

ANALISIS QUIMICO DE MATERIALES A BASE DE CARBURO DE SILICIO⁽¹⁾

M.^a F. BARBA
F.J. VALLE FUENTES

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid)

RESUMEN

El carburo de silicio es un producto sintético cuyo grado de pureza varía en amplios márgenes y depende de la aplicación a que esté destinado.

En la conformación de las piezas obtenidas con CSi se emplean a menudo ligantes de naturaleza muy diversa como arcillas refractarias, chamotas, arenas, óxidos de Zr, Fe, Cr, Ni, etc. y/o componentes orgánicos.

En el presente trabajo, y como consecuencia de lo anterior, se pone de manifiesto la necesidad de realizar un análisis mineralógico del material por difracción de rayos X previamente a su análisis químico. A partir de aquel, se formulan marchas analíticas que permiten la determinación de la composición química de estos productos a nivel de macro y microconstituyentes empleando ataques ácidos con $\text{HF} + \text{SO}_4\text{H}_2$ y disgregaciones con SO_4HK . Las técnicas utilizadas han sido gravimetría, fotometría de llama, espectrofotometría y espectrometría de absorción atómica. Esta última puede sustituirse por los métodos complexométricos en la determinación de alcalinotérreos.

Chemical analysis of silicon carbide based materials

Silicon carbide is a synthetic product with a degree of purity that varies within a wide range and depends on the application for which it is to be used.

In the conformation of parts obtained with SiC, frequently bonding agents of various natures are used, such as refractory clays, chamottes, sands, oxides of Zr, Fe, Cr, Ni, etc. and/or organic components.

In the present work, and as a result of the above, it is obvious the need to perform a mineralogical analysis of the material by x-ray diffraction previous to its chemical analysis. From the former, analytic ways are formulated which enable to determine the chemical composition of these products at macro and micro-constituents levels using acid attack with $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ and disgregations with KSO_4H . The techniques used have been gravimetry, flame photometry, spectrometry and atomic absorption spectrometry. The latter may be substituted by complexometric methods in the determination of alkaline earths.

Analyse chimique des matieres a base de carbure de silicium

Le carbure de silicium est un produit synthétique dont le degré de pureté varie amplement et dépend de l'application à laquelle on le destine. Lors de la préparation des pièces obtenues avec du CSi, on emploie souvent des liants de nature très diverse tels que des argiles réfractaires, des chamottes, des sables, des oxydes de Zr, Fe, Cr, Ni, etc. et/ou des composants organiques. Ainsi le présent travail fait-il apparaître la nécessité de réaliser, avant l'analyse chimique, une analyse mineralogique de la matière par diffraction des rayons X. A partir de là, on formule des démarches analytiques qui permettent de déterminer la composition chimique de ces produits au niveau des macroconstituants et des microconstituants, en recourant aux attaques acides avec du $\text{HF} + \text{SO}_4\text{H}_2$ et aux désagrégations avec du SO_4HK . Les techniques utilisées sont la gravimétrie, la photométrie à flamme, la spectrométrie et la spectrométrie à absorption atomique. Lors de la détermination de la composition de métaux alcalino-terreux, on peut remplacer cette dernière par les méthodes complexométriques.

Chemische Analyse von Siliciumkarbid enthaltenden Werkstoffen

Siliciumkarbid (Carborundum) ist ein Syntheserzeugnis, dessen Reinheitsgrad in weiten Grenzen schwankt und von der Anwendung, für die es bestimmt ist, abhängt.

Bei der Formgebung von aus CSi hergestellten Formteilen werden vielfach Bindemittel verschiedenster Art wie feuerfeste Tone, Schamotte, Sand, ferner Zr-, Fe-, Cr- und Ni-Oxide und/oder organische Zusätze verwendet.

Von diesen Überlegungen ausgehend wird in der Arbeit die Notwendigkeit hervorgehoben, vor der chemischen Analyse des Werkstoffes eine mineralogische Untersuchung desselben mittels Röntgenstrahlenbeugung vorzunehmen. Unter Zugrundelegung dieser Untersuchung werden Analysengänge angegeben, die die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Makro- und Mikrobestandteile dieser Erzeugnisse ermöglichen, wobei Säureangriffe mit $\text{HF} + \text{SO}_4\text{H}_2$ und Aufschließung mittels SO_4HK zum Einsatz gelangen. Gravimetrie, Flammenphotometrie, Spektrometrie und Atomabsorptions-Spektrometrie waren die verwendeten Verfahren. Bei der Bestimmung erdalkalischer Komponenten kann letztere durch complexometrische Verfahren ersetzt werden.

