

Obtención por vía SHS-AE de compuesto cerámico $\alpha\text{SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$

J.L. García-Jacomino*, R. Quintana-Puchol, A. Cruz-Crespo, M. Alvarez-Luna
 Centro de Investigaciones de Soldadura (CIS), Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central
 "Marta Abreu" de Las Villas, Carretera a Camajuaní km 5½, Santa Clara, Villa Clara, CP. 54830, Cuba

Obtaining through SHS-EA way of ceramic composite $\alpha\text{SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$

Obtenció del compost ceràmic $\alpha\text{SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$ mitjançant el procés SHS-AE

Recibido: 1 de febrero de 2014; revisado: 9 de abril de 2014; aceptado: 10 de abril de 2014

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados experimentales de la obtención del compuesto cerámico $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$ mediante el proceso SHS-AE (síntesis auto-sostenida de alta temperatura combinada con arco eléctrico) a partir del sistema vidrio sódico-cálcico-Al-C. Se utilizó horno de arco eléctrico con atmósfera de argón para la reducción del contenido de sílice presente en el vidrio con aluminio. La combinación de la energía de la reacción de formación del Al_2O_3 con la del arco eléctrico provee suficiente energía térmica para superar las barreras cinéticas asociadas con la reacción de formación de los componentes cerámicos. A partir de las relaciones estequiométricas de las materias primas, (polvos que se compactan en forma de pastilla) se efectúa la síntesis alcanzando una temperatura superior a los 2500 K formándose el compuesto $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$. Las muestras obtenidas se caracterizaron por DRX y MEB-EDX confirmando la obtención simultánea de $\alpha\text{SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$.

Palabras claves: Abrasivo $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$; carburo de silicio; óxido de aluminio; SHS-AE; MEB.

SUMMARY

In the present work shows of the experimental results to obtain through SHS-EA way of ceramic composite $\alpha\text{SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$ using glass-Al-C system as raw materials, by the SHS-EA process (Self-Sustained High-Temperature Synthesis combined with an electric arc). An electric arc oven was used under argon atmosphere, to reduce the SiO_2 existent in the glass with aluminum. The combination of the energy from the exothermic reaction of alumina with the electric arc allowed the threshold of the thermal energy to be overcome kinetics borders associate with formation

reaction of composite. On the basis of the stoichiometric relations of the raw materials, in powder, to be pressed in pellets, the synthesis was performed reaching temperatures over 2500 K, forming the composite $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$. The samples obtained were analyzed by XRD and SEM-EDX confirming the simultaneous production of $\alpha\text{SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$.

Keywords: $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$ Abrasive; SHS-EA; SEM; Silicon carbide; Aluminum oxide.

RESUM

Aquest treball mostra els resultats experimentals de l'obtenció del compost ceràmic $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$ mitjançant el procés SHS-AE (síntesi auto-sostenida d'alta temperatura combinada amb arc elèctric) a partir del sistema vidre sòdic-càlcic-Al-C. Es va utilitzar forn d'arc elèctric amb atmosfera d'argó per a la reducció del contingut de sílice present en el vidre amb alumini. La combinació de l'energia de la reacció de formació del Al_2O_3 amb la de l'arc elèctric proveeix suficient energia tèrmica per superar les barreres cinètiques associades amb la reacció de formació dels components ceràmics. A partir de les relacions estequiomètriques de les matèries primeres, (pols que es compacten en forma de pastilla) s'efectua la síntesi aconseguint una temperatura superior a 2500 K formant el compost $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$. Les mostres obtingudes es van caracteritzar per DRX i MEB-EDX, confirmant l'obtenció simultània de $\alpha\text{SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$.

Paraules clau: Abrasiu $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$, Carbur de silici, Òxid d'alumini, SHS-AE, MEB

*autor para la correspondencia: jacomino@uclv.edu.cu

INTRODUCCIÓN

El uso de la síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS o Self-Propagating High-Temperature Synthesis) para la obtención simultánea de compuestos cerámicos [1-5] -en forma de complejo mixto cerámico- o reforzamiento de aleaciones [6, 7], ha sido reportada en varios trabajos científicos. Sin embargo es reciente la combinación de la energía del arco eléctrico (AE) sostenido durante todo el proceso SHS, para superar la barrera energética de las reacciones en la síntesis del complejo cerámico SiC-Al₂O₃ [8, 9].

