

ESTABILIDAD Y MICROESTRUCTURA DE VIDRIOS DE OXICARBURO OBTENIDOS A PARTIR DE LOS SISTEMAS TEOS/PDMS Y TREOS/PDMS.

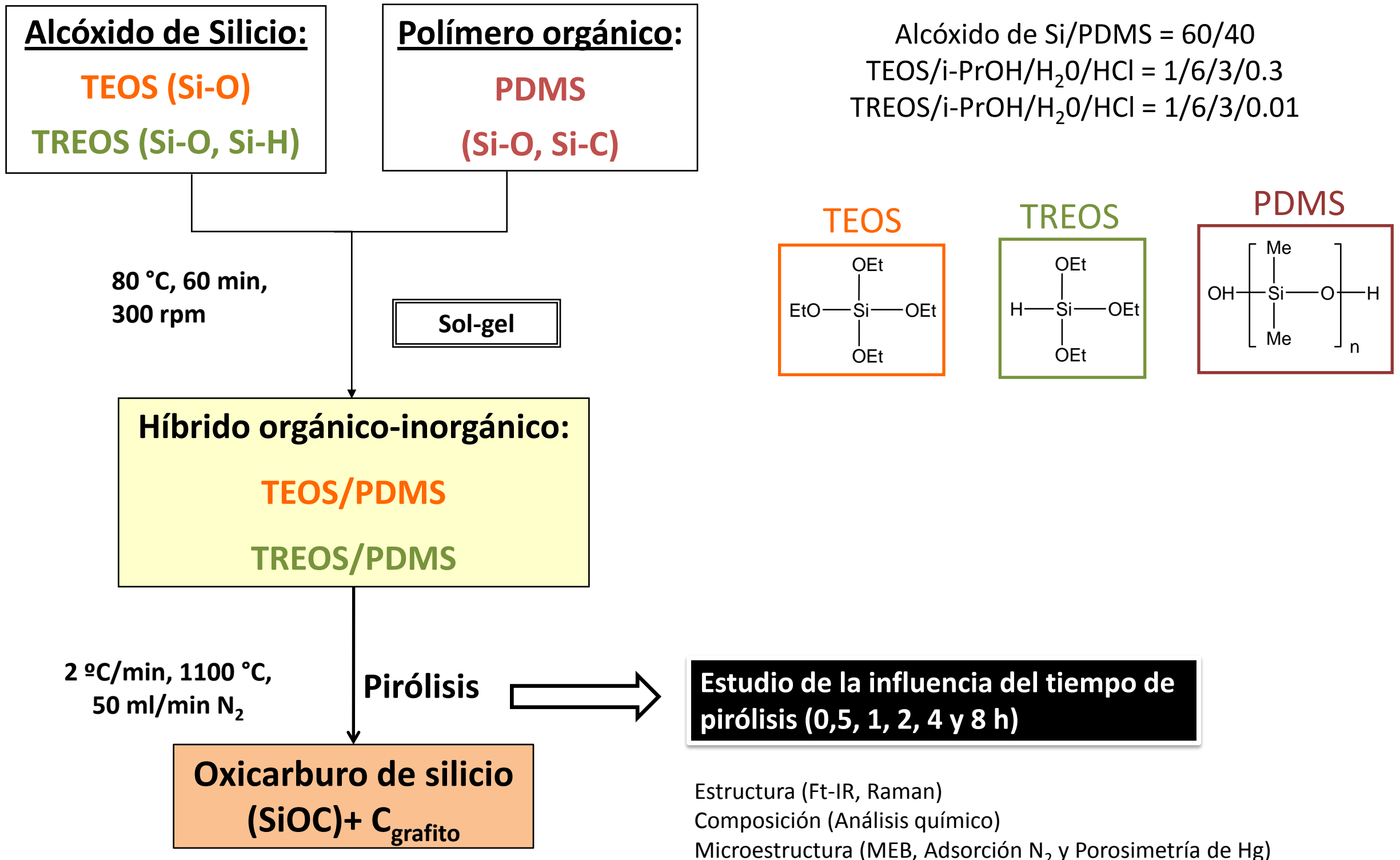
M. A. Mazo, J. Sanguino, A. Nistal, J. Rubio, J. L. Oteo

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). C / Kelsen 5, 28049 Madrid.