(1) Original recibido el 11 de junio de 1985.

1. INTRODUCCION

El carburo de silicio es un producto sintético cuya preparación a escala industrial fue conseguida por Acheson (1), en 1891, calentando arena y coque en un horno eléctrico. Desde entonces el fundamento de su fabricación no ha variado sensiblemente.

Las aplicaciones prácticas de este material son muy diversas y están en consonancia con su gran dureza (9-9,5) en la escala de Mohs y su buena conductividad térmica y eléctrica. Se utiliza extensamente en la fabricación de muelas, resistencias de alta calidad para hornos eléctricos y en la industria de los refractarios (muflas para hornos tunel, gacetas, crisoles para fusión de metales no féreos, revestimiento de otros materiales refractarios, etc.).

Dependiendo de su destino, se exige al CSi ciertas características y un determinado grado de pureza. Es en su empleo como semiconductor en la industria electrónica, donde esa pureza se lleva a límites más estrictos. La presencia de contaminantes sólo puede alcanzar algunas ppm y su control químico se lleva a cabo en este caso por técnicas sofisticadas como activación neutrónica (2) y espectrometría de masas (3), o por espectrografía (4) después de una laboriosa destilación.

Cuando se utiliza como material refractario, que es quizás donde se consume un mayor tonelaje, se emplean para su conformación ligantes de naturaleza muy diversa como arcillas refractarias, chamotas, arenas, óxidos de Zr, Fe, Cr, Ni, etc. e incluso componentes orgánicos (5). Esto puede dar idea de la complejidad y variedad de materiales que existen a base de carburo de silicio.

La necesidad de controlar la composición química de estos materiales se ha hecho patente en nuestro Centro por diversas demandas recibidas de la Industria, y es comprensible porque aquella va a influir decisivamente en la refractariedad, resistencia bajo carga a alta temperatura y resistencia mecánica a la compresión.

No existen métodos normalizados que aborden el análisis químico de estos materiales. Sólo DIN (6) contempla la determinación de la pérdida por calcinación y el contenido de CSi. Los trabajos más relacionados con el tema que aparecen en la bibliografía son escasos y están publicados en revistas de difícil acceso (japonesas y de países de Este). Una excepción es el de Julietti (7). Este autor presenta un método de análisis muy elaborado y complejo donde se recogen sus largos años de experiencia en este campo. El esquema que propone para la caracterización completa del material contempla cinco tomas de muestra con sus correspondientes ataques ácidos, disgregaciones, separaciones y destilaciones.

En el presente trabajo se ha formulado una marcha analítica simple para la determinación de macro y microconstituyentes de *materiales refractarios* a base de carburo de silicio.

La existencia de componentes mineralógicos ajenos al CSi que dan origen a una serie de óxidos que deben ser tenidos en cuenta en el anterior esquema, se ha puesto de manifiesto mediante difracción de rayos X.

2. MUESTRAS

Se han seleccionado cinco refractarios a base de carburo de silicio, procedentes de distintas industrias.

Tres de las muestras han venido molidas directamente de fábrica, desconociéndose el procedimiento seguido en su pulverización. Las dos restantes se molturaron en el laboratorio con un mortero manual de carburo de wolframio hasta alcanzar un tamaño de grano $< 63 \mu\text{m}$. Mediante difracción de rayos X no se ha observado contaminación de CW procedente del mortero en las muestras. Posteriormente se secaron a 110°C hasta peso constante.

3. ANALISIS MINERALOGICO

Se ha llevado a cabo por difracción de rayos X empleando un equipo Philips, modelo PW-1140/1370/1540 en las condiciones de trabajo siguientes:

- Radiación: $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)
- Filtro: níquel
- Voltaje: 40 KV
- Intensidad: 20 mA
- Cte. de tiempo: 1 seg.
- Ranura de divergencia: $1.^\circ$
- Ranura de dispersión: $1.^\circ$
- Ranura de recepción: 0,2 mm
- c.p.s.: 2×10^2
- Velocidad de exploración: $2.^\circ/\text{min}$
- Velocidad de papel: 20 mm/min.