Este proceso consiste en iniciar la reacción a partir de una fuente de energía externa (arco eléctrico). El calor exotérmico ayuda a que se propague a través de los reactantes por todo el volumen y se realice energéticamente, el proceso auto-sostenido, a la vez que se mantiene aplicada la energía externa. Esta sinergia energética facilita la formación de fases simultáneas estrechamente asociadas en un corto lapso de tiempo [10].

Las características del proceso durante la reacción de los reactantes son la auto-generación de una alta temperatura (≈ 3500 K), una propagación rápida del frente de combustión (entre 5 y 10 cm/s), altas velocidades de calentamiento (por encima de 10⁶ K/s), y un gradiente térmico por encima de 10⁷ K/cm en el frente de combustión [11]. Los valores de temperatura, velocidad de la combustión, etc. están en función directa de las características y preparación de las materias primas utilizadas y de los parámetros del proceso.

El objetivo de este trabajo se enmarca en obtener un compuesto cerámico SiC-Al₂O₃-CaAl₄O₇ mediante el proceso SHS-AE a partir del sistema vidrio sódico-cálcico-Al-C.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las materias primas utilizadas fueron: vidrio sódico-cálcico, carbón vegetal y aluminio.

El vidrio sódico-cálcico se utiliza como fuente de silicio y oxígeno. Este juega un papel estabilizador del arco eléctrico, actuando como agente fundente en la síntesis e influye en el carácter ácido-básico de la reacción.

Proveniente de botellas de desecho doméstico, el vidrio se muele en tambor cerámico rotatorio de 250 mm de diámetro, a una velocidad de 150 rpm durante 30 minutos con 25 bolas de cerámica Ø ≈ 25 - 30 mm para minimizar el efecto triboquímico y de contaminación. Para estandarizar el tamaño de partícula [12] se tamiza con malla de acero inoxidable No. 200 según ASTM E11 - 09e1 (75 µm) [13], en la tamizadora sónica tipo ATM Sonic Sifter con una amplitud de vibración de 8 y en un tiempo de 10 minutos. Disminuir el tamaño del grano permite aumentar la super-

ficie específica > 360 cm²/g (aumento de energía superficial) y aumentar la reactividad-velocidad de la reacción a través de mecanismos difusivos [14].

El carbón vegetal se muele siguiendo el procedimiento similar al utilizado en el vidrio, pero con una velocidad de trituración de 100 rpm durante 45 minutos y se tamiza con una amplitud de vibración de 10 y en un tiempo de 10 minutos con malla de acero inoxidable No. 200 según ASTM E11 - 09e1 (75 µm) [13] para estandarizar el tamaño de partícula.

El aluminio empleado es de la firma alemana Merck con una pureza ≥ 99 % (aluminio para síntesis) de color gris plateado con tamaño de partícula < 20 µm. El aluminio no solo tiene la función de reducir la "sílice" presente estructuralmente en el vidrio sódico-cálcico, sino que su reacción REDOX genera una alta energía que es aprovechada en el proceso, aspecto que se abordará en detalle más adelante.

Los reactantes se pesaron en una balanza analítica digital, para una carga máxima de 200 ±0,05 mg y se mezclaron en túbula modelo WAB T2A durante 15 minutos para lograr una mezcla homogénea.

Los resultados del balance de masa en base a la estequiometría de la reacción se exponen en la tabla I.

Los polvos, una vez pesados, son compactados mediante un molde de acero en una prensa hidráulica a 386 MPa, a partir del peso y dimensiones volumétricas, en 10 de las pastillas (diámetro 10 mm y altura 3 mm), se obtienen valores de densidad que oscilan entre los 1,79 y 2,05 g/cm³, con porosidades aparentes que oscilan entre los 21,92 % a 10,31 %, respectivamente. Estas porosidades dependen de la presión de compactación de la pastilla.

Esto posibilita una intimación intergranular adecuada y favorece que la reacción se propague eficientemente en todo el volumen, aumentando el rendimiento y la calidad de los productos obtenidos.

El comprimido o pastilla es colocado en crisol de grafito dentro del horno de fusión por arco eléctrico y se comienza a suministrar gas inerte (argón) al interior del horno, eliminando de esta forma el contenido de aire que se encuentra, garantizando que la reacción ocurra por vía aluminotérmica [15].

