

**SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE CARBURO DE SILICIO UTILIZANDO
MICROSÍLICE COMO PRECURSOR**

**JORGE EDUARDO MORA ESCUDERO
KAROL DANIELLA OLEJUA MANTILLA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA, COLOMBIA**

2017

**SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE CARBURO DE SILICIO UTILIZANDO
MICROSÍLICE COMO PRECURSOR**

JORGE EDUARDO MORA ESCUDERO

KAROL DANIELLA OLEJUA MANTILLA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero metalúrgico**

Director

Ph.D. Milton Manrique Gallardo

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA, COLOMBIA**

2017

DEDICATORIA

A mis padres Jorge Enrique Mora y Olga Lucia Escudero por brindarme su apoyo incondicional en todos los aspectos de mi vida.

A mis tíos Hernán Mora y especialmente Liliam Mora por su apoyo y ayuda constante en mis estudios y crecimiento personal brindándome ejemplo y conocimiento.

A mi Abuelo, padrino Eduardo Mora (Q.E.P.D) y Abuela madrina Gloria Jaimés por ser siempre ejemplo de vida, otorgarme sus conocimientos, valores, experiencias y apoyo, así como sus fuerzas de aliento para nunca desfallecer y dar siempre lo mejor de mí.

JORGE EDUARDO MORA ESCUDERO

DEDICATORIA

A Dios gracias por guiar mis pasos en todo momento, por no desviar mi camino y siempre mantenerme en el sendero de su palabra, por llenarme de sabiduría y serenidad en momentos de adversidades, por permitirme estudiar ingeniería metalúrgica y darme la fortaleza de terminarla.

A mi padre Daniel Olejua y especialmente a mi madre Rosa Mantilla por apoyarme en todos los caminos de mi vida y siempre tener una voz de aliento para no desfallecer, por trabajar duro para que sus hijos sean profesionales y por ser mi respaldo, mi guía, mi voz interior y los amores de mi vida.

A mi hermana Karem Olejua que siempre me dio el ejemplo para seguir sus pasos, por ser mi amiga incondicional, por ayudarme siempre que lo necesité y por sus valiosas enseñanzas.

A mi sobrina Marianita por ser el motivo de mi inspiración y ser mi alegría

A toda mi familia Mantilla por estar siempre pendiente de mi bienestar, por ser tan unida y regalarme innumerables momentos de felicidad, quiero agradecerle a mi tía Luz María Mantilla por ser mi segunda madre, siempre demostrándome su amor y su apoyo en todas las decisiones que he tomado hasta el momento y por ayudarme a mi madre en el momento que más lo necesitó.

De igual forma, a toda la familia UIS, a mis directivos, docentes y compañeros que hicieron parte de mi proceso de formación personal y profesional, a aquellos que invirtieron su tiempo, sus conocimientos y sus mejores deseos en la construcción y realización de este trabajo, como fruto de toda mi carrera universitaria.

KAROL DANIELLA OLEJUA MANTILLA

AGRADACIMIENTOS

A nuestro director el Ph D. Milton Manrique Gallardo, por permitirnos trabajar a su lado, por su acompañamiento, enseñanzas y acertadas indicaciones a lo largo de este proceso.

A el técnico del laboratorio de pirometalurgia el señor Ambrosio Carrillo por brindarnos su colaboración y por estar siempre dispuesto con la mejor actitud para ayudarnos en las etapas fundamentales de este proyecto.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Parque Tecnológico de Guatriguará (PTG), por su ayuda en la caracterización de los polvos por Difracción de rayos X.

Al Laboratorio de Microscopia del Parque Tecnológico de Guatriguará, especialmente a el Mcs Carlos Alberto Chacón por su colaboración en los análisis SEM/EDS de los polvos sintetizados.

A la Universidad Industrial de Santander por brindarnos educación de alta calidad.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES	17
2. OBJETIVOS	19
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
3.1. EQUIPO DE LABORATORIO	20
3.2. EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN.....	21
3.3. MATERIALES.....	21
3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Si- C- O (CSIRO)	24
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTANTES	27
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS	30
5. CONCLUSIONES	36
6. RECOMENDACIONES	37
BIBLIOGRAFÍA	38
REFERENCIAS	39
ANEXOS	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones del horno tubular Lindberg.....	20
Tabla 2. Composición química de la microsílíce.....	21
Tabla 3. Número de pruebas realizadas con su respectiva temperatura y tiempo de exposición.....	23
Tabla 4. Caracterización del coque metalúrgico.....	27
Tabla 5. Resultados obtenidos por fluorescencia de rayos x realizado a la microsílíce.....	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del sistema experimental. (1: Horno Lindberg, 2: medidor de flujo, 3: regulador de presión del gas y 4: Cilindro de Nitrógeno)	20
Figura 2: Diagrama de minimización de energía libre para el sistema Si-C-O.....	25
Figura 3: Microscopia Microsílice 100 000 X.....	28
Figura 4. Difractograma de las fases encontradas en la microsíllice.....	29
Figura 5. Distribución de micrográficas tomadas para cada una de las pruebas a 150x.....	31
Figura 6: Microscopias a 2500X. C) Correspondiente a 1700 K, 60min. D) Correspondiente a 1730 K, 75min.....	32
Figura 7: Microscopias a 40 000 X. A) Correspondiente a 1700 K, 75min. B) Correspondiente a 1730 K, 75min.....	33
Figura 8: Difractogramas del producto de la reducción carbotérmica de las pruebas realizadas a 1700 k con tiempos de exposición de 45,60 y 75 minutos.....	34

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I. Fórmulas utilizadas para la determinación de la caracterización del coque metalúrgico.....	40
ANEXO II. Fluorescencia de rayos X para la muestras de 45 y 60 minutos.....	44
ANEXO III. Diagrama completo curvas de minimización de energía para el sistema Si-C-O.....	46

RESUMEN

TÍTULO: SINTETIZACIÓN DE ESFERAS HUECAS DE CARBURO DE SILICIO UTILIZANDO MICROSÍLICE COMO PRECURSOR. *

AUTORES: MORA ESCUDERO, Jorge Eduardo, OLEJUA MANTILLA, Karol Daniella**

PALABRAS CLAVES: MICROESFERAS, REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA, MICROSÍLICE.

DESCRIPCIÓN: Estudios anteriores revelan que las microesferas de carburo de silicio pueden ser obtenidas por una variedad de procesos a nivel de laboratorio, en su mayoría utilizando plantillas de carbón en forma esférica y utilizando altas temperaturas en presencia de gas atmosferas no oxidantes con presencia de silicio. Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente proyecto de investigación a nivel de pregrado, se propuso sintetizar esferas huecas de SiC utilizando la forma natural esférica de la microsíllice como plantilla en una atmosfera de nitrógeno con presencia de fino de coque, permitiendo la formación de enlaces entre Si-C en la superficie de las esferas de microsíllice dando lugar a una estructura de cascarón sintetizada con variaciones en tiempo y temperatura. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas estructuralmente (SEM), elementalmente (FRX) y cristalográficamente (DRX). Entre los resultados se encontró la temperatura (1700K) y tiempo (60 minutos) apropiado para la formación de las microesferas de SiC utilizando microsíllice como material base. Sin embargo, una gran cantidad de esferas huecas presentan irregularidades en tamaño, forma, cantidad y composición; por lo que se propone un tratamiento de la microsíllice previo a la reducción carbotérmica donde se garantice la uniformidad y poco tamaño en las aglomeraciones esféricas presentes.

*Proyecto de grado en investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Ph.D. Milton Manrique Gallardo.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIZED OF HOLLOW SILICON CARBIDE MICROSPHERES USING MICROSILICE AS PRECURSOR.*

AUTHORS: MORA ESCUDERO, Jorge Eduardo, OLEJUA MANTILLA, Karol Daniella**

KEYWORDS: MICROSPHERES, CARBOTHERMAL REDUCTION, MICROSILICE.