Los difractogramas se recogen en las figs. 1 y 2.

Como componentes fundamentales en todas las muestras se encuentran distintas variedades de carburo de silicio, principalmente el α -CSi (II) y α -CSi (III).

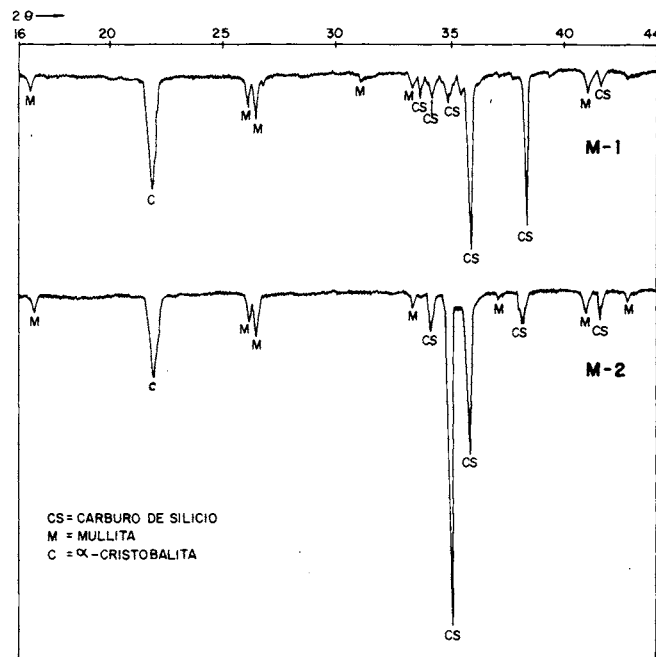


Fig. 1.— Difractogramas de rayos X de las muestras M-1 y M-2.

Las fases minoritarias son: en el caso de M-1 y M-2, mullita y α -cristobalita. Esta última presenta sus picos algo desplazados.

La difracción más intensa correspondiente al corindón aparece en el M-2 después del ataque sulfurohídrico (fig. 4). La presencia de esta fase puede deberse a un

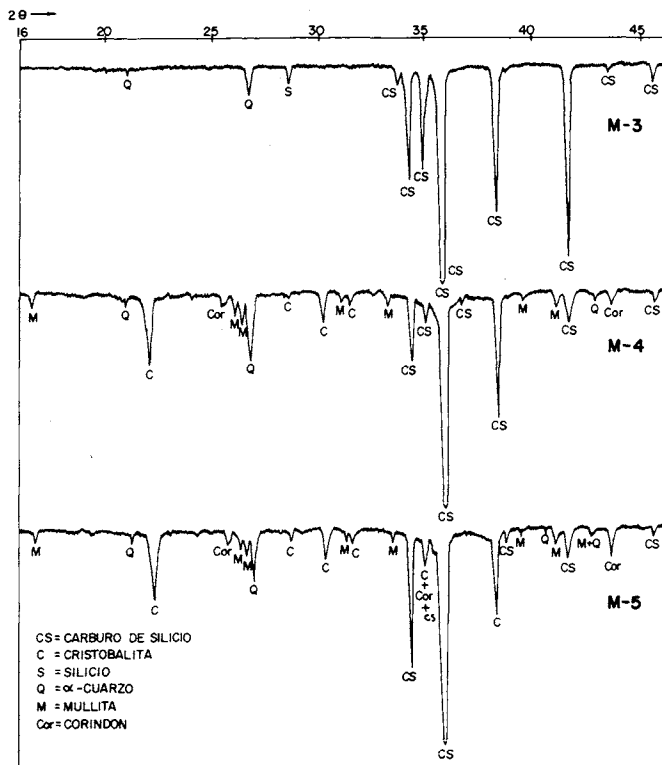


Fig. 2.—Difractogramas de rayos X de las muestras M-3, M-4 y M-5.

aumento de su concentración relativa o a una descomposición parcial de la mullita.

La muestra M-3 ofrece como fases minoritarias silicio y sílice, esta última en forma de α -cuarzo.