Se conecta la fuente, suministrando una corriente de 100 A y una tensión de 36 V, se establece el arco eléctrico entre los electrodos de tungsteno-crisol-pastilla. El arco se mantiene encendido durante 2 minutos.

Cuando se enfría el reactor se extrae la pastilla, se tritura manualmente en un mortero de ágata y se homogeniza. Se tamiza por malla de 325 Mesh (45 µm) antes de ser caracterizada mediante DRX.

Las fases de los productos fueron identificadas por difracción de rayos X, empleando un equipo SIEMENS D5000

Tabla I. Balance de masa de la carga de reactantes

n (g/mol)	3(65)	4,2(27)	3(12)	3(40)	2(102)	Relación Molar	
Relaciones estequiométricas	(3SiO ₂ +0,3O)	+ 4,2 Al	+ 3 C	→ 3 SiC	+ 2,1 Al ₂ O ₃	3:4,2:3	3:2,1
Masa (g)	100,00	61,24	19,47	65,00	115,71		
Por cientos	55,34	33,89	10,78	37,04	62,96		
						Reactantes	Productos
Densidades (g/cm ³)	2,05	2,70	2,22	3,2	4,00	2,32	3,60
Dureza Mohs	6,5	2,5	1,0	9,5	9,0	3,33	9,25

n: factor estequiométrico, relaciones molares se refieren al Si-Al-C

usando radiación $\lambda\text{Cu}(K_{\alpha 1}) = 1,5406 \text{ \AA}$, barriendo de 15° hasta 100° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de $0,43 \text{ s}$, la energía del tubo ajustada en 40 kV y 30 mA . La MEB-EDX se realizó en el equipo Phillips XL30 dotado con EDX-DX4 operado desde 20 hasta 25 kV .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del vidrio sódico-cálcico

La composición química del vidrio sódico-cálcico se muestra en la Tabla II, usando métodos volumétricos, gravimétricos para determinar SiO_2 , Al_2O_3 y AAS para determinar Na_2O y el CaO . El polvo de este vidrio presenta una densidad picnométrica de $2,05 \text{ g/cm}^3$, una dureza de $6,5$ Mohs, la capacidad calorífica de $0,85 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$, conductividad térmica de $0,63 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$.

Tabla II. Composición química del vidrio sódico-cálcico empleado

Óxidos	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3
(% en masa)	74,08	12,60	11,82	1,50
moles	1,233	0,203	0,211	0,015

A partir de la composición química del vidrio sódico-cálcico (Tabla II), se calculan las relaciones molares de los elementos químicos o sus óxidos y se determina la fórmula cristaloquímica hipotética del vidrio sódico-cálcico:



Esta fórmula tiene como objetivo valorar el potencial reactivo de la relación $\text{O}:(\text{Si}+\text{Al})$ del vidrio y como posible base de cálculo estequiométrico para el balance de sustancias en la síntesis de la cerámica compleja.

Como se puede observar en la Ecuación (1), el número de moles del catión silicio es $1,23$, lo que representa el $34,63 \%$ másico de todos los elementos químicos del vidrio y el $65,07 \%$ respecto al total de los componentes catiónicos, lo que constituye sin lugar a dudas que el vidrio sódico-cálcico es una fuente de silicio ($34,63 \%$) para la formación prevista de SiC .

El equipo de MEB-EDX se operó a 25 kV y se toman imágenes de electrones secundarios a $200\times$, que muestran la morfología de los granos (Figura 1); así como un análisis semi-cuantitativo de los elementos químicos presentes.

Los granos tienen una morfología con caras rectas y terminaciones angulosas, típicas de estos materiales de fractura irregular concoide, cuando son sometidos a un proceso de molienda, su tamaño $\leq 75 \mu\text{m}$ propicia una energía superficial que favorece su reactividad.

El silicio es parte de la materia prima básica y es el ión formador del retículo desordenado del vidrio, el sodio y el calcio rompen determinados enlaces del andamiaje reticular, disminuyen la temperatura de fusión y aumentan la reactividad química.

