

Síntesis de whiskers de SiC asistida por microondas

F. J. Garza-Méndez*, A. J. Vanegas-Colín, M. D. Martínez-Quiroz, D. D. Reyna-Chávez

Universidad 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 México. Tel. (81)8329-4000 ext. 6254, Fax: 8376-2929.

*Correo electrónico: fgarzamendez@gmail.com

Recibido 10 de Noviembre de 2011, Aceptado 30 de Noviembre de 2011

Resumen

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 síntesis se llevó a cabo en un horno de microondas casero sin modificar. Por otra parte, la sílice mesoporosa se sintetizó vía sol-gel, los precursores usados para esta síntesis fueron TEOS/H₂O y etanol. 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 -SiC. La técnica BET en un ciclo de adsorción-desorción de N₂, proporcionó un valor de tamaño de poro de 3.0 nm y un área superficial de 1090 m²/g. Para determinar la morfología de los whiskers de SiC se analizó por MEB en el modo de electrones secundarios. El efecto de las microondas utilizadas se discute en la sección de síntesis en el presente trabajo.

Palabras clave: whiskers, microondas, sol gel.

1. Introducción

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

El SiC [1] tiene mejores propiedades que otros compuestos debido a que posee un 88% de enlace covalente, no funde, sublima a 2730 °C, tiene densidad de 3,2 g/cm³, conductividad térmica del orden de 4 W/cmK (50% mejor que la del hierro), coeficiente de expansión térmica de 10⁻⁶/°C (16 veces menos que el cobre y solo el doble que la del cuarzo), calor específico de 0,69 J/g °C y además posee alta resistencia a la tensión [1], propiedad que lo hace un excelente material de refuerzo en compósitos de matriz metálica cuando este se agrega en forma de fibras [2-6]. Es interesante notar que el SiC no presenta una transformación de fase sólido-líquido a presión atmosférica, por lo que es difícil encontrarlo en forma líquida [7, 8]. El SiC posee una dureza Mohs de 9, superado apenas por el diamante cuyo valor es de 10, y por encima del topacio con valor de 9. Su resistencia a la flexión es de 820 MPa, por encima de la circonia y su módulo de Young es de 345 GPa, solamente superado por la alúmina de 393 GPa. Todo lo anterior indica que el SiC es uno de los cerámicos de mayor aplicación. 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], con una emisión de entre 450 y 500 nm (color azul). También el SiC fue uno de los materiales semiconductores pioneros en el nacimiento de la industria electrónica, fue el material base para transistores tipo Mosfet, diodos tipo Schottky y trístores. 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 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.

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 SiO₂. 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 las vibras o 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.



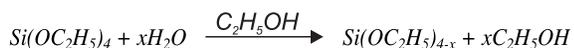
Ya que el carbono es el absorbedor de las microondas, su distribución en la mezcla de los polvos asegura un calentamiento homogéneo y por lo tanto una rápida síntesis del SiC. La síntesis se llevó a cabo en un sistema abierto y la temperatura promedio de todas las reacciones fue de aproximadamente 1149 °C. Mediante difracción de rayos-X, método de polvos, se caracterizó mineralógicamente tanto el xerogel como el SiC. Mediante la técnica BET se caracterizó el xerogel y mediante microscopía electrónica de barrido 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 ó SiO₂ amorfo utilizado fue sintetizado a través del método sol gel y la síntesis de los whiskers por método microondas, ambos métodos que 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 (SiO₂) el tetraetilortosilicato (TEOS –Si(OC₂H₅)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 –OC₂H₅–, lo que forma un puente de hidrógeno o un grupo xilosano de 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 CO₂ al reaccionar con el aire, ya que el sistema es abierto.

Se hicieron tres experimentos de diferentes composiciones con relaciones molares grafito-sílica 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 SiO₂ fue de 0.5 g, mientras que las masas de C fueron de 0.2995, 0.4494 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 24h 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 doméstico con características LG® modelo MS2047GR, con potencia PMPO de 1650 W y de salida una potencia de 1000 W RMS. El crisol se colocó al lado 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 tripié.

Dado que se trabajó con un microondas doméstico 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). Para ello se introdujo un foco de 1000 W con filamento de tungsteno, una vez encendido el foco se midió su temperatura, primero con el horno abierto y posteriormente con el horno cerrado. Se hicieron un total de veinte mediciones, obteniendo un valor promedio de 1894.20 K para la temperatura del filamento con el horno abierto y 1614.21 K con el horno cerrado por lo tanto el error debido al escudo de las microondas es de 280 K. La temperatura en todas las reacciones tomando en cuenta el error antes mencionado fue de 1422.21 K, es decir, 1149 °C, máxima temperatura alcanzada. La síntesis del SiC también se llevó 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. Este experimento se realizó con el fin de observar si el calentamiento convencional también daba como resultado whiskers con la mezcla grafito-xerogel SiO₂. La relación molar 10:1 se usó para compensar que el sistema fuera abierto.