Las especies minoritarias de M-4 y M-5 son cristobalita, fundamentalmente, y α -cuarzo, mullita y corindón.

Las muestras M-3, M-4 y M-5 tienen picos de CSi de mayor intensidad que las anteriores. Este hecho no tiene por qué indicar un mayor contenido de este componente ni una mejor cristalización, sino que puede asociarse a diferencias en la granulometría y en la orientación.

4. ANALISIS QUIMICO.

4.1. Determinación de la pérdida por calcinación

El primer ensayo realizado ha sido la pérdida por calcinación. Sirve esta determinación para estimar el carbono así como el resto de los componentes volátiles que pueden estar presentes en la muestra. Se lleva a cabo en una mufla, partiendo de 1 g. de producto en crisol de platino y calentando a 800°C hasta peso constante (15 min. suelen ser suficientes). A esta temperatura ni el CSi ni el Si libre se oxidan significativamente mientras persiste el grafito (7).

Sobre esta toma de muestra se continúa el análisis siguiendo el esquema de la fig. 3.

4.2. Determinación de SiO₂ + Si

Se ataca la muestra a continuación con 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado (d = 1,84 g/ml) y 15 ml de FH (45%) llevando a sequedad en baño de arena. El

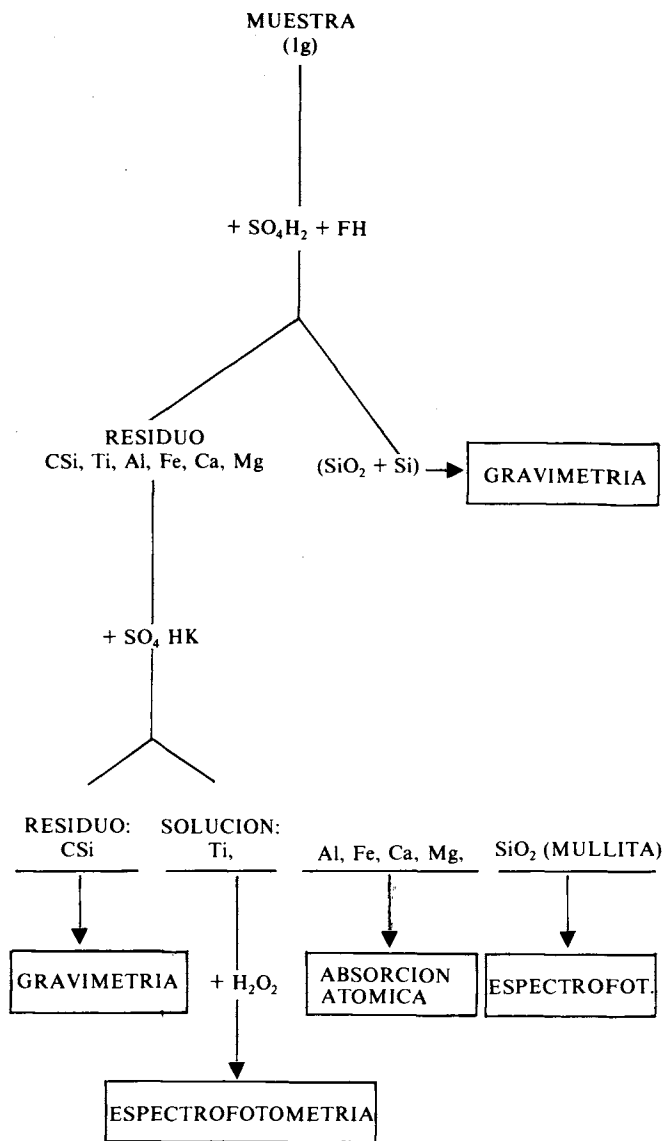


Fig. 3.—Esquema de análisis químico

tratamiento fluorhídrico se repite una segunda vez. El ácido sulfúrico residual se elimina calentando suavemente el crisol sobre un mechero de los empleados para disgregar, provisto en esta ocasión de rejilla. Una vez eliminados los humos de SO₃ se eleva la potencia del mechero para transformar los sulfatos en óxidos.

La pérdida de peso obtenida corresponde al SiO₂ + Si.