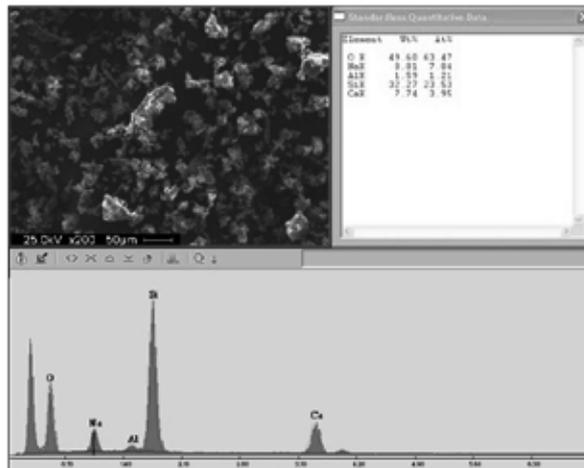
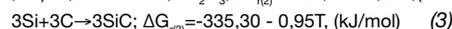


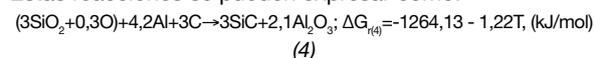
Figura 1. MEB-EDX del vidrio sódico-cálcico usado

Reacciones en el sistema vidrio sódico-cálcico-Al-C

Las dos reacciones principales involucradas en el sistema vidrio-Al-C (la parte activa de la red del vidrio expresada como: $\text{SiO}_2+0,3\text{O}$), se muestran a continuación:



Estas reacciones se pueden expresar como:



En ausencia de oxígeno libre atmosférico, la reducción del " SiO_2+O_2 " del vidrio se realiza por la reacción exotérmica del aluminio acorde con la Ecuación (2) y este calor generado por la oxidación del aluminio propicia la formación del SiC acorde con la Ecuación (3).

No se descarta la concurrencia de reacciones de ecuación:



Si la reducción del $(\text{SiO}_2+0,3\text{O})$ ocurre por vía carbotérmica (Ecuación 5) desprende CO (debido a la alta temperatura que circunda al sistema), que es además, un agente reductor e influye en el rendimiento final de la reacción. Para conocer la probabilidad de que la reacción de reducción del vidrio ocurra por vía carbotérmica o por vía aluminotérmica, se calcula la variación de la energía libre en función del incremento de la temperatura (Figura 2).

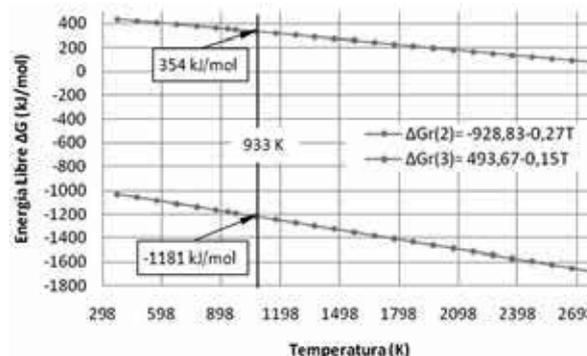


Figura 2. Gráfico de Energía Libre respecto a la Temperatura para las reacciones de reducción por vía aluminotérmica (2) y carbotérmica (3) en el sistema vidrio sódico-cálcico-Al-C

En la Figura 2 se puede observar que a temperatura ambiente (298 K), las condiciones termodinámicas para que ocurra la reducción del vidrio por vía aluminotérmica, según la Ecuación (2), son probables, ya que $\Delta G < 0$ y en el caso de la reducción por vía carbotérmica, según la Ecuación (5), sería muy poco probable, pues $\Delta G > 0$. A esta temperatura existe probabilidad que ocurra la reacción (2), pero la velocidad de la reacción sería muy lenta, provocando que la eficiencia del proceso sea baja.

Al aplicar el arco eléctrico (AE) a la pastilla de reactantes, se incrementa la temperatura violentamente y se alcanzan los 933 K casi instantáneamente, temperatura a la que funde el aluminio. En la Figura 2 se observa que para esta temperatura, ($\Delta Gr_{(2)} \ll \Delta Gr_{(3)}$) por lo que queda demostrado, desde el punto de vista termodinámico, que la reacción REDOX va a efectuarse preferentemente por vía aluminotérmica.