DESCRIPTION: Previous studies reveal that microspheres of silicon carbide can be obtained by a variety of processes at the laboratory level using mostly coal spherical templates reaching high temperatures in presence of non-oxidizing atmospheres in presence silicon gas. Based on what was previously said, it was proposed to synthesize hollow spheres of silicon carbide using the natural spherical form of the microsilice as templates in an atmosphere of nitrogen with presence of coal, allowing the formation of bonds between Si-C on the microsilice spheres surface giving rise to a shell structure synthesized with variations in time and temperature. The samples synthesized were characterized structurally (scanning electron microscope, SEM), elementally (X-ray Fluorescence Spectrometry, FRX) and Crystallographically (X-ray Diffraction, DRX). Among the results the temperature (1700K) and time (60 minutes) were found to be optimum for the formation of hollow microspheres of silicon carbide using microsilice as base material. However, a big number of hollow spheres of SiC show irregularities in size, shape, quantity and composition; a treatment to microsilice prior to the carbothermal reduction is proposed so that uniformity and low size of the spherical agglomerations of microsilice can be guaranteed.

*Degree research project.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Adviser: Ph.D. Milton Manrique Gallardo.

INTRODUCCIÓN

En la industria y en el desarrollo tecnológico contemporáneo existe la necesidad de obtener materiales con mejores propiedades que aquellas presentes en los materiales plásticos, metálicos y cerámicos. Por ejemplo, en la industria del transporte se requieren materiales más livianos, rígidos, resistentes al impacto, resistentes al desgaste y a la corrosión, propiedades difíciles de obtener en un solo componente tradicional. Los materiales compuestos forman una familia muy extensa de componentes, desarrollados para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, densidad, aplicaciones a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad [1,2]. Un material compuesto está formado por dos componentes en sí denominados: la matriz y el elemento reforzante. La matriz puede ser un polímero, un metal, una aleación o un cerámico, el material reforzante generalmente es muy duro y puede estar en forma de partículas, de fibras o tejidos [3]. Los reforzantes más utilizados son los carburos, nitruros, diboruros de metales refractarios, como el titanio, el circonio, etc. Los materiales celulares son también de la familia de los nuevos materiales, como es el caso de los materiales compuestos [4].

Las espumas pertenecen a la familia de los materiales celulares y están conformadas por una matriz de polímero, de metal, aleación o un cerámico, a la cual se le ha inyectado una fase gas. Estos materiales presentan propiedades diferentes a los materiales compuestos, por ejemplo presentan muy baja densidad, comparada con la matriz original, tienen una alta resistencia al impacto lo cual permite su utilización en vehículos y una gran variedad de aplicaciones. Actualmente se ha desarrollado una familia de nuevos materiales, que podrían ser una combinación de material compuesto y material celular, donde la matriz puede ser metálica o cerámica y el reforzante está formado por esferas huecas de carburos, nitruros o diboruros. Estos materiales presentan propiedades

excepcionales como es su resistencia mecánica, dureza y densidad excepcionalmente baja, inclusive inferior a la densidad del agua [5]

La contaminación de los desechos industriales ha traído consecuencias irreversibles en la naturaleza en los últimos años, es por eso que el hombre ha visto la necesidad de minimizar el impacto ambiental generado por la industrialización. En el área metalúrgica las empresas que producen ferrosilicio en hornos eléctricos, generan microsílíce, que es un humo blanco muy tóxico a largo plazo para los seres vivos que estén expuestos a él [6,7]. Estas empresas actualmente disponen de sistemas de filtración modernos que permiten recolectar microsílíce y prevenir la contaminación atmosférica. La microsílíce está conformada por esferas huecas de SiO_2 de tamaño nanométrico, que se forman cuando el SiO(g) entra en contacto con el oxígeno del aire. La microsílíce tiene actualmente múltiples aplicaciones, como, por ejemplo, ayuda mejorar considerablemente la resistencia mecánica del cemento portland [8,9].

El presente trabajo de investigación tiene como objeto utilizar microsílíce como material precursor en la síntesis de esferas huecas nanométricas de carburo de silicio por medio de un proceso de carboreducción térmica. Estas esferas se utilizan actualmente como material reforzante en la fabricación de la espuma sintáctica, la cual es un material compuesto, donde la matriz es un metal liviano como el magnesio o el aluminio. Esta combinación resulta ser un compuesto más resistente que el acero y liviano, siendo un material de innovación y estratégico en la industria aeroespacial, automovilística y naval [10].

1. ANTECEDENTES

Los materiales cerámicos en los últimos años han despertado un gran interés en la industria al presentar una amplia variedad de aplicaciones. Un material cerámico motivo de investigación es el carburo de silicio, el cual por sus excelentes propiedades es utilizado en la fabricación de semiconductores, transistores de alta frecuencia, dispositivos de alto poder y sensores de alta temperatura entre otros. Estudios enfocados en el desarrollo de nuevos materiales compuestos han logrado sintetizar esferas huecas de carburo de silicio utilizando diversos métodos, con el propósito de crear esferas que posean las mismas propiedades del carburo de silicio convencional adicionando baja densidad, morfología definida y tamaño uniforme, con el fin de realizar avances en la mejora de las propiedades mecánicas a diferentes materiales cerámicos y metálicos. [11]

Uno de los métodos utilizados en la creación de microesferas huecas de carburo de silicio utiliza plantillas de carbón con morfología esférica. Un estudio basado en las plantillas de carbón realizó la síntesis de las esferas a una temperatura de 1150°C utilizando una mezcla de sales fundidas de NaCl y NaF, logrando la formación de esferas de carburo de silicio como revestimiento de partículas de carbón, las cuales fueron oxidadas en aire alrededor de 90 minutos a una temperatura de 600°C. Este método permite ajustar el espesor de la capa SiC simplemente realizando variaciones en el tamaño de las partículas de carbón. [12].

En otras investigaciones las plantillas esféricas de carbón más la adición de microsilíce da lugar a la creación de microesferas de carburo de silicio. Éste proceso fue llevado a cabo en un horno de microondas generando una reducción carbotérmica en una atmosfera de argón a una temperatura de 1300°C con un sostenimiento de media hora y una posterior calcinación a 600°C durante 4 horas. Teniendo como resultado unos nanotubos de SiC con longitud desde 5 a 20

micrómetros y diámetro de 50 a 500 nanómetros, los cuales se encuentran enredados entre sí y generan un caparazón uniforme de carburo de silicio. [13].

Basándose en los diferentes métodos de obtención de microesferas de carburo de silicio, el proyecto de investigación que se desarrolla a continuación eligió como plantilla la microsílíce, aprovechando su morfología esférica, la cual es un residuo industrial de hornos productores de ferrosilicio y permite aprovechar sus propiedades ayudando a reducir la contaminación en el ambiente. El método utilizado fue de reducción carbotérmica utilizando nitrógeno como gas reductor y coque metalúrgico como fuente de carbono.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar microesferas huecas de carburo de silicio utilizando microsílíce y coque como precursores empleando el método de reducción carbotérmica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar un estudio termodinámico del sistema Si-O-C utilizando un paquete termodinámico (CSIRO), el cual permite la elaboración de curvas de minimización de energía libre para cada una de las especies presentes en el sistema a estudio.
- Analizar las microesferas de silicio y fino de coque por medio de las técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Determinar las condiciones apropiadas para la síntesis de esferas huecas de carburo de silicio (SiC) en una atmósfera reductora variando temperatura y tiempo de reacción.
- Caracterizar las esferas huecas de carburo de silicio (SiC) sintetizadas en el laboratorio por medio de las técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPO DE LABORATORIO

El equipo observado en la Fig. 1 consiste de un horno tubular marca Lindberg de atmósfera controlable acoplado a un tubo hueco de mullita en su interior con diámetro interno de 2.2 in, el cual se encuentra unido a un medidor de flujo marca Omega el cual proporciona la medida del flujo de gas nitrógeno mantenido a masa molar 0.21 L/min a través del tubo.

Figura 1. Esquema del sistema experimental. (1: Horno Lindberg, 2: medidor de flujo, 3: regulador de presión del gas y 4: Cilindro de Nitrógeno.)