La fig. 4 presenta los difractogramas de rayos X de las muestras M-2 y M-3 después de este ensayo. En ellos se comprueba la desaparición de la cristobalita y el silicio en M-2 y del α -cuarzo en M-3, además de la modificación de las intensidades de las difracciones correspondientes a las diferentes especies de α -CSi y a la aparición de otras nuevas. Este hecho ha sido comprobado por otros autores (8). Puede también observarse que la mullita (2SiO₂.3Al₂O₃) que se encontraba como componente de la muestra M-2 no ha sido atacada, al menos apreciablemente, por lo que el SiO₂ correspondiente tendrá que ser cuantificado y sumado al obtenido por este procedimiento en un paso posterior.

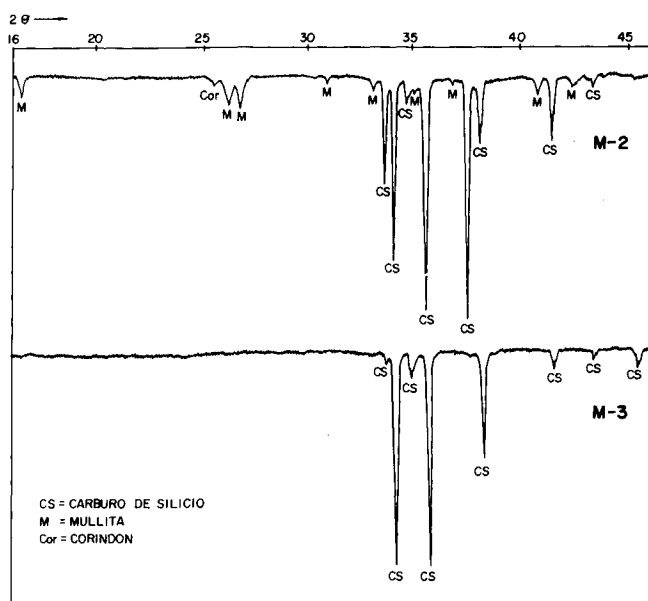


Fig. 4.—Difractogramas de rayos X de las muestras M-2 y M-3 después de su ataque sulfofluorhídrico.

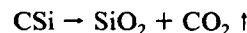
4.3. Determinación del carburo de silicio

El residuo obtenido después del ataque ácido, se disgrega con 3 g. de bisulfato potásico en mechero a baja temperatura para que los vapores de SO_3 formados por descomposición del fundente, y que son el principal reactivo disgregante, no se desprendan rápidamente. Diez minutos suelen bastar para esta operación. El proceso se da por finalizado llevando la temperatura hasta el rojo vivo durante otro período similar de tiempo para eliminar el exceso de bisulfato no descompuesto. Seguidamente se deja enfriar el crisol y el residuo se extrae disolviéndolo en CIH (1:5) caliente.

Con este tratamiento el CSi queda sin atacar y el resto de los componentes disueltos. Aquel se separa por filtración empleando papel de poro fino y se lava con agua destilada caliente para eliminar los cloruros. Se calcina a $\sim 780^\circ\text{C}$ hasta peso constante o ligero aumento del mismo (media hora suele ser suficiente).

Es muy importante en todos los pasos a lo largo del esquema analítico no sobrepasar la temperatura de

800°C ya que en atmósfera oxidante se produce, a partir de esta temperatura, la descomposición del carburo según la reacción:



con el consiguiente aumento de peso. Esto implicaría dar un valor bajo en la gravimetría del carburo de silicio y la aparición de una sílice adicional en la solución.

4.4. Determinación de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO y CaO

En la solución resultante de la disgregación con bisulfato potásico se encuentran el Al, Fe, Ti, Mg y Ca además de los alcalinos que son determinados en muestra aparte.

Según los casos estará también presente la sílice que tiene su origen en la disgregación de la mullita y la formada a partir de la descomposición del CSi si ésta ha tenido lugar, en la fusión con SO_4HK . Su control se realiza por espectrofotometría midiendo en una parte alícuota (10 ml/500 ml) a $390,0\text{ nm}$ el complejo amarillo que forma con el molibdato amónico (9). La imposibilidad de discernir entre las dos sílices obliga a tratar de evitar al máximo la descomposición del CSi en todas las etapas del análisis.

