormente; además que el sistema es abierto y no cerrado como en otros casos y que el horno de microondas utilizado para la síntesis no se modificó, tan sólo se programó a su máxima potencia RMS. Lo único que se puede agregar a este trabajo es que no se obtuvo después puro, lo que indica que pudo haber faltado tiempo para completar la reacción de todos los reactivos o que había que conseguir un horno de más potencia para aumentar la temperatura de reacción o bien, que los materiales se deberían haber sometido a más tratamientos de molienda para crear más superficie específica y por lo tanto mayor área de contacto.

4. CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis por microondas del SiC y mediante difracción de rayos-X se demostró que la sílice sintetizada mediante sol-gel es amorfa con residuos de los materiales de partida.
- La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en el xerogel de sílica no muestra histéresis significativa, lo que significa que el nitrógeno se adsorbe y desorbe prácticamente de la misma manera, así mismo se determinó que la sílice es una red tridimensional de poros interconectados, por lo cual no hay bloqueo de poros.
- Se obtuvo una morfología similar a las reportadas en menor tiempo, sin atmósfera controlada (O_2) y con menor consumo de energía, lo que se debe probablemente a un efecto del campo electromagnético de las microondas, la morfología de los polvos y las propiedades dieléctricas de los materiales de partida.
- Las reacciones ocurrieron $\sim 1149^\circ\text{C}$, lo que indica que se llevó a cabo a una menor temperatura de la reportada ($\sim 1400^\circ\text{C}$) [19]. De modo que es válido afirmar que esta es la temperatura de reacción para el C y el SiO_2 , pues al aumentar la cantidad de grafito, la sílice de la mezcla se calienta y absorbe microondas más rápidamente, permitiendo la reacción entre los polvos.

Comentario:

Se puede agregar que este trabajo podría ser escalado a nivel industrial, el inconveniente sería la infraestructura del equipo necesario para llevar a cabo el proceso.

5. REFERENCIAS

- Hofmann, M.; Zywiets, A.; Karch, K.; Bechstedt, F. Lattice dynamics of SiC polytypes within the bond-charge model. *Physical Review B: Condensed Matter*, 50(18), 13401-11, (1994).
- Li, Dezhi; Soar, Rupert C. Characterization of Process for Embedding SiC Fibers in Al 6061 O Matrix Through Ultrasonic Consolidation. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 131(2), 021016/1-021016/6, (2009).
- Fu, Yuechun; Shi, Nanlin; Zhang, Dezhi; Yang, Rui. Microstructural changes of Ti-6Al-4V matrix by the incorporation of continuous SiC fibers. *Journal of Materials Science & Technology (Shenyang, China)*, 22(4), 452-454, (2006).
- Bayer, Erwin; Hoeschele, Joerg; Kopperger, Bertram; Steinwandel, Juergen. Process and device for coating silicon carbide fibers with a Ti-based alloy by plasma spraying. U.S. Pat. Appl. Publ., 4 pp, (2003).
- Aksenov, A. A.; Egorushkina, Z. F.; Medvedeva, S. V. Structure of coreless, long silicon carbide fibres and aluminum-SiC composites. *Fibre Chemistry (Translation of Khimicheskie Volokna)*, 33(3), 163-171, (2001).
- Medvedeva, S. V.; Aksenov, A. A.; Egorushkina, Z. E. Study of interaction at interfaces in composites based on Al-Zn and Al-Zn-Mg-Cu system alloys strengthened by long coreless silicon carbide fibers. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*, (3), 69-73, (2000).
- Suchet, Jacques; Bailly, Francis. Chemical bonding in mineral crystals. *Ann. Chim. (Paris)*, 10(11-12), 517-32, (1965).
- Kushwaha, M. S. The bond-bending force model (BBFM) for phonons in β - silicon carbide. *Physica Status Solidi B: Basic Research*, 111(1), 337-40, (1982).
- Cheung R. *Silicon Carbide Microelectromechanical Systems for Harsh Environments*, Imperial College Press, 7-23, (2006).
- Acheson, Edward Goodrich. Method of manufacturing graphite articles. U.S., US 617979, (1899).
- Giammanco, Rosario P. Process of growing silicon carbide p-n junction electroluminescing diodes using a modified traveling solvent method (National Research Corp.) U.S., 2 pp. US 3396059, (1968).
- Novoselov K S, Gueim A K, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306, 666-669, (2004).
- Adda-Bedia, M.; Arias, R.; Ben Amar, M.; Lund, F. Generalized Griffith criterion for dynamic fracture and the stability of crack motion at high velocities. *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 60(2-B), 2366-2376, (1999).
- Hasselman, D. P. H. Griffith criterion and thermal shock resistance of single-phase versus multiphase brittle ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(4), 288-9, (1969).
- Gorodtsov, V. A.; Gotlib, V. A.; Lisovenko, D. S.; Salganik, R. L. Specific features of the strength of carbon whiskers. *Technical Physics Letters*, 32(10), 837-839, (2006).
- Li X K, Liu L, Zhang Y X, ShenSh D, GeSh, Ling L Ch, Synthesis of nanometer silicon carbide whiskers from binary carbonaceous silica aerogels, *Carbon* 39, 159-165, (2001).
- Vyshnyakova, Kateryna; Yushin, Gleb; Pereselenstseva, Ludmila; Gogotsi, Yury. Formation of porous SiC ceramics by pyrolysis of wood impregnated with silica. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 3(6), 485-490, (2006).
- Kim, W.-J.; Kang, S. M.; Park, J. Y.; Ryu, W.-S. Effect of a SiC whisker formation on the densification of Tyranno SA/SiC composites fabricated by the CVI process. *Fusion Engineering and Design*, 81(8-14), 931-936, (2006).
- Z. Yang, Y. Xia, and R. Mokaya, "High Surface Area Silicon Carbide Whiskers and Nanotubes Nanocast Using Mesoporous Silica" *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 3877-3884, September (2011).

Recibido: 20/12/2011

Recibida versión corregida: 18/12/2012

Aceptado: 04/02/2013