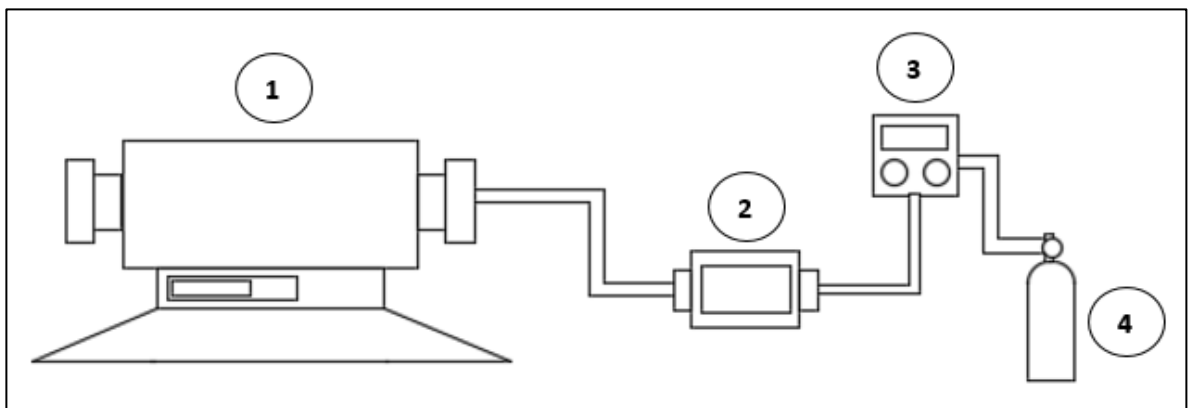


Tabla 1: Especificaciones del horno tubular marca Lindberg

Tipo	59545
Serial	800167
Hertz	50-60
Resistencia	SiC
Voltaje	240 V
Rata de calentamiento	5C°/min

3.2. EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras fueron caracterizadas por Microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de rayos X (DRX) y Fluorescencia de rayos X (FRX).

3.2.1. Microscopia electrónica de barrido. Las micrografías se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650FEG ambiental (ESEM), utilizando el detector LFD de electrones secundarios para modo bajo vacío y el detector EDS APOLO X con resolución de 126.1 eV. Las muestras analizadas morfológicamente fueron fijadas al portamuestras con un recubrimiento de grafito.

3.2.2. Difracción de rayos X. Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro de rayos X de muestras policristalinas marca Bruker modelo D8 con geometría Davinci, el intervalo de medición fue de 3.5 a 70° en 2θ y la radiación utilizada fue de CuKα1.

3.2.3. Fluorescencia de rayos X. Los resultados fueron obtenidos por un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva marca Bruker modelo S8 Tiger.

3.3. MATERIALES

3.3.1 Microsilice. El material utilizado en la elaboración de las muestras fue suministrada por la empresa básica de la Corporación Venezolana de Guayana FESILVEN, la cual se encarga de producir aleaciones de ferro-silicio.

Tabla 2. Composición química de la microsilice.

%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Al ₂ O ₃	%MnO	%Na ₂ O	%K ₂ O
91.1	2.07	0.38	0.31	1.99	0.04	0.16	1.38

La composición química de la microsílíce se indica en la tabla 2 la cual está sustentada por un análisis realizando por la técnica de espectrometría de absorción atómica. La composición química está estrechamente ligada a la composición del material de carga en el horno y a su diseño. [14]

3.3.2 Coque metalúrgico. Debido al gran tamaño del coque metalúrgico almacenado en las instalaciones de la planta de aceros de la Universidad Industrial de Santander fue necesario realizar una conminución con el fin de obtener un tamaño adecuado (polvo fino) permitiendo la mayor interacción de área superficial posible facilitando la reacción con el precursor(microsilíce).

El gas utilizado en la reducción carbotérmica fue nitrógeno con 99,995% en pureza.

3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Las muestras requieren una preparación preliminar antes de realizar el experimento. Los ensayos experimentales se realizaron en el laboratorio de pirometalúrgia de planta de aceros perteneciente a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander.

El procedimiento se inicia con la mezcla de la microsílíce y el coque en un mortero utilizando una relación molar 1:3 respectivamente (para cada una de las pruebas), la mezcla entre ellos fue necesaria para garantizar una reacción heterogénea sin dar lugar a una posible sinterización del coque expuesto a temperaturas superiores a los 1400°C.

La mezcla resultante fue producto de la adición de 1g de SiO₂ y 0,6g de coque correspondientes a las cantidades molares ya señaladas, adicional, se añadió una cantidad en exceso de 3,2g de coque con el fin de asegurar la formación de una atmosfera de CO dentro del crisol de grafito utilizado.

Tabla 3. Número de pruebas realizadas con su respectiva temperatura y tiempo de sostenimiento.

Prueba	Temperatura [K]	Tiempo [Min]
1	1670	45
2		60
3		75
4	1700	45
5		60
6		75
7	1730	45
8		60
9		75

En la tabla 3 se muestran la distribución de las pruebas basándose en la temperatura teórica obtenida por el software termodinámico CSIRO y la capacidad del horno tubular, se tomó como referencia la temperatura de 1700K en la cual se manejaron tres tiempos de exposición de 45, 60 y 75 minutos para tres muestras diferentes y para los mismos tiempos de exposición se utilizaron dos variaciones de 30°C en la temperatura de referencia, 1670K y 1730K para obtener un total de nueve pruebas.

Los productos obtenidos posterior a la reducción carbotérmica en cada ensayo fueron sometidos a un proceso de limpieza en donde se realizó una calcinación a 800°C durante 1 hora seguido de un lavado en solución ácida compuesta por 2ml de agua, 1ml de HCl, 1ml HNO₃ y 0,5ml HF por cada 3 gramos de muestra con el fin de eliminar todas las impurezas pertenecientes a la microsilíce y a las cenizas generadas en la calcinación.

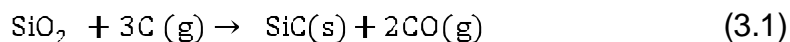
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Si- C- O (CSIRO)

El estudio termodinámico basado en el programa de computación "*The CSIRO thermochemistry system, version 5*" tuvo como objetivo encontrar la temperatura teórica apropiada para la obtención de carburo de silicio, el cual permitió obtener las curvas de minimización de energía libre de Gibbs para el sistema Si-C-O en una atmosfera de Nitrógeno.

Parámetros suministrados al programa:

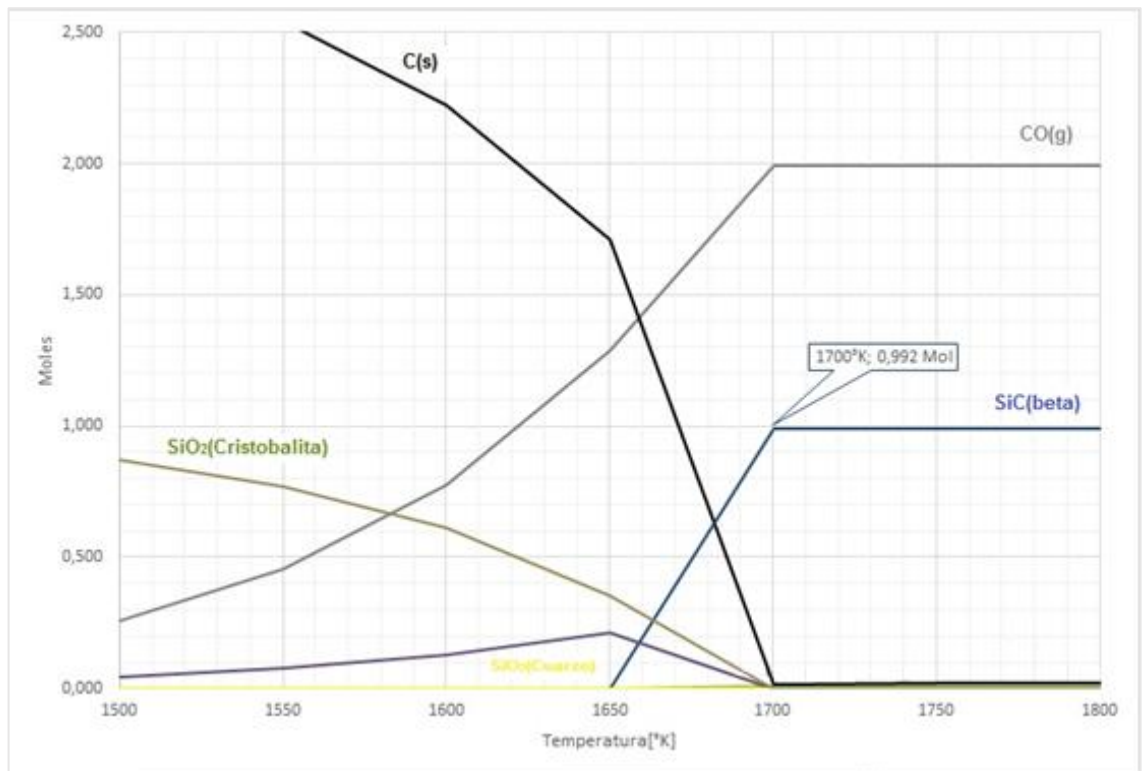
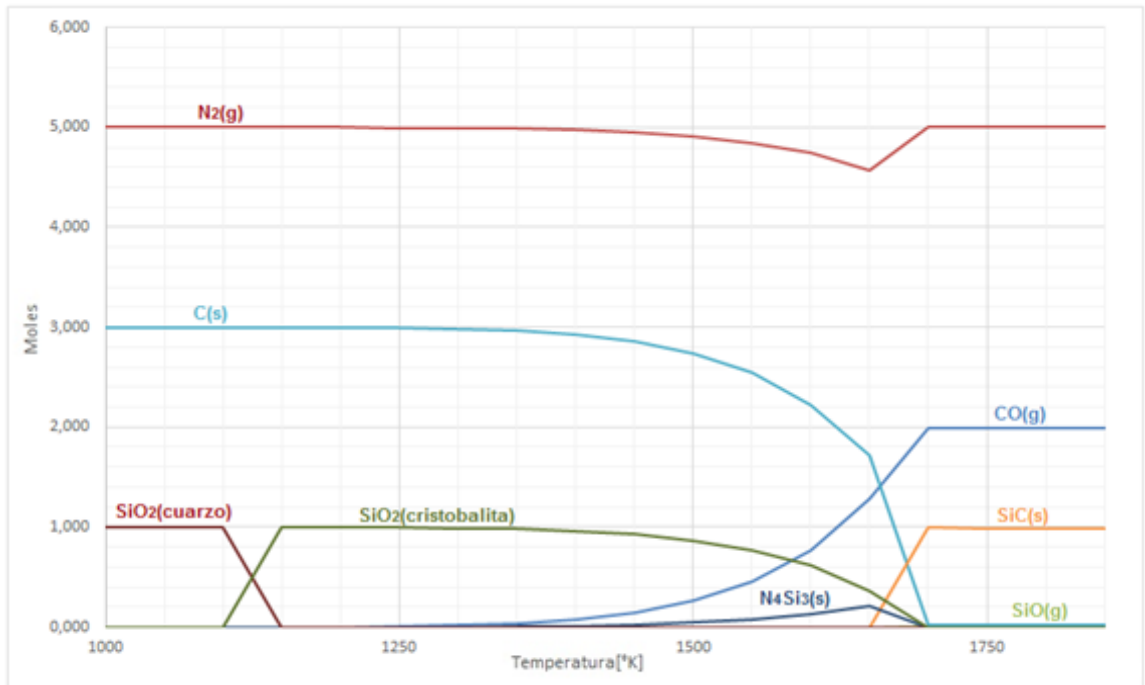
- Relación molar entre los reactantes 1:3, SiO₂, C respectivamente, siguiendo el balance estequiométrico de la reacción global:



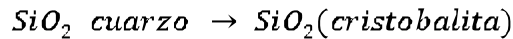
- Presión de 1 atmósfera
- Presencia de nitrógeno gaseoso (10 moles)
- Variación en el aumento de la temperatura de 50°, comenzando en 300 K hasta 2500 K.

El programa utilizando su base de datos proporcionó todos los compuestos posibles que se pueden generar al reaccionar SiO₂(s) con C(s) en presencia de gas nitrógeno a medida que se aumenta la temperatura.

Figura 2: Diagrama de minimización de energía libre para el sistema Si-C-O.(a) Diagrama entre 1000K y 1900K, (b) Diagrama entre 1500K y 1800K



Analizando la figura 2 se observa una transformación estructural para el SiO₂ (cuarzo) el cual al alcanzar los 1100K comienza una transformación polimórfica a cristobalita hasta la temperatura de 1150K según la reacción:



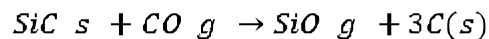
A partir de los 1300K comienza la formación de CO(g) la cual se extiende hasta los 1700K. por otro lado también a los 1300K el nitrógeno gaseoso reacciona con la cristobalita para formar un compuesto sólido. La reacción global entre el rango de temperatura correspondiente entre 1300K a 1650K es:



A los 1650K comienza la descomposición del N₄Si₃(s) dando lugar a la aparición del SiC la cual se extiende hasta los 1700K según la reacción.



A partir de los 1700K ocurre una ligera descomposición del SiC(s) logrando la aparición de pequeñas cantidades de SiO(g) como se muestra en la reacción



Según los resultados obtenidos en el diagrama, la temperatura teórica adecuada para la formación máxima de carburo de silicio se encuentra a los 1700 K, siendo éste punto el valor más alto de la curva de minimización de energía para el SiC. Al aumentar la temperatura ocurre un pequeño decaimiento en las moles de transformación del compuesto, ésta disminución es producto de la formación de SiO(g) que se presentan a elevadas temperaturas así como la aparición de C(s), produciendo un impacto de disminución mayor a medida que la temperatura aumenta.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTANTES

4.2.1 Caracterización del coque metalúrgico. La caracterización del coque metalúrgico se llevó acabo siguiendo las normas ASTM (ver anexos).

En la tabla 4 se observan los porcentajes correspondientes a la caracterización del coque realizada en el laboratorio de pirometalúrgia de la universidad industrial de Santander. Los resultados obtenidos no tienen consecuencias significativas en la ejecución del proyecto debido a que el coque sólo fue utilizado para generar una atmosfera de carbono en el crisol donde se encontraba la microsíllice.

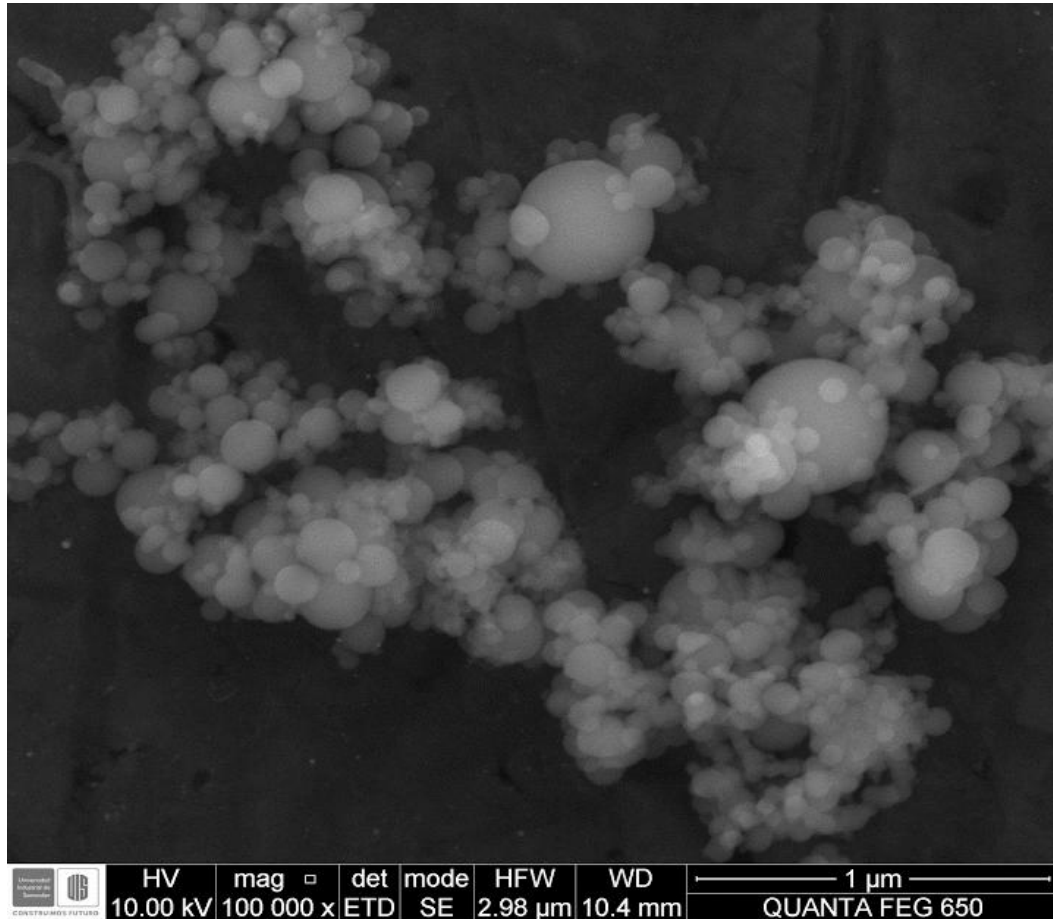
Tabla 4. Caracterización del coque metalúrgico