RESUMEN

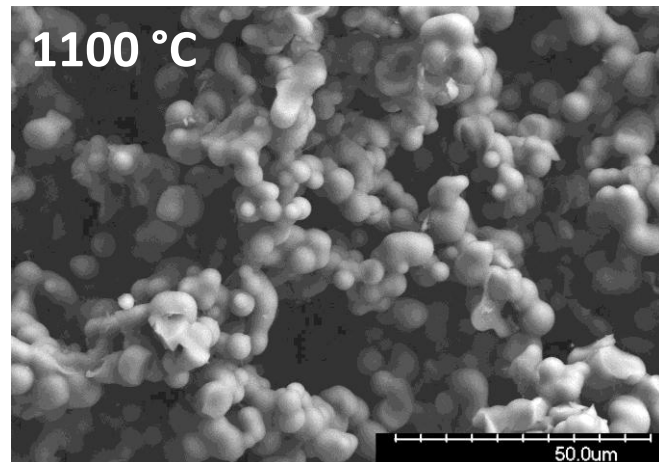
Existen numerosos factores que influyen en el proceso de pirólisis de materiales híbridos orgánico-inorgánicos para la obtención de vidrios de oxcarburo de silicio (SiOC). Los más importantes y más ampliamente estudiados han sido los precursores que conducen a los híbridos, la temperatura, la atmósfera empleada durante el tratamiento y la microestructura inicial. Sin embargo, hay otros factores que no han sido tan estudiados y que igualmente son sumamente importantes durante el proceso de pirolisis. En este trabajo se ha estudiado la pirolisis de dos sistemas, el obtenido a partir de Tetraetilortosilicato/Polidimetilsiloxano y Trietoxisilano/Polidimetilsiloxano denominados TEOS/PDMS y TREOS/PDMS, respectivamente. En los dos casos, los materiales híbridos están formados por uniones siloxano (Si-O-Si), sin embargo en el segundo sistema hay grupos Si-H que son más reactivos. En los dos casos, los híbridos han sido pirolizados en atmósfera de nitrógeno a 1100 °C y se ha variado el tiempo de permanencia a la temperatura máxima para analizar además la influencia de este otro parámetro en la estabilidad de los SiOC obtenidos tras la pirólisis. Para analizar las diferencias encontradas ha sido necesario un estudio desde un punto de vista estructural y microestructural. Los híbridos precursores y los vidrios de SiOC del sistema TEOS/PDMS son macroporosos, mientras que, debido a la presencia de enlaces Si-H en el caso del sistema TREOS/PDMS, los híbridos precursores son materiales densos pero los SiOC son mesoporosos. El estudio se ha completado utilizando las técnicas de FE-SEM, análisis elemental de C, espectroscopías Raman y FT-IR. A partir de estos resultados se ha demostrado la mayor estabilidad de los vidrios de SiOC preparados a partir de TREOS/PDMS. Esta estabilidad está relacionada con la microestructura del material híbrido de partida.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

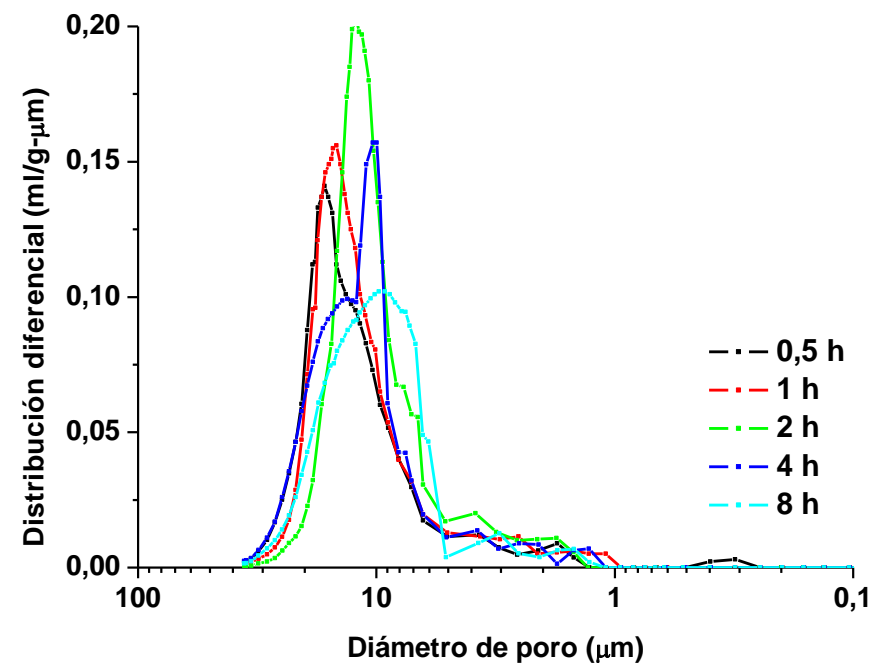


RESULTADOS: Microestructura (MEB, Adsorción de N₂ y Porosimetría de Hg)