Caracterización por DRX y MEB de los productos finales

El difractograma de rayos X de los productos finales de la síntesis empleando la relación molar (RM) 3:4,2:3 (estequiométrica, según la Ecuación 4), se muestra en la Figura 3

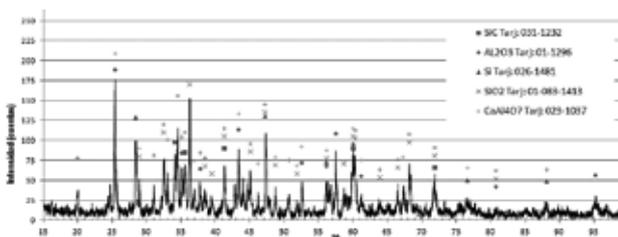


Figura 3. Difractograma de rayos-X del producto de la síntesis del sistema vidrio sódico-cálcico-Al-C con relación molar 3:4,2:3

Se observa un producto multifásico, complejo, compuesto fundamentalmente por Al_2O_3 , SiC, Si, SiO_2 y $CaAl_4O_7$. En la Tabla III se muestran las reflexiones identificadas en el difractograma.

Tabla III. Reflexiones principales y sus fases asociadas

No.	d (Å)	Int. Rel. (%)	Fase
1	4,4531	14,59	$CaAl_4O_7$
2	3,5094	100,00	Al_2O_3 ; $CaAl_4O_7$
3	3,1430	57,84	Si
4	3,0870	22,69	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
5	2,8821	16,80	$CaAl_4O_7$
6	2,7566	42,74	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
7	2,7122	30,06	$CaAl_4O_7$
8	2,6290	44,17	SiC
9	2,5967	65,70	$CaAl_4O_7$
10	2,5538	32,05	Al_2O_3
11	2,5216	36,11	SiC; $CaAl_4O_7$
12	2,4783	81,73	SiO_2
13	2,4392	12,72	$CaAl_4O_7$
14	2,3824	19,17	Al_2O_3 ; $CaAl_4O_7$
15	2,3398	14,98	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
16	2,2830	8,98	SiO_2
17	2,1857	38,98	SiC; SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
18	2,0875	51,01	Al_2O_3 ; $CaAl_4O_7$
19	2,0120	26,68	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$

20	1,9658	10,61	$CaAl_4O_7$
21	1,9235	59,09	Si; SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
22	1,8698	15,66	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
23	1,8014	12,86	$CaAl_4O_7$
24	1,7642	8,72	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
25	1,7419	24,03	Al_2O_3 ; $CaAl_4O_7$
26	1,6377	21,30	Al_2O_3 ; Si; SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
27	1,6034	48,09	Al_2O_3
28	1,5745	16,66	SiO_2
29	1,5414	39,37	SiC; Al_2O_3 ; SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
30	1,5352	37,78	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
31	1,5154	12,90	Al_2O_3 ; $CaAl_4O_7$
32	1,4572	5,56	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
33	1,4061	13,47	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
34	1,3912	15,93	$CaAl_4O_7$
35	1,3758	34,41	SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
36	1,3146	23,57	SiC; SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
37	1,2439	6,71	Si; $CaAl_4O_7$
38	1,1895	4,40	Al_2O_3 ; SiO_2 ; $CaAl_4O_7$
39	1,1088	5,47	Si; $CaAl_4O_7$
40	1,0430	11,08	SiC; Si

La inequívoca identificación mineralógica de las cinco fases presentes en la muestra sinterizada reafirma la coincidencia de que el conjunto de estas presentan exactamente el mismo número de elementos químicos que los reportados por el análisis de MEB (Figura 4, c).