Prueba	%	Norma
Humedad	2,3437	ASTM D3173
Ceniza	5,1989	ASTM D3174
Materia volátil	0,1555	ASTM D3175
Carbón fijo	92,3021	ASTM D3172
Prueba	Calorías	Norma
Poder calorífico	14668,01	ASTM 3172

La alta presencia de carbón fijo en el coque garantiza una gran cantidad de CO(g) disponible a reaccionar con la microsíllice en la atmósfera del horno.

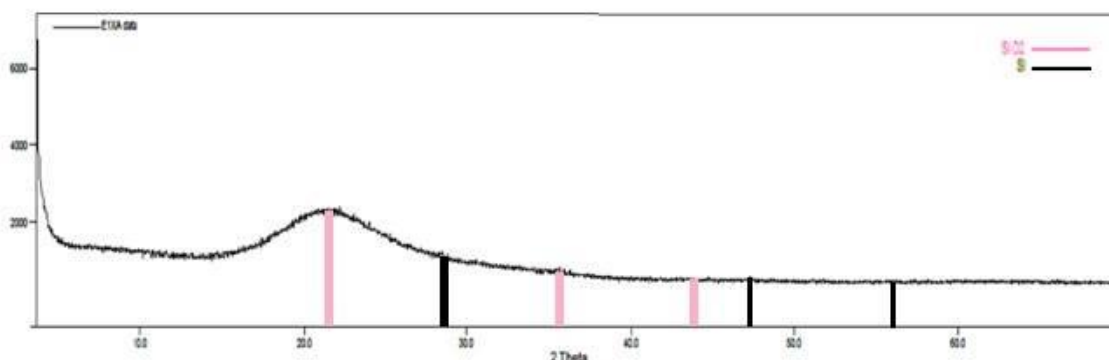
4.2.2 Microscopia electrónica de barrido de la microsíllice. En la figura 3 se observa la microscopia correspondiente a la microsíllice donde se muestra una morfología heterogénea de partículas esféricas con tamaños variables de 20, 25,30 hasta 400nm. Las partículas se encuentran aglomeradas presentando diámetros aproximadamente de 192nm.

Figura 3: Microscopia Microsilíce 100 000 X



4.2.2 Difracción de rayos X de la microsilíce. En la figura 4 se observa el análisis por difracción de rayos X (DRX) de la microsilíce mostrando la presencia de SiO_2 en fase cristobalita (alfa) y silicio sólido. Los picos de difracción encontrados muestran la evidencia de un material amorfo el cual no tiene cristalinidad definida.

Figura 4. Difractograma de las fases encontradas en la microsílíce



4.2.3 Fluorescencia de rayos X de la microsílíce. En la tabla 5 se muestran los valores de los elementos correspondientes a un análisis cuantitativo elemental.

Tabla 5. Resultados obtenidos por fluorescencia de rayos x realizado a la microsílíce

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Si	14	45,22%	SiO ₂	96,73%
K	19	0,43%	MgO	0,67%
Mg	12	0,40%	P ₂ O ₅	0,60%
Fe	26	0,28%	K ₂ O	0,52%
P	15	0,26%	SO ₃	0,50%
S	16	0,20%	Fe ₂ O ₃	0,40%
Ca	20	0,20%	CaO	0,27%
Na	11	0,14%	Na ₂ O	0,19%
Al	13	0,04%	Al ₂ O ₃	0,08%
Zn	30	0,01%	ZnO	0,01%
<i>Elementos minoritarios</i>				
Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Mn	25	88 mg/Kg	MnO	113 mg/Kg
Pb	82	53 mg/Kg	PbO	58 mg/Kg
Cu	29	34 mg/Kg	CuO	43 mg/Kg
Mo	42	20 mg/Kg	MoO ₃	30 mg/Kg
Rb	37	19 mg/Kg	NiO	23 mg/Kg
Ni	28	18 mg/Kg	Rb ₂ O	21 mg/Kg
Ge	32	14 mg/Kg	GeO ₂	19 mg/Kg

En la tabla 5 se observan cantidades elementales donde el 45,22% corresponde a Si y el 54,78% restante corresponde a oxígeno y a elementos adicionales presentes en los filtros recolectores de humo en los hornos eléctricos productores de ferrosilicio y aleaciones.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

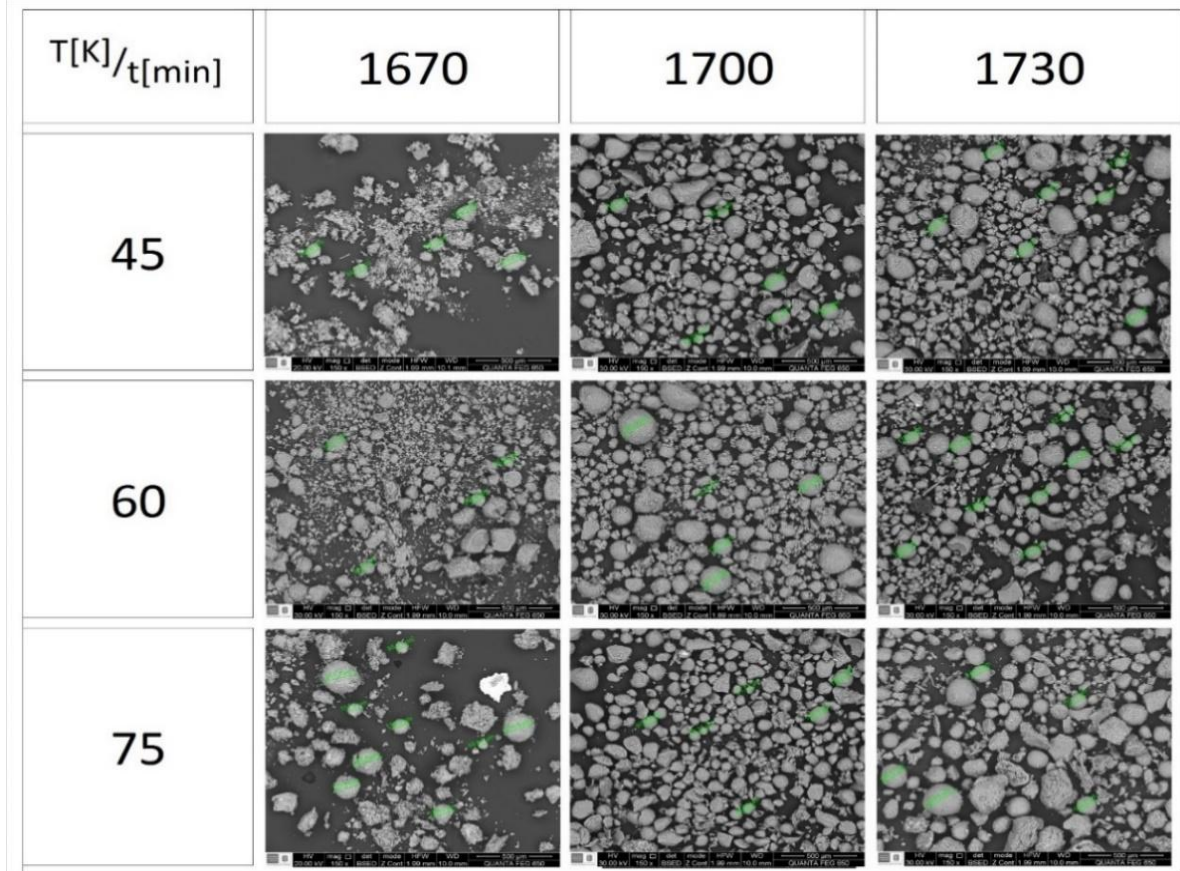
Una vez realizadas todas las pruebas fueron sometidas a un análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos x(DRX) y fluorescencia de rayos x(FRX).