La espectrofotometría ha sido también utilizada para cuantificar los niveles de titanio en estos materiales. La alícuota correspondiente (50 ml) se lleva previamente a sequedad y se extrae con SO_4H_2 1:20, medio adecuado para llevar a cabo la formación del complejo de este elemento con el H_2O_2 cuyo máximo de absorción es a $400,0\text{ nm}$ (10).

La determinación de Al, Fe, Mg y Ca se ha abordado mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica. Se ha utilizado un Equipo Perkin Elmer, Modelo 305 con llama de óxido nitroso-acetileno, a excepción del hierro en que se ha empleado la de aire-acetileno. El calibrado en el caso de este último y del aluminio se ha realizado con patrones convencionales, de los que se dispone en el laboratorio. Para el calcio y el magnesio, se ha dispuesto de unos estándares preparados a partir de un blanco que posee la misma cantidad de fundente y ácidos que los empleados en la disgregación de las muestras. De esta forma se tiene en cuenta la impurificación de alcali-

TABLA I
ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS

MUESTRA	M-1 %	M-2 %	M-3 %	M-4 %	M-5 %
Pérdida por calcinación	0,12	0,10	1,27	1,71	0,75
Si + SiO_2	20,7	17,4	4,02	13,2	12,0
Fe_2O_3	0,86	0,69	0,19	—	—
TiO_2	0,56	0,46	0,10	0,73	0,64
Al_2O_3	8,35	9,96	1,42	19,0	20,9
MgO	0,14	0,20	0,21	0,16	0,14
CaO	0,42	0,32	0,14	2,96	3,9
Na_2O	0,04	0,05	1,12	0,16	0,20
K_2O	0,10	0,23	0,10	0,61	0,50
CSi	68,1	70,2	90,8	61,1	60,5

notérrenos que normalmente presenta el bisulfato potásico aunque sea de una calidad R.A.

Como alternativa para la cuantificación de alcalinotérreos se ha utilizado la valoración complexométrica, una vez separados el hierro, aluminio y titanio como hidróxidos. En esta ocasión y por el motivo expuesto anteriormente se han realizado ensayos en blanco (11).

4.5. Determinación del Na₂O y K₂O

Para llevar a cabo el análisis de sodio y potasio se parte de otra toma de muestra (1 g) empleándose el ataque sulfofluorhídrico descrito en el punto 4.2. Del residuo se extraen con ClH 1:1, los elementos alcalinos y otros interferentes que se eliminan a continuación por precipitación con NH₄OH y coprecipitación con SO₄(NH₄)₂ y CO₃(NH₄)₂. Estos dos últimos reactivos actúan también como tampones de ionización en la determinación posterior por fotometría de llama (12).

4.6. Resultados

Los resultados obtenidos en los análisis para muestras por triplicado se recogen en la tabla 1.

5. CONCLUSIONES

- El carburo de silicio es el único componente que queda sin atacar después de llevar a cabo dos disgregaciones consecutivas de la muestra, la primera por vía húmeda con FH + SO₄H₂ y la segunda por vía seca con SO₄HK.
- La calcinación del componente inatacado con SO₄HK a temperatura ≤ 800°C conduce a la determinación cuantitativa del carburo de silicio.
- Mediante el ataque ácido con FH + SO₄H₂, que debe realizarse en primer lugar, se eliminan y determinan el silicio y la sílice con excepción de la procedente de la mullita y de la descomposición del carburo de silicio.
- De llevar a cabo primeramente la disgregación con SO₄HK habría que modificar el esquema analítico en su totalidad ya que tanto el silicio como la sílice quedan inatacados junto al carburo de silicio.

— Para los niveles de concentración del resto de óxidos presentes como impurezas en estos materiales, los diferentes métodos analíticos que se proponen conducen a buenos resultados sin necesidad de utilizar procedimientos complicados ni técnicas sofisticadas.