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 de 5° a 90°, con paso de 0.05°, radiación monocromática CuKα (λ= 1.5418 Å) y filtro de Ni. Se usó un difractorómetro Bruckers modelo Advance +Davinci D8.

Se determinó el área superficial y el tamaño de poro del xerogel, mediante de la técnica BET con ciclo 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.

4. Resultados y Discusión

Los resultados del área superficial y el tamaño de poro del xerogel obtenido del SiO₂ determinados a través de la isoterma adsorción-desorción resultó ser del tipo IV de acuerdo a la clasificación Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (figura 1). En este tipo de isoterma la histéresis 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 cerrada. Se calculó un tamaño de poro promedio de 3 nm y un área superficial promedio de 1090 m²/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 SiO₂ es amorfo puesto que muestra un típico y característico patrón vítreo.

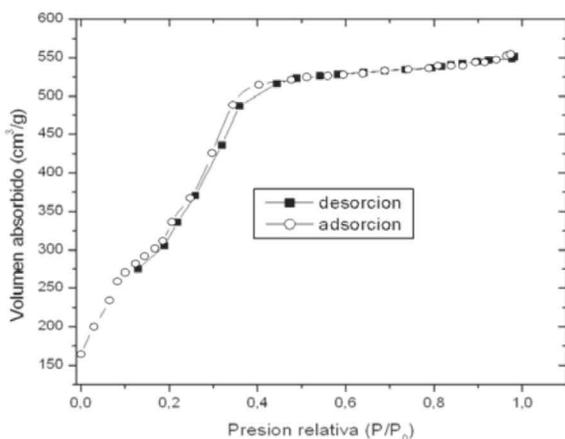


Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción del xerogel de sílice preparado a pH=3.

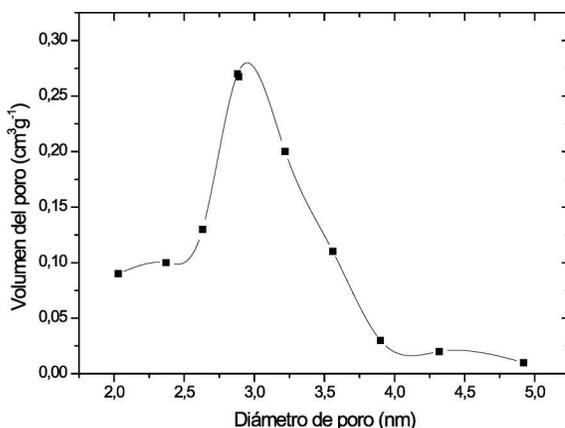


Figura 2. Distribución del tamaño de poro.

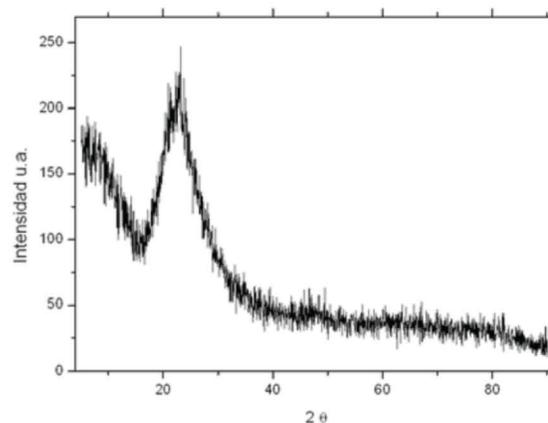


Figura 3. Difractograma de rayos-X del xerogel de SiO₂.

Todos los experimentos para la obtención de los whiskers de SiC fueron monitoreados por DRX método de polvos. Cuando los resultados por DRX indicaron la presencia de SiC fueron posteriormente sometidos a un análisis por MEB para confirmar su morfología (de vibras o whiskers).

Los resultados de los whiskers (SiC), de acuerdo a las relaciones molares C-SiO₂ 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 1 recoge estos resultados.

Tabla 1. Tiempo de reacción según la relación molar C-SiO₂

Relación molar C-SiO ₂	Tiempo de reacción (min)
2:1	~10
3:1	~5
4:1	<1min

La figura 4 muestra el difractograma obtenido de la síntesis con relación molar C-SiO₂ 4:1, esta síntesis alcanzó su temperatura máxima de ~1149 °C en 20 s y la reacción en aproximadamente 40 s. En estas condiciones aparecen zonas con morfología de alto crecimiento de whiskers.

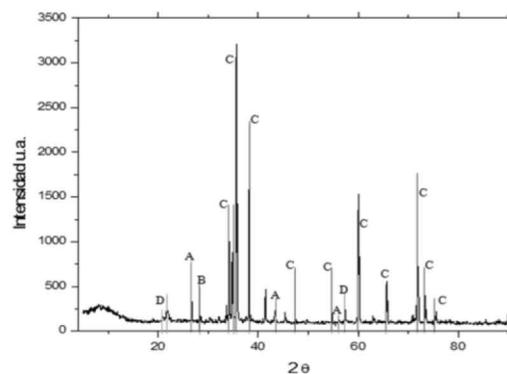


Figura 4. Difractograma del SiC sintetizado con la relación molar C-SiO₂ de 4:1. Las fases identificadas son: A grafito, B silicio, C SiC y D SiO₂.