4.3.1 Micrografías de las esferas huecas de sic. En la Fig. 5 se observa la presencia de esferas de tamaños variables, muy diferentes a las microesferas presentadas anteriormente en la microscopia correspondiente a la microsilice, donde las esferas presentan diámetros reducidos de orden nanométrico.

El análisis de la Fig. 5 permite establecer una diferencia en la cantidad y el tamaño de las esferas a medida que ocurre una variación en el tiempo y la temperatura. En un tiempo de exposición correspondiente a 45 minutos se observan esferas irregulares en las tres temperaturas de 1670, 1700 y 1730 K, pasados 60 minutos de exposición en cada temperatura nombrada anteriormente se presentan esferas definidas donde existen en mayor cantidad a los 1700 K. En el último tiempo de exposición para la temperatura de 1670 se observan menor cantidad de esferas debido a que se presenta mayor aglomeración de microsilice, en las temperaturas siguientes de 1700 y 1730 no ocurre un cambio apreciable en cuanto a la cantidad de esferas formadas a los 60min.

Las fotomicrografías obtenidas para cada prueba se muestran en el siguiente cuadro con sus respectivas temperaturas y tiempos de exposición.

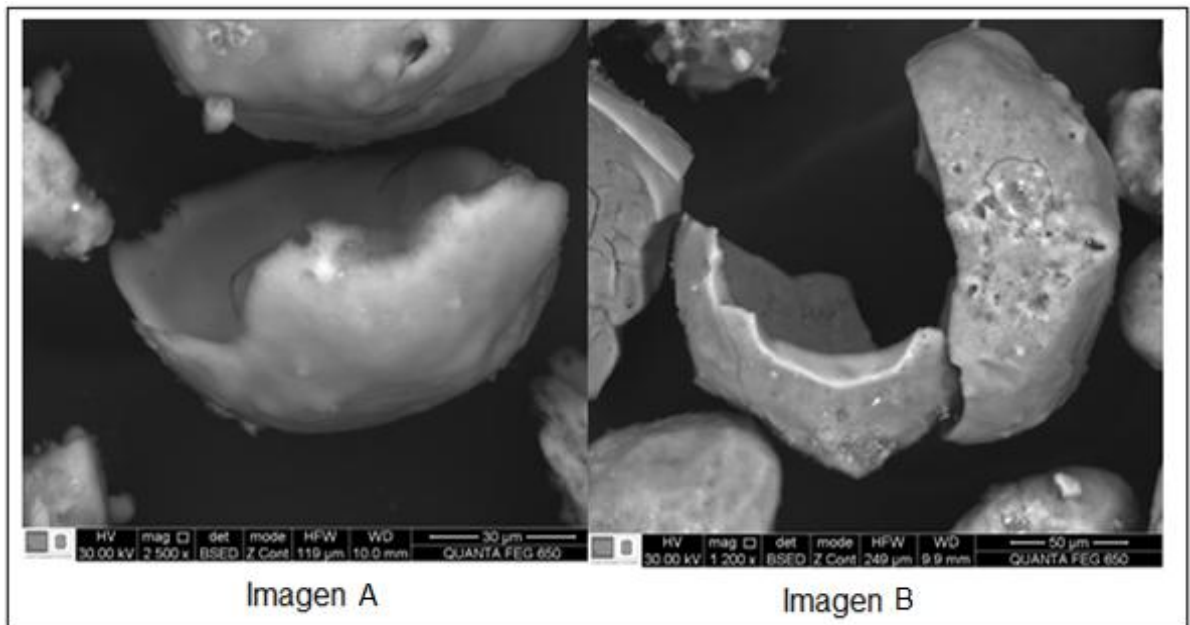
Figura 5: Distribución de micrografías tomadas para cada una de las pruebas a 150x (tamaño original).



El tiempo y temperatura óptimo para la formación de las microesferas de SiC es de 60 min y 1700 K, ya que a una temperatura inferior (1670 K) se genera menor cantidad de esferas con bajos porcentajes de SiC, a temperaturas superiores (1730 K) el porcentaje de carburo de silicio se mantiene, sin embargo, existe una cantidad de esferas que presentan morfologías incompletas en mayor proporción en comparación con las esferas generadas a los 1700 K.

En la Figura 6 se observa la morfología interna de algunas esferas de SiC pertenecientes a las temperaturas de 1700 y 1730 K, las cuales aceleraron la velocidad de evaporación del silicio impidiendo una reacción completa entre el Si (s) y el carbono (g) en la superficie, dando lugar a esferas incompletas de SiC. Las imágenes A y B demuestran que las estructuras de las esferas formadas poseen un cascaron de pared delgada del orden nanométrico el cual se extiende alrededor de la superficie generando una esfera sin relleno o hueca.

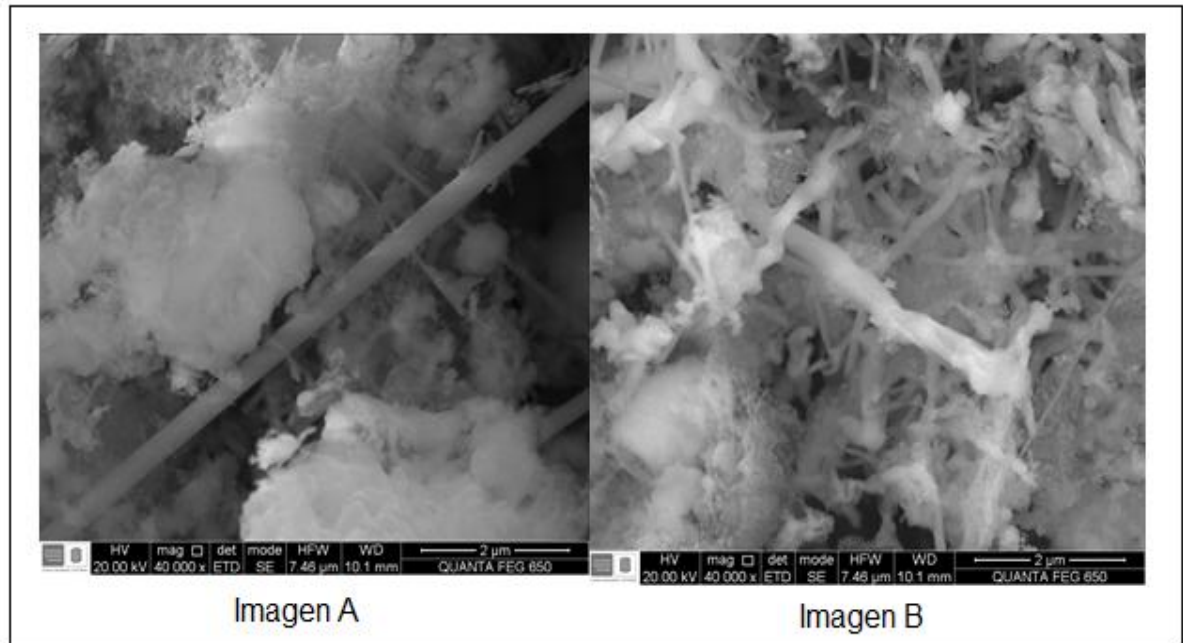
Figura 6: Microscopias a 2500X. A) Correspondiente a 1700 K, 60min. B) Correspondiente a 1730 K, 75min.



Fuente: Autores

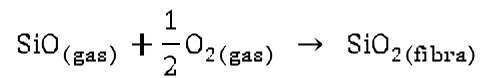
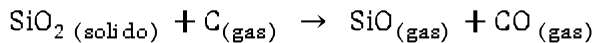
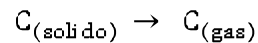
En la figura 7, comparando la imagen A con la imagen B se observan variaciones en la longitud, morfología y cantidad en los nanotubos formados. Los cambios son causados por el aumento en la temperatura, la cual favorece la formación de fibras nanométricas debido a la presencia de $\text{SiO}_{(\text{gas})}$ en mayor cantidad en la atmosfera del horno.