TEOS

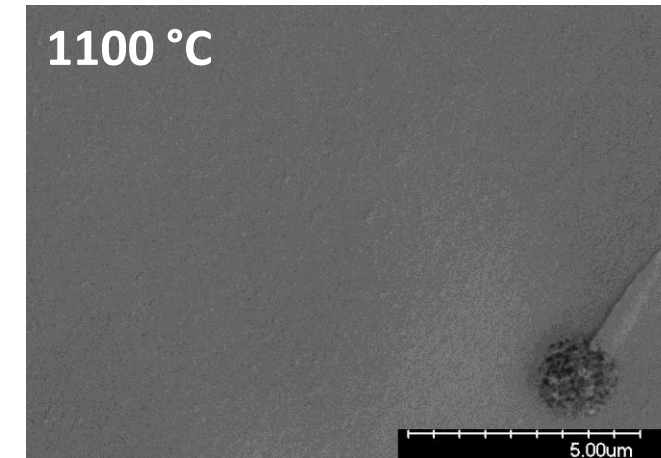


El SiOC del sistema **TEOS/PDMS** es macroporoso ($d_{\text{poro}} \approx 15 \mu\text{m}$).

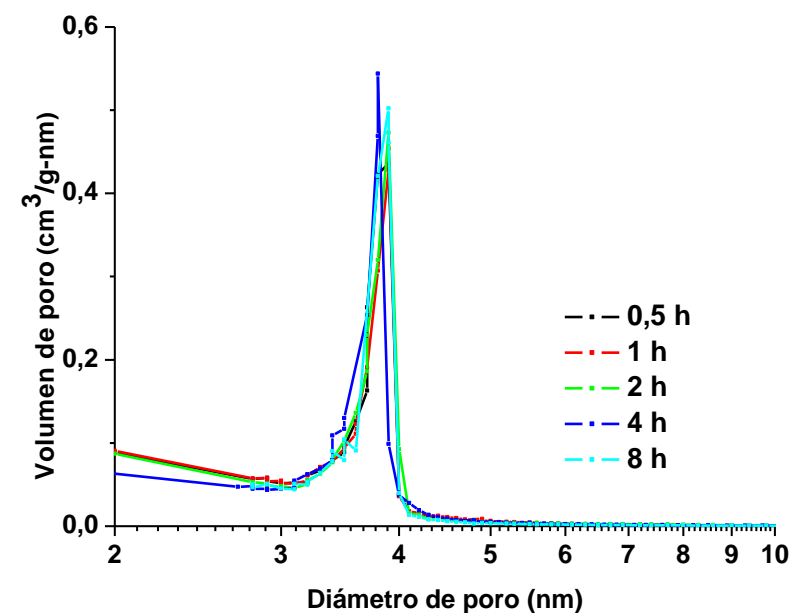


↑ tiempo de pirólisis a 1100 °C ↓ tamaño de poro y la porosidad (78-70 %).

TREOS



El SiOC del sistema **TREOS/PDMS** presenta micro/mesoporos ($d_{\text{poro}} < 4\text{nm}$) y porosidad cerrada (macroporos).