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, finalmente, 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.

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 $\gamma=120^\circ$.

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-tridimita.

El β -SiC de la muestra analizada por DRX se caracterizó por MEB como se muestra en la figura 5, se puede observar claramente la morfología de los whiskers formados.

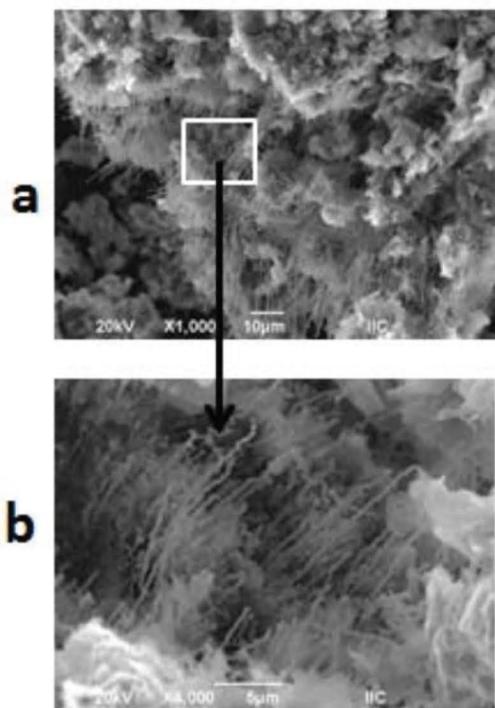


Figura 5. SiC sintetizado mediante microondas con una relación molar C-SiO₂ de 4:1, a) vista general a 1000X y 20 kV y b) vista a detalle a 4000X y 20 kV.

5. Conclusiones

- Mediante difracción de rayos-X se demostró que la sílice sintetizada mediante sol-gel es amorfa.
- Por difracción de rayos-X se logró la síntesis del SiC, 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.

- Se determinó que la sílice es una red tridimensional de poros interconectados, por lo cual no hay bloqueo de poros.
- Se calculó un diámetro promedio de 3.0 nm y un área superficial de 1090 m²/g lo que se refleja en un aumento en la rapidez de reacción con el carbono.
- La obtención de los whiskers se logró en un horno de microondas para una relación molar C:SiO₂ de 4:1.
- El proceso de reducción carbotérmica en horno de microondas solo consumió 0.03 kWh para la producción de SiC, cantidad mínima comparada con la energía necesaria consumida por un horno convencional (24 kWh).
- Se obtuvo una morfología similar a las reportadas en menor tiempo y con menor consumo de energía.
- La obtención de whiskers de SiC en horno de microondas 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.
- Los whiskers obtenidos crecieron a menor temperatura, sin atmósfera controlada (O₂), lo que permitió que el material obtenido tendiera a experimentar cristalización direccionada en presencia de un campo eléctrico.
- Las reacciones ocurrieron ~1149 °C, lo que indica que se presentó el efecto microondas.
- La reacción se llevó a cabo a una menor temperatura de la reportada (~1400 °C).
- La T~1149 °C fue la máxima temperatura alcanzada para todas las mezclas de modo que es válido afirmar que esta es la temperatura de reacción para el C y el SiO₂, 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.
- Una de las mayores conclusiones de este trabajo es el aporte científico que genera debido a todas las características que se mejoraron para la obtención de whiskers de SiC

6. Referencias

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. Aksenov, A. A.; Egorushkina, Z. F.; Medvedeva, S. V. Structure of coreless, long silicon carbide fibres and aluminum-SiC composites. *Fibre Chemistry (Translation of Khimicheskoe Volokna)*, 33(3), 163-171, (2001).
6. 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).
7. Suchet, Jacques; Bailly, Francis. Chemical bonding in mineral crystals. *Ann. Chim. (Paris)*, 10(11-12), 517-32, (1965).
 8. 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).
 9. Cheung R, *Silicon Carbide Microelectromechanical Systems for Harsh Environments*, Imperial College Press, 7-23, (2006).
 10. Acheson, Edward Goodrich. Method of manufacturing graphite articles. U.S., US 617979, (1899).
 11. 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).
 12. Novoselov K S, Gueim A K, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306, , 666-669, (2004).
 13. 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).
 14. 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).
 15. 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).
 16. Li X K, Liu L, Zhang Y X, Shen Sh D, Ge Sh, Ling L Ch, Synthesis of nanometer silicon carbide whiskers from binary carbonaceous silica aerogels, *Carbon* 39, 159-165, (2001).
 17. Vyshnyakova, Kateryna; Yushin, Gleb; Pereselentseva, 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).
 18. 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).