Figura 7: Microscopias a 40 000 X. A) Correspondiente a 1700 K, 75min. B) Correspondiente a 1730 K, 75min. (Imágenes tomadas antes de la limpieza en solución ácida)



Fuente: Autores

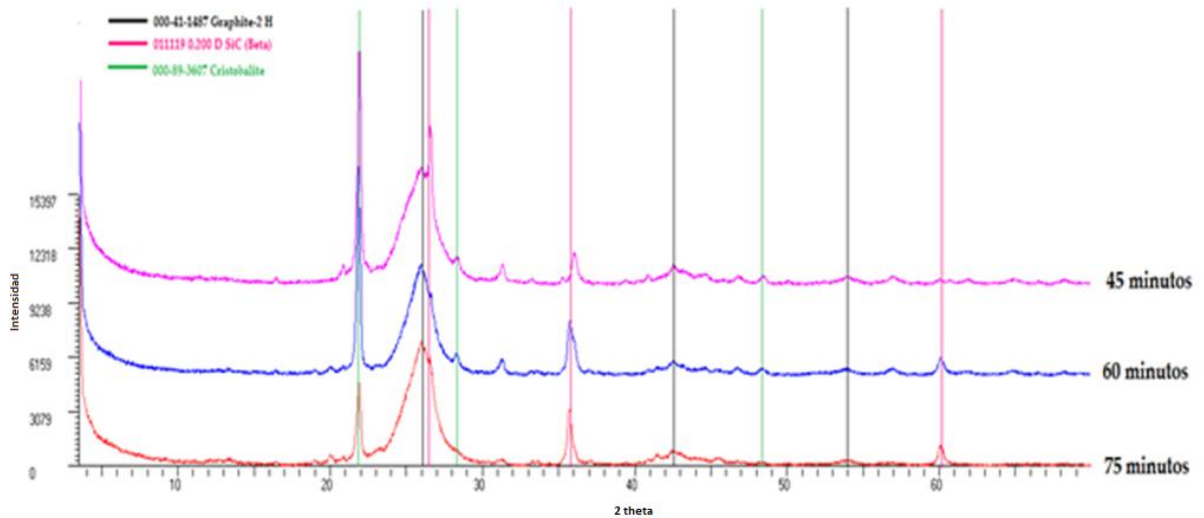
A temperatura superiores de 1673 K ocurren las siguientes reacciones:



Debido a que el suministro de N_2 no es 100% puro existen pequeñas cantidades de oxígeno las cuales reaccionan con el óxido de silicio (gas) oxidándolo y creando nanofibras de SiO_2 en las superficies de carbón el cual actúa como catalizador.

4.3.2 Difracción de rayos X en las esferas huecas de SiC. En la figura 8 se muestra una comparación entre los tres difractogramas pertenecientes a las muestras obtenidas a los 1700 K con 45, 60 y 75 minutos de exposición donde se observa la presencia de picos pronunciados correspondientes a productos sólidos: Cristobalita (Alfa), Carburo de Silicio (Beta) y Grafito.

Figura 8: Difractogramas del producto de la reducción carbotérmica de las pruebas realizadas a 1700 k con tiempos de exposición de 45,60 y 75 minutos.



La presencia de SiC beta es producto del proceso de obtención a baja temperatura en comparación con el proceso tradicional, el cual se realiza a temperaturas aproximadas a 2480 K generando un producto de SiC alfa. [13].

4.3.3 Fluorescencia de rayos X en las esferas huecas de SiC. En el estudio correspondiente a la fluorescencia de rayos X se observan porcentajes elementales pertenecientes al análisis cuantitativo (ver anexo 2). Los resultados se vieron limitados por el alcance del ensayo realizado, el cual presentó un rango de determinación entre los elementos de la tabla periódica contenidos desde Sodio hasta Uranio sin tener en cuenta el carbono y el oxígeno. La cantidad de SiO₂ presente en los resultados no es correcta, debido a que el porcentaje de Silicio arrojado por el ensayo sólo es asociado al SiO₂ excluyendo al SiC.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo con el análisis termodinámico del sistema Si-C-O la temperatura donde se alcanza el pico más alto de transformación de SiC es 1700 K, dando como resultado fases estables de SiC(beta), lo cual está de acuerdo con la caracterización del producto obtenido. A temperaturas superiores la cantidad molar de SiC disminuye como consecuencia a la formación de SiO(g).

Para la temperatura correspondiente de 1700k no existe una diferencia notoria entre composición química, cantidad y morfologías para los tiempos de exposición de 60min y 75min, sin embargo, el tiempo correspondiente a 60 min de exposición es sugerido como el apropiado debido a que no se exponen los especímenes a sobrecalentamientos innecesarios.

El análisis por microscopia electrónica de barrido puso en evidencia que el procedimiento utilizado para la obtención de las microesferas huecas de SiC no fue el adecuado debido a que las esferas presentaron formas irregulares y algunas formaciones con morfología incompleta.

La presencia de N₂(g) como gas protector inerte promovió la reacción de este con parte de la microsílíce generando un compuesto solido el cual desaparece al comenzar la formación de SiC.

6. RECOMENDACIONES

Realizar una limpieza apropiada con mayor tiempo de exposición a agentes ácidos para las muestras después de realizados los ensayos de reducción carbotérmica, debido a que la presencia de cenizas provenientes del proceso de calcinación del coque sin reaccionar causó dificultades en la toma de las microscopias además de la identificación de las microesferas.

Disminuir la cantidad de fino de coque en exceso con el propósito de mitigar la presencia de cenizas remanentes posteriores al proceso de calcinación.

Utilizar microsilice desdensificada para mejorar la síntesis de las esferas formadas debido a que las aglomeraciones de la microsilice densificada proporcionan acumulaciones de esferas con tamaños considerablemente mayores a las esferas del SiO_2 .

Se recomienda no someter las muestras a temperaturas superiores a los 1700K ya que la formación de $\text{SiO}(\text{g})$ ocasiona la aparición de nanotubos de sílice.

Utilizar Argón como gas de protección debido a que el software termodinámico demostró la reacción del nitrógeno con los especímenes del sistema.

Mezclar el polvo de coque y microsilice, para evitar la sinterización del coque que se presenta a temperaturas inferiores a las trabajadas en este proyecto de grado.

BIBLIOGRAFÍA

- AMIT A, DESHMUKH, SABELO D, MHLANGA, NEIL J, COVILLE, Carbon Spheres. University of the Witwatersrand, Johannesburg, (2010).
- JUNG-HYE E, YOUNG W. K, IN-HYUCK S y HAY-DOO K, Processing and properties of polysiloxane-derived porous silicon carbide ceramics using hollow microspheres as templates. Journal of Ceramic Processing Research. 9 (2008). 176-179.
- NERSISYANA H.H, WONA H.I, WONA C.W y LEE J.H, Synthesis of hollow SiC microglobules by combustion method. Microporous and Mesoporous Materials. 117 (2009) 368-371.
- SHEN G, CHEN D, TANG K, QIAN y ZHANG S, Silicon carbide hollow nanospheres, nanowires and coaxial nanowires. Department of chemistry and Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China. (2003).

REFERENCIAS

- [1] GIBSON R. F, Principles of composite materials, New York, CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [2] MATHEWS F.L. y RAWLINGS R. D, Composite materials: Engineering and science, New York, Chapman and Hall, 1994.
- [3] MALLICK P. K, Fiber reinforced composites materials, Manufacturing and design, CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [4] GIBSON L. J. y ASHBY M. F, Cellular Solids: Structure and Properties, Cambridge University Press, 1997.
- [5] BANHART JOHN y ASHBY M. F. Y FLECK N. A, Cellular metals and metal foaming technology, Verlag MIT Publishing, 2001.
- [6] BAHAMONDE MANUEL H, Caracterización de morteros con adición de combinaciones de microsilice y nanosilice, Trabajo de grado Ingeniería Civil. Escuela de Ingeniería Civil y Obras Civiles, Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Universidad Austral de Chile, 2008.
- [7] I. Y E. VIDAUD, El humo de sílice como adición al concreto estructural. Construcción y tecnología en concreto.6 (2011).
- [8] SALVATIERRA EDHER H, Concreto de alta resistencia utilizando aditivo superplastificante, microsilicie y nanosilice con cemento portland tipo 1. Trabajo de grado Ingeniería Civil. Lima. Perú. Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ingeniería Civil. 2011.
- [9] SEONG N, SEUNG YOUNG L, SUNGRYE K, SUNGHO y YONG G, KWANG-DEOG J, Synthesis of thermally stable porous sic hollow spheres and control of the shell thickness. Seoul. Clean Energy Research Centre, Korea Institute of Science and Technology. 2014.