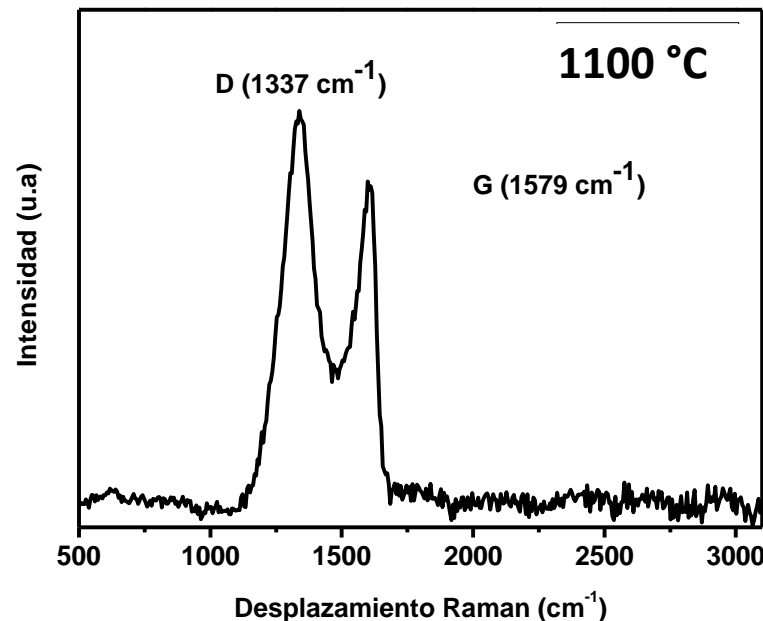


T perm (h)	SE BET (m ² /g)
0.5	318.14
1	324.25
2	313.62
4	293.38
8	277.24

↑ tiempo de pirólisis ↓ SE. También mediante MEB se aprecia una mayor evolución de la sinterización asociada sobre todo a la macroporosidad cerrada.

RESULTADOS: Estructura – Espectroscopía Raman

TEOS



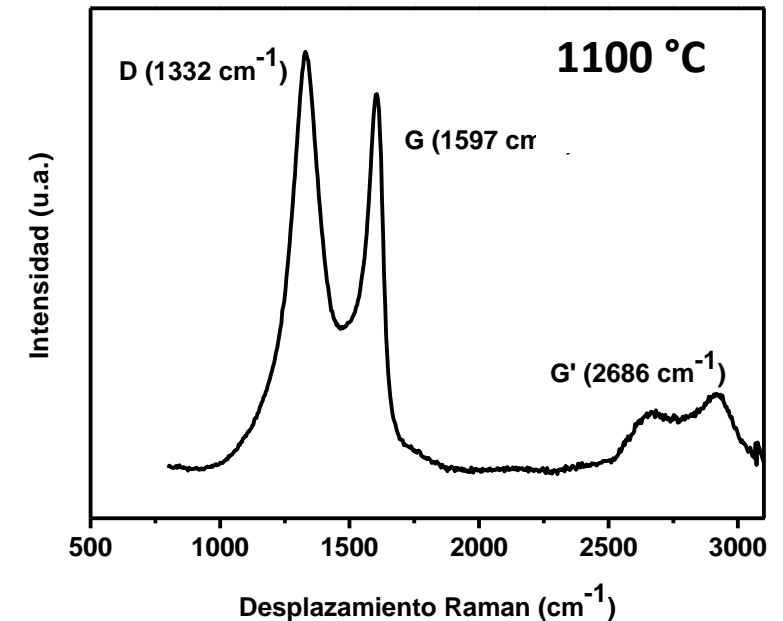
Los SiOC presentan las bandas D y G asociadas a carbono tipo grafito de la fase de carbono libre.

A partir $I(D)/I(G)$ se calcula el tamaño de los dominios (1):

$$L(nm) = C(\lambda) \times \left[\frac{I(D)}{I(G)} \right]^{-1}$$

Fase carbono libre: Carbono tipo grafito altamente desordenado.

TREOS



Fase carbono libre: Carbono tipo grafito: CARBONO VÍTREO

t pirólisis (h)	I(D)/I(G)	L (nm)
0.5	1.14	3.83
1	1.26	3.48
2	1.28	3.44
4	1.29	3.41
8	1.27	3.47

El tamaño de los dominios de la fase de carbono libre ↓ con el tiempo de pirólisis, atribuyéndose a una deshidrogenación de dicha fase.