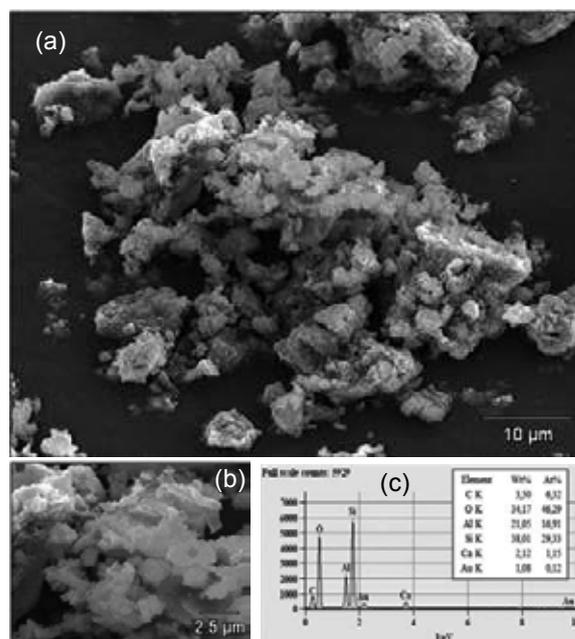


Figura 4. Micrografía de electrones secundarios (a) 2000X y (b) 8000X con EDX (c) del producto final de la reacción del sistema vidrio sódico-cálcico-Al-C con relación molar 3:4,2:3

A partir de los contenidos individuales de los elementos químicos expresados en At-% (considerando el contenido del revestimiento de Au) se determina por recálculo estequiométrico el contenido de cada una de las fases. Esto permite realizar una valoración semicuantitativa con relativa facilidad, en comparación con la complejidad de realizarlo con estándares internos o externos.

Por ejemplo el contenido atómico de C (6,32 At-%) representa exclusivamente la cuantía másica porcentual de SiC (11,69 %) y el de Ca (1,15 At-%) expresa únicamente el

contenido másico de CaAl_4O_7 (13,75 %). Al considerar el reporte total de At-% de Al, Si y O se calcula el contenido másico de las restantes fases reportadas por DRX, el cual es expuesto en la Tabla IV. El contenido de los componentes abrasivos de alta prestación en la cerámica compleja oscila entre 54 y 55 %. El resto de los componentes (SiO_2 y Si) constituyen abrasivos de ligera menor categoría. En general esta cerámica, por su composición mineralógica, presenta una dureza promedio de 8 en la escala de Mohs, lo que significa un abrasivo de dureza típica de amplio espectro de utilización como polvo abrasivo para devastar metales o como pasta para bruñirlos.

Tabla IV. Contenido de las fases presentes en la muestra obtenida

Fases	$m_{\text{exp}}-\%$	$m_{\text{ajust}}-\%$	Dureza
Al_2O_3	28,99	29,32	9,0
SiO_2	27,42	27,74	7,0
CaAl_4O_7	13,75	13,91	8,5
SiC	11,69	11,82	9,5
Si	17,01	17,21	6,5
Total	98,85	100	8,0*

Nota. La suma de At-% reportado por MEB es 99,93 %. * Dureza promedio

La presencia del corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), (Referencia: 01-1296), confirma la ocurrencia de la reacción REDOX por vía aluminotérmica, según la Ecuación (2). Su $m_{\text{exp}}-\%$ = 28,99 %, no coincide con los resultados de rendimiento teórico calculados en función de la estequiometría de las reacciones (Tabla I). Esto podría estar relacionado con la formación de CaAl_4O_7 (dialuminato de calcio), (Referencia: 023-1037), con un $m_{\text{exp}}-\%$ = 13,75 %, que se obtiene por la recombinación del "CaO" presente en la red del vidrio con el óxido de aluminio, confirmando la predicción de la posibilidad de formación de espinelas, las cuales no constituyen impureza por su alta dureza.

El catión Al^{3+} representa másicamente el 21,05 %, distribuido en dos fases del producto final: Al_2O_3 y CaAl_4O_7 con un 72,89 % y 27,11 %, respectivamente (Tabla V), aunque no se descarta que cierta cantidad se vaporice por la alta temperatura que se alcanza durante el proceso.

La presencia de la fase SiO_2 (Referencia: 01-083-1413), con $m_{\text{exp}}-\%$ = 27,42 %, es indicador de que las reacciones previstas ocurren parcialmente, además de que sucede un fenómeno de reordenamiento atómico, pues los tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$, formadores de la red tectosilicática amorfa del vidrio, van a tomar posiciones ordenadas a mayor alcance (estado cristalino).

Este comportamiento probablemente ocurre por dos factores: el primero relacionado directamente con la reacción

REDOX, pues el aluminio al reducir el vidrio en una primera etapa, forma preferentemente Al_2O_3 y una parte de éste interactúa con el "CaO", que se encontraba en forma iónica como estabilizante de los oxígenos puentes, formando CaAl_2O_4 (monoluminato de calcio). A temperaturas superiores $\approx 1473,15$ K estos dos compuestos reaccionan entre sí formando definitivamente el CaAl_4O_7 [16].