- [10] ANANTHARAMAN H, CHAKRAVARTHY V, STRBIK O. M y GUPTA N, Dynamic properties of silicon carbide hollow particle filled magnesium alloy (AZ91D) matrix syntactic foams. *International Journal of Impact Engineering*. 82 (2015).
- [11] R.M. RICH, S. STELMAKH, J. PATYK, M. WIELIGOR, T. ZERDA, Q. GUO, Bulk modulus of silicon carbide nanowires and nanosize grains, *Journal of Materials Science*. 44 (2009) 3010–3013.
- [12] JIANKE Y, SHAOWEI, WILLIAM E L, Novel low temperature synthesis and characterization of hollow silicon carbide spheres. *Microporous and Mesoporous Materials*. 152 (2012) 25-30.
- [13] LEI ZHANG, JIU-JUN, XUE-PING WANG, FENG-CHUM WEI, Preparation of silicon carbide hollow spheres by template method. *Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*. 2010.
- [14] JASAN, BEJAMIN ARMAS, Caracterización de la microsílíce de CVG-FESILVEN y su efecto en mezclas de concreto como aditivo, trabajo de Grado ingeniería de materiales. Universidad Simón Bolívar. Venezuela 1992.

ANEXOS

ANEXO A

Fórmulas utilizadas para la determinación de la caracterización del coque metalúrgico.

- **Humedad:** Temperatura 107°C, tiempo de exposición 1 hora. Norma ASTM D3173-11

$$\%Humedad = \frac{\text{Peso crisol} + \text{muestra} - \text{Peso Desp. Calentamiento}}{\text{Peso Crisol} + \text{muestra}}$$

Humedad crisol 1.

$$\%Humedad = \frac{16,6686g - 16,2367g}{16,6686g} * 100 = 2,5911\%$$

Humedad crisol 2.

$$\%Humedad = \frac{21,9582g - 21,4979g}{21,9582g} * 100 = 2,0963\%$$

Promedio de humedad.

$$\%Humedad = \frac{\%Humedad\ crisol\ 1 + \%Humedad\ crisol\ 2}{2}$$

$$\%Humedad = \frac{2,5911\% + 2,0963\%}{2} = 2,3437\%$$

- **Cenizas:** Temperatura 750°C, tiempo de exposición 4 horas. Norma ASTM D3174-11

$$\%Cenizas = \frac{Peso\ crisol +\ muestra -\ Peso\ Desp.\ Calentamiento}{Peso\ Crisol +\ muestra}$$

Cenizas crisol 1.

$$\%Cenizas = \frac{20,1191g - 19,2011g}{20,1191g} * 100 = 4,5628\%$$

Cenizas crisol 2

$$\%Cenizas = \frac{15,4375g - 14,5367g}{15,4375g} * 100 = 5,8351\%$$

Promedio de cenizas

$$\% Ceniza = \frac{\% Ceniza\ crisol\ 1 + \%Ceniza\ crisol\ 2}{2}$$

$$\%Ceniza = \frac{4,5628\% + 5,8351\%}{2} = 5,1989\%$$

- **Materia volátil:** Temperatura 950°C, tiempo de exposición 7 minutos. Norma ASTM D3175-11.

$$\% \text{ Peso perdido} = \frac{\text{Peso crisol} + \text{muestra} - \text{Peso Desp. Calentamiento}}{\text{Peso Crisol} + \text{muestra}}$$

$$\% \text{Material Volatil} = \% \text{Peso perdido} - \% \text{ humedad}$$

Material volátil crisol 1

$$\% \text{ Peso perdido} = \frac{24,5650g - 23,9564g}{24,5650g} * 100 = 2,4775\%$$

$$\% \text{Material Volatil} = 2,4775\% - 2,3437\% = 0,1338\%$$

Material volátil crisol 2

$$\% \text{ Peso perdido} = \frac{25,2278g - 24,5918g}{25,2278g} * 100 = 2,5210\%$$

$$\% \text{Material Volatil} = 2,5210\% - 2,3437\% = 0,1773\%$$

Promedio material volátil

$$\% \text{ Material Volatil} = \frac{\% \text{ Material Volatil 1} + \% \text{Material Volatil 2}}{2}$$

$$\% \text{Material Volatil} = \frac{0,1338\% + 0,1773\%}{2} = 0,1555\%$$

- **Carbono fijo.** Norma ASTM D3172-07a

$$\%CF = 100\% - (\%Humedad + \%Materia Volatil + \%Cenizas)$$

$$\%CF = 100\% - 2,3435\% + 0,1555\% + 5,1989\% = 92,3021\%$$

- **Poder calorífico.** Norma ASTM D3172.

$$Poder\ calorifico = \frac{\Delta Temperatura \times 5088,366}{Peso\ de\ la\ muestra}$$

$$Poder\ calorifico = \frac{(28,2 - 25,3)[^{\circ}C] \times 5088,366[cal^{\circ}C/g]}{1,0078[g]} = 14668,0142 [cal]$$

ANEXO B

Fluorescencia de rayos X

Muestra 1

45 minutos de exposición

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Si	14	33,36%	SiO ₂	71,36%
S	16	3,93%	SO ₃	9,82%
Al	13	3,65%	Al ₂ O ₃	6,90%
Fe	26	2,89%	Fe ₂ O ₃	4,14%
Ca	20	1,64%	CaO	2,29%
K	19	0,92%	P ₂ O ₅	1,82%
P	15	0,79%	TiO ₂	1,24%
Ti	22	0,75%	K ₂ O	1,11%
Mg	12	0,32%	MgO	0,53%
Na	11	0,30%	Na ₂ O	0,40%
Ba	56	0,05%	Cr ₂ O ₃	0,07%
Mn	25	0,05%	MnO	0,06%
Cr	24	0,04%	BaO	0,06%
Cu	29	0,04%	CuO	0,05%
Sr	38	0,04%	SrO	0,05%
Ni	28	0,03%	V ₂ O ₅	0,03%
V	23	0,02%	NiO	0,03%
<i>Elementos minoritarios</i>				
Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Mo	42	86 mg/Kg	MoO ₃	130 mg/Kg
Zn	30	51 mg/Kg	ZnO	64 mg/Kg
Rb	37	47 mg/Kg	Rb ₂ O	51 mg/Kg

Muestra 2

60 minutos de exposición

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Si	14	37,55%	SiO ₂	80,34%
Al	13	3,14%	SO ₃	6,10%
S	16	2,44%	Al ₂ O ₃	5,94%
Fe	26	1,51%	Fe ₂ O ₃	2,16%
Ca	20	0,90%	P ₂ O ₅	1,30%
K	19	0,86%	CaO	1,26%
P	15	0,57%	K ₂ O	1,04%
Ti	22	0,51%	TiO ₂	0,85%
Mg	12	0,28%	MgO	0,47%
Na	11	0,20%	Na ₂ O	0,27%
Cl	17	0,05%	Cl	0,05%
Ba	56	0,03%	Cr ₂ O ₃	0,04%
Sr	38	0,03%	BaO	0,04%
Mn	25	0,03%	SrO	0,04%
Cr	24	0,03%	MnO	0,03%
Ni	28	0,02%	NiO	0,03%
Cu	29	0,02%	CuO	0,03%
<i>Elementos minoritarios</i>				
Elemento	Número atómico (Z)	Concentración	Óxido	Concentración
Mo	42	61 mg/Kg	MoO ₃	91 mg/Kg
Rb	37	55 mg/Kg	Rb ₂ O	60 mg/Kg
Zr	40	42 mg/Kg	ZrO ₂	57 mg/Kg
Zn	30	25 mg/Kg	ZnO	31 mg/Kg

ANEXO C

- Diagrama completo curvas de minimización de energía para el sistema Si-C-O.