BIBLIOGRAFIA

1. ACHESON, E.G.: La fabricación de una materia cristalina, sintética, que contiene carbono. *U.S. - Pat. 492 767 - 1983. Brev. Brit. 17911 (1982).*
2. LOWE, L.F., THOMPSON, H.D. y CALI, J.P.: Neutron activation analysis of silicon carbide. *Proceedings of the Conference Silicon Carbide*, pág. 221. *Edit. Pergamon Press, Oxford (1960).*
3. HANNAY, N.B. y AHEARN, A.J.: Mass spectrographic analysis of solids. *Analyt. Chem. 26 (1954) 1056.*
4. MORRISON, G.H. y RUPP, R.L.: Analysis of impurities in silicon carbide. *Proceedings of the Conference «Silicon Carbide»*, pág. 227. *Edit. Pergamon Press, Oxford (1960).*
5. KONOPICKY, K.: Les matériaux de construction réfractaires, pág. 256. *Edit. Société d'éditions scientifiques, techniques et artistiques, Paris (1961).*
6. DIN 51076 (1970).
7. JULIETTI, R.J.: A scheme of analysis for silicon carbide refractories. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 80 (1981) 175-179.*
8. JAGODZINSKI, H.: Anomalous silicon structures. *Proceedings of the conference «Silicon Carbide»* págs. 136-145. *Edit. Pergamon Press, Oxford (1960).*
9. RINGBOM, A., AHLERS, P.E. y SHTONEN, S. *Anal. Chim. Acta 20 (1959) 73.*
10. CHARLOT, G. y GAUGIN, R.: Dosages colorimétriques. *Edit. Masson, Paris (1952).*
11. CALLEJA, J., FERNANDEZ PARIS, J.M. y TRIVIÑO, F.: Método complexométrico para el análisis rápido del cemento Portland. *Monografía n.º 233 C.S.I.C. pág. 35-38 (1963).*
12. VOINOVITCH, I.A., DEBRAS-GUEDON y LOUVRIER, J.: L'analyse des silicates. *Edit. Hermann, Paris (1962).*

PUBLICACIONES EDITADAS POR LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

	PRECIO	
	Socios	No socios
I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961)	600	800
II Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963)	600	800
III Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1965)	600	800
IV Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1967)	600	800
XI Congreso Internacional de Cerámica (Madrid, 22-28 septiembre 1968) .	2.000	2.000
Terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1973)	800	1.000
Horno eléctrico de arco (I Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Marbella, 28-30 mayo, 1973)	500	700
El caolín en España (Madrid, 1974) E. Galán Huertos y J. Espinosa de los Monteros	1.200	1.500
Refractarios en colada continua (Madrid, 1974)	500	700
Refractarios en la industria petroquímica (III Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Puerto de la Cruz, 2-3 mayo, 1976)	500	700
Refractarios para la industria del cemento (Madrid, 1976)	500	700
Refractarios para tratamiento de acero y cucharas de colada, incluyendo sistemas de cierre de cucharas (XX Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 13-14 octubre 1977)	3.000	3.500
Refractarios para incineradores industriales y tratamiento de residuos urbanos (XXI Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 19-20 octubre 1978)	3.000	3.500
1. ^{as} Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978) ..	800	1.200
Pastas Cerámicas (Madrid, 1979) E. Gippini (Agotado)	2.000	2.500
2. ^{as} Jornadas científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979)	800	1.200
3. ^{as} Jornadas científicas (Barcelona, 1980)	1.300	1.600
4. ^{as} Jornadas científicas (Oviedo, 1981)	1.500	2.000
Separación de fases en vidrios. El sistema Na ₂ O.B ₂ O ₃ .SiO ₂ (Madrid, 1982) J. Rincón y A. Durán	1.500	2.000
I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios (dos volúmenes) (Torremolinos, 7-11 junio 1982) (Madrid, 1983)	4.500	4.500
5. ^{as} Jornadas científicas. (Santiago de Compostela, 1984)	1.500	2.000
Tablas cerámicas (Instituto de Química Técnica. Universidad de Valencia) .		
Vocabulario para la industria de los materiales refractarios (español-francés-inglés-ruso) UNE 61-000 (Madrid, 1985)	4.500	4.500
Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984. Madrid, 1985)	4.500	4.500

Los pedidos deben dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Ctra. Valencia, Km. 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid)

SERVICIOS DE DOCUMENTACION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio ofrece a sus socios los siguientes servicios de documentación:

- Fotocopias de artículos.
- Traducciones de artículos.
- Perfiles bibliográficos.
- Revisiones monográficas.