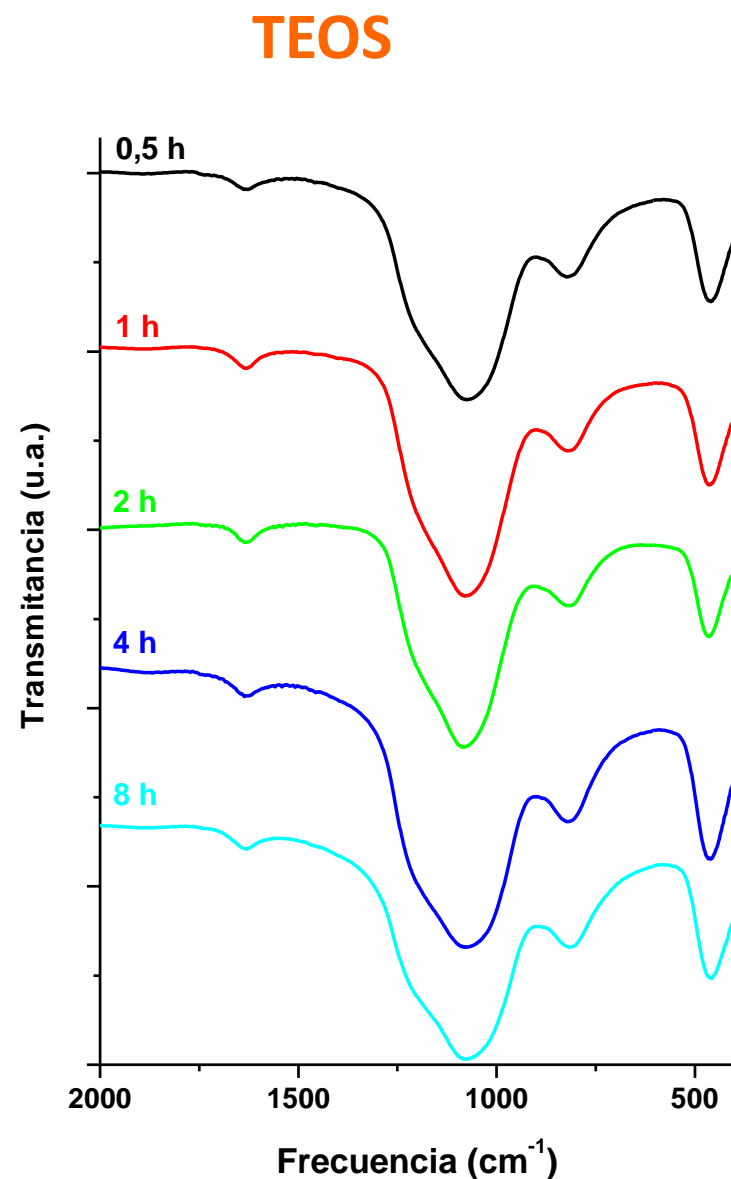
TEOS/PMDS = 1 h

TREOS/PDMS = 8 h

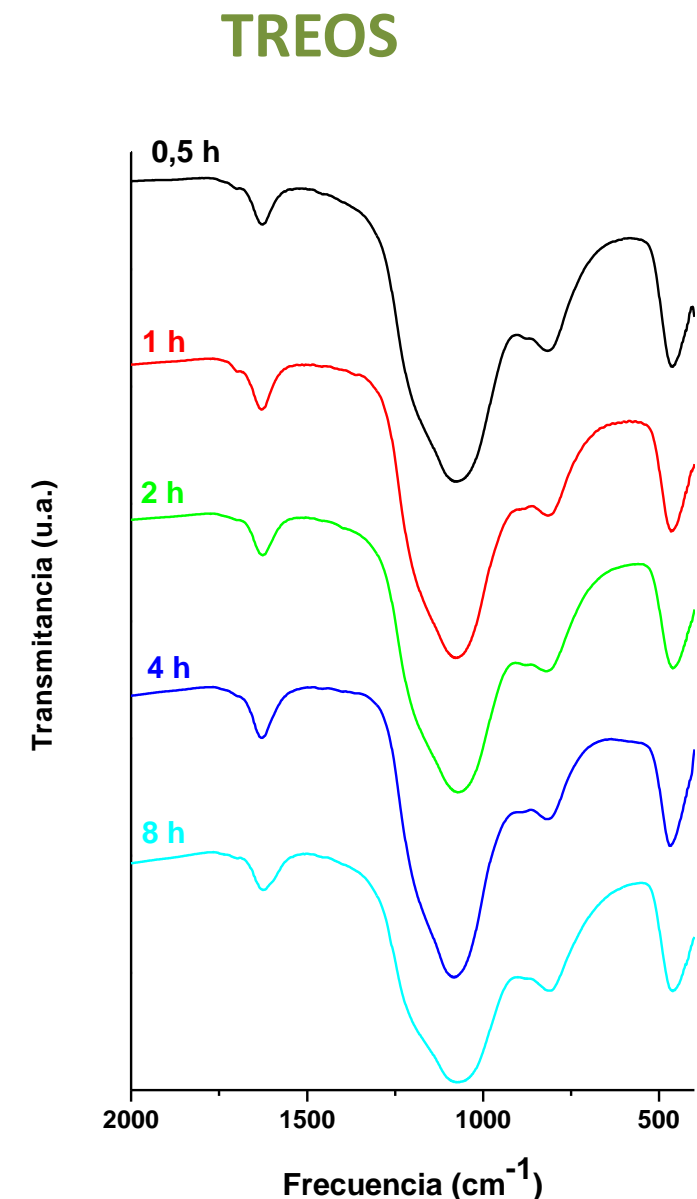
T pirólisis (h)	I(D)/I(G)	L (nm)
0.5	1.11	3.97
1	1.16	3.80
2	1.14	3.86
4	1.16	3.80
8	1.32	3.34