El segundo factor estrechamente relacionado con el primero, se debe a que simultáneamente, los cationes de R-O-SiO_2^- (radical de la cadena silicática) o anión complejo tienden a formar estructuras estables. Con el incremento de la temperatura se fragmentan hasta miembros básicos $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ y Ca^{2+} que interactúan con los agentes reductores: C y Al. Dicho de otra forma, el SiO_2 ($T < 1975$ K) se forma en la primera etapa al extraer el oxígeno y posteriormente se forma el Si ($T > 1975$ K), una parte del mismo reacciona con el C para formar el SiC ($T \approx 2300$ K), quedando inestable la estructura silicática.

El contenido de aire ocluido en los poros de la pastilla interacciona a las temperaturas presentes con el C formando CO. La otra fuente, de obtención del CO es la interacción del carbono con el SiO_2 , formado tanto en estado líquido, como sólido. Con el incremento de la temperatura, se puede inferir una competencia los elementos reductores (Al y C) por el oxígeno, donde el aluminio es el agente iniciador y el carbono finaliza el proceso con la formación de SiC por su carácter dual.

La fase SiC, constituye el producto de menor cantidad ($m_{\text{exp}}-\%$ = 11,69 %), (Referencia: 00-031-1232), se forma preferentemente a altas temperaturas por la infiltración del Si, en el carbón vegetal. El rendimiento es consecuencia directa de que parte del silicio no reacciona, quedando en estado libre y en forma de sílice.

La fase Si se manifiesta con $m_{\text{exp}}-\%$ = 17,01 % y representa porcentualmente el 38,04 % de las fases obtenidas en el producto final distribuido en tres fases: SiO_2 (12,82 %), SiC (8,19 %) y Si (17,01 %). La presencia de Si y SiC es indicador del desarrollo de la reacción de reducción del vidrio por parte del aluminio y del rendimiento de la reacción de formación de la fase SiC, este último aspecto está relacionado posiblemente por la insuficiencia del carbón vegetal, lo que indica que se debe aumentar la cantidad de carbono.

En la Figura 4, se muestra un análisis más detallado (MEB-EDX) de los granos del producto final de la síntesis (a) y (b), así como un análisis semi-cuantitativo (c). Se observa la morfología de los granos (Figura 4 (a)) donde predominan las caras rectas y ángulos agudos, típicos de la fractura de este tipo de material, con una distribución irregular de los tamaños de granos ($\approx 1,5 - 35$ μm). Con un aumento de 8000X (Figura 4 (b)), se observa que los pequeños granos

Tabla V. Distribución másica de elementos de los productos con relación molar 3:4,2:3

Fase	Masa molar (g/mol)	$m_{\text{exp}}-\%$	Mol. de Sust.	Cationes				Anión			
				Al		Si		O ₂			
				Masa	%	Masa	%	Masa	%		
Al_2O_3	101,96	28,99	0,28	15,34	72,89			13,65	39,94		
SiO_2	60,08	27,42	0,46			12,82	33,72	14,60	42,73		
CaAl_4O_7	260,00	13,75	0,05	5,71	27,11			2,12	5,92		
SiC	40,10	11,69	0,29			8,19	21,54	3,50			
Si	28,09	17,01	0,61			17,01	44,75				
Totales		98,86	1,69	21,05	100	38,02	100	2,90	3,50	34,17	100

tienen una morfología similar a las de mayor tamaño, con bordes y superficies irregulares producida por la fractura frágil durante el proceso de trituración.

El EDX (Figura 4 (c)) muestra los elementos presentes (C, O, Al, Si y Ca) en rangos de valores (Wt-% y At-% expresados en porcentajes de masa y atómico del elemento respectivamente), que indican la presencia en los productos de la síntesis y reafirma la volatilización total del sodio como Na_2O . La presencia de Au se debe a que las muestras fueron cubiertas por vaporización con este elemento altamente conductor y cuyo espesor afecta muy poco las relaciones másicas y atómicas de todos los productos.

CONCLUSIONES

La caracterización mediante DRX y MEB-EDX corroboran la obtención del compuesto cerámico $\alpha\text{-SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ mediante el proceso SHS-AE con relaciones estequiométricas de los reactantes. La presencia de fases de Si y SiO_2 indica que se deben incrementar el carbono y/o aluminio en la mezcla inicial.

Se corrobora que el vidrio sódico-cálcico constituye una fuente activa para la síntesis del complejo cerámico por su carácter dual como portador de los elementos básicos (Si y Ca) y oxidante. Esta característica, en combinación el proceso (SHS-AE) permite obtener una temperatura superior a los 2500 K propiciando además, la formación simultánea del SiC y el Al_2O_3 .

AGRADECIMIENTOS

Los autores muestran su agradecimiento al Programa de Cooperación Interuniversitaria CAPES-Brasil / MES-Cuba debido a que este trabajo se vincula al proyecto CAPES/MES-CUBA PROJETOS 146/12.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bandyopadhyay, D., et al., *Fabrication of Al₂O₃-SiC_W in situ composite through a new combustion technique*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **32**(1): p. 75-82.
2. Lee, J.H., et al., *Characteristics of Al₂O₃-SiC composite powder prepared by the self-propagating high-temperature synthesis process and its sintering behavior*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(1): p. 945-954.
3. Pathak, L.C., et al., *Effect of Heating Rates on the Synthesis of Al₂O₃-SiC Composites by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Technique*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(5): p. 915-920.
4. Kim, S.-B., *Synthesis of Al₂O₃/SiC composites by the SHS microwave heating process*. Metals and Materials International, 2002. **8**(5): p. 455-458.
5. Podbolotov, K., *SHS in the Al-SiO₂-C system: The effect of additives*. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2010. **19**(4): p. 244-252.
6. Egizabal, P., et al., *Desarrollo y caracterización de un material compuesto de matriz de aluminio 6061 y partículas de TiB₂*. Revista Metalurgia, 2010. **46**: p. 128-132.
7. Erauskin, J.I., A. Sargyan, and J.L. Arana, *Síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) del masteralloyFe(TiMo)C utilizando ferroaleaciones*. Revista Metalurgia, 2009. **45**(3): p. 174-180.
8. García-Jacomino, J.L., et al., *Caracterización de la Cerámica Compuesta SiC-Al₂O₃ Obtenida Mediante Proceso EA-SHS* Acta Microscópica, 2009. **18**(C): p. 243 - 244.
9. García-Jacomino, J.L., *Obtención del abrasivo SiC-Al₂O₃ por combinación del proceso auto-sostenido y la energía del arco eléctrico a partir del sistema vidrio sódico-cálcico-Al-C*, in *Centro de Investigaciones de Soldadura*. 2013, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas: Santa Clara. p. 150.
10. García-Jacomino, J.L., et al., *Obtención y Caracterización del Compuesto Cerámico SiC-Al₂O₃ a Partir de Mineral de Cuarzita y Carbón Vegetal Mediante Proceso Aluminotérmico con Asistencia del Arco Eléctrico (PA+EAE)*. QUIMICA HOY, Chemistry Sciences, 2009. **1**(0): p. 48-53.
11. Lee, J.H., S.K. Ko, and C.W. Won, *Sintering behavior of Al₂O₃-TiC composite powder prepared by SHS process*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**: p. 989-996.
12. Hernández, R.J., *Utilización de aluminosilicatos cubanos no tradicionales en la fabricación de vidrio sódico-cálcico*, in *Departamento de Materiales*. 2005, IMRE: Ciudad Habana.
13. ASTM, *Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes*. 2009, ASTM International: West Conshohocken, Pennsylvania 19428-2959, United States.
14. Vaniukov, A.V., *Teoría de los procesos pirometalúrgicos*, ed. Metalurgia. 1973.
15. García-Jacomino, J.L., et al., *Obtención y Caracterización del Compuesto Cerámico SiC-AL₂O₃ a Partir de Mineral de Cuarzita y Carbón Vegetal*. Acta Microscopica, 2009. **18**(1): p. 59-66.
16. Aza, A.H.d., M. Moset, and P. Pena, *Materiales de Al₂O₃-MgAl₂O₄-CaAl₁₂O₁₉-Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆ obtenidos mediante un proceso de sinterización reactiva entre Al₂O₃ y CaMg(CO₃)₂*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 2002. **41**(4): p. 361-366.