(1) D.S. Knight, W.B. White, "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy," *J. Mater. Res.*, 4 [2], 385-393 (1989).

RESULTADOS: Estructura- Espectroscopía Infrarroja.



Espectro típico de SiOC
 σ_{as} Si-O-Si = 1170, 1080 cm⁻¹
 δ O-Si-O = 460 cm⁻¹
 σ_{as} SiX₄ (X=C,O) = 810 cm⁻¹



En el caso del sistema **TREOS/PDMS** se observa un desdoblamiento de la banda de 810 cm⁻¹ que indica una mayor incorporación de carbono en la red vítrea.

En ambos casos, independientemente del tiempo de pirólisis el espectro se mantiene lo que indica la estabilidad estructural del material independientemente del alcóxido de silicio empleado.

RESULTADOS: Composición- Análisis químico

TEOS

t.pirólisis (h)	C (%)	Fórmula SiOC (SiC _x O _{2(1-x)} + yC _{libre})	C libre (%)
0.5	10.42	SiC _{0.14} O _{1.72} + 0.40 C	74
1	10.78	SiC _{0.14} O _{1.72} + 0.42 C	75
2	11.33	SiC _{0.17} O _{1.65} + 0.41 C	70
4	10.76	SiC _{0.17} O _{1.66} + 0.38 C	70
8	10.29	SiC _{0.14} O _{1.72} + 0.39 C	73

TREOS

t.pirólisis (h)	C (%)	Fórmula SiOC	C libre (%)
0.5	9.80	SiC _{0.15} O _{1.69} + 0.35C	69
1	9.78	SiC _{0.15} O _{1.69} + 0.35C	69
2	9.86	SiC _{0.17} O _{1.67} + 0.33C	66
4	10.22	SiC _{0.15} O _{1.69} + 0.37C	70
8	9.60	SiC _{0.15} O _{1.70} + 0.34C	70

En el sistema **TREOS/PDMS**, la incorporación de C en la red vítrea es mayor, lo que se traduce en una menor cantidad de C_{libre}. Para el caso del sistema **TEOS/PDMS**, al aumentar el tiempo de pirólisis hasta 8h, se aprecia una disminución del C en la red vítrea y un aumento de C_{libre}. Este hecho no se aprecia en el caso del sistema **TREOS/PDMS**.

CONCLUSIONES:

Los SiOC obtenidos a partir de TEOS y TREOS presentan notables diferencias. Los SiOC del sistema TEOS/PDMS están formados por agregados de partículas y son macroporosos con un $d_{\text{poro}} \approx 15\mu\text{m}$. Sin embargo, los SiOC del sistema TREOS/PDMS son micro/mesoporosos con $d_{\text{poro}} < 4\text{ nm}$ con elevada SE. El tiempo de pirólisis a 1100 °C influye de diferente manera, en el caso del sistema TEOS/PDMS al aumentar el tiempo de pirólisis disminuye el d_{poro} y la porosidad, por otro lado en el sistema TREOS/PDMS disminuye la SE, en ambos casos se aprecia un aumento de la sinterización. El tamaño de la fase de C_{libre} disminuye en ambos casos al aumentar el tiempo de pirólisis, si bien este cambio comienza a ser apreciable para TEOS/PDMS a 1 h y para TREOS/PDMS a 8 h. El sistema TREOS/PDMS incorpora cantidades ligeramente mayores de carbono en la red vítrea así como una menor cantidad de C_{libre}, si bien estos cambios son muy someros.