

INFLUENCIA DE LA DEGRADACION DE LAS FIBRAS Y DE LA INTERCARA EN LA RESISTENCIA A FRACTURA A ALTA TEMPERATURA DE MATERIALES CERAMICOS REFORZADOS CON FIBRAS.

C. González, J. A. Celemín, J. Y. Pastor y J. LLorca.

Departamento de Ciencia de Materiales. Universidad Politécnica de Madrid.

E. T. S. I. de Caminos, Canales y Puertos. 28040 - Madrid.

Resumen. El presente trabajo estudia la influencia de la degradación de las fibras y de la intercara fibra-matriz en las propiedades mecánicas de un material compuesto formado por una matriz de $ZrSiO_4$ reforzada unidireccionalmente con un 25% en volumen con fibras de SiC. Las curvas de resistencia a la fractura entre 20°C y 1400°C se han obtenido a partir de los ensayos de flexión sobre vigas entalladas, suponiendo válida la hipótesis de la fisura elástica equivalente. El comportamiento del material se ha simulado utilizando el modelo de fisura cohesiva, donde las propiedades micromecánicas de los materiales necesarias para el modelo se obtuvieron a partir de los ensayos mecánicos. Los resultados parecen estar en buena concordancia con los obtenidos experimentalmente.

Abstract. The influence of fiber an interface degradation on the mechanical properties is analyzed in a ceramic matrix ($ZrSiO_4$) unidirectionally reinforced with 25% vollume SiC fibers. Crack growth resistance curves between 20°C and 1400°C were obtained through flexure tests on notched beams using the equivalent elastic crack approach. The fracture behaviour was modeled through the cohesive crack model, where the micromechanical data required for the model were estimated from the mechanical tests. Numerical results are in reasonable agreement with experiments.

1. INTRODUCCION.

Los materiales cerámicos reforzados con fibras cerámicas de alta resistencia combinan las excelentes propiedades de los cerámicos (baja densidad, gran estabilidad química, alta resistencia al desgaste y a la fluencia, así como un elevado punto de fusión) con una resistencia a la fractura aceptable. Es bien conocido que un diseño adecuado de la intercara fibra-matriz, permite desviar una parte de la energía suministrada para propagar la fisura, en energía elástica de deformación de las fibras no fracturadas, y consumir otra parte por rozamiento en la intercara fibra-matriz durante el *pull-out* de las mismas. Sin embargo, este comportamiento se ve alterado a alta temperatura debido a la degradación de las propiedades mecánicas de las fibras y de la intercara fibra-matriz.

El campo natural de aplicación de estos materiales es a alta temperatura (>1000°C) y por lo tanto, es necesario realizar un análisis profundo de los diversos mecanismos de degradación y de su influencia sobre las propiedades mecánicas. El presente artículo analiza este problema en un material compuesto formado por una matriz de silicato de zirconia ($ZrSiO_4$) reforzada

unidireccionalmente con un 25% en volumen con fibras de SiC. La excelente compatibilidad termoquímica entre fibra y matriz origina una intercara débil y proporciona una buena resistencia a la fractura a temperatura ambiente [1]. Sin embargo, el material se fragiliza rápidamente por encima de 1000°C. El origen de esta degradación se ha estudiado a partir del análisis de los mecanismos de rotura y de la simulación del comportamiento mecánico mediante un modelo de fisura cohesiva.

2. MATERIAL Y TECNICAS EXPERIMENTALES.

El material compuesto estaba formado por una matriz cerámica de $ZrSiO_4$ reforzada unidireccionalmente con un 25% en volumen con fibras de SiC obtenidas mediante un proceso de deposición en fase gaseosa sobre un alma de carbono. Las fibras fueron posteriormente recubiertas con una capa de carbono de 3 µm de espesor, alcanzando un diámetro final de unas 142 µm. El material compuesto se fabricó incorporando la matriz pulverizada a una preforma uniaxial y consolidando

posteriormente el conjunto mediante prensado en caliente en atmósfera de nitrógeno a 1600°C. Se mecanizaron probetas de sección paralelepípedica de 4 mm x 1.3 mm para los ensayos de flexión en tres puntos. Los ensayos de fractura se realizaron mediante flexión en tres puntos de vigas entalladas. Las entallas se introdujeron mediante hilo de diamante siendo el radio en el fondo de entalla de 150 µm y la profundidad del 20% del canto. La relación canto-luz para todos los ensayos fue aproximadamente 1/10.

Se realizaron ensayos de flexión y fractura entre 20°C y 1450°C mediante un horno acoplado a una máquina de ensayos servomecánica. La carga se aplicó a la probeta mediante dos barras de alúmina conectadas respectivamente al actuador y a la célula de carga. Todos los ensayos fueron realizados en control de desplazamiento. En los ensayos de flexión en tres puntos se midió la carga aplicada P , y el desplazamiento del punto de carga δ (mediante un extensómetro láser [2]). En los ensayos de flexión sobre probetas entalladas, se midió de la carga P y el desplazamiento del actuador (mediante un captador inductivo LVDT).

Las probetas fracturadas fueron seccionadas en la dirección ortogonal a la superficie de fractura mediante una cortadora de diamante de baja velocidad. Las superficies fueron pulidas sucesivamente mediante paños de diamante de 40, 9, 3 y 1 µm de tamaño de grano y finalmente con alúmina de 0.3 µm de tamaño de grano. A continuación se procedió a remover la alúmina residual del pulido mediante un baño en acetona con agitación por ultrasonidos. Las secciones transversales se recubrieron con una fina capa de Au-Pd durante tres minutos antes de introducirse en el microscopio electrónico de barrido.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La resistencia a la flexión en función de la temperatura se obtuvo a partir de la carga máxima en los ensayos de flexión suponiendo válidas las hipótesis de la Resistencia de Materiales. La pendiente inicial de la curva P - δ permitió obtener también el módulo de elasticidad del material en flexión. Los valores de la tenacidad de fractura nominal se calcularon a partir de la carga máxima de los ensayos de fractura y la longitud de entalla inicial, de acuerdo con los postulados de la Mecánica de la Fractura Elástica y Lineal (MFEL) sin tener en cuenta la propagación de la fisura previa a alcanzar la carga máxima. Todos estos resultados se encuentran reflejados en la Fig. 1.

La resistencia a la fractura en un material elástico y lineal puede evaluarse a partir de:

$$K_{R} = \sqrt{\frac{EP^2}{2B} \frac{dC}{da}} \quad (1)$$

donde, B es el espesor de probeta, E el módulo de elasticidad, C la flexibilidad en la línea de carga y a la longitud de grieta. La hipótesis de fractura elástica y lineal desprecia los desplazamientos residuales y permite calcular la flexibilidad (y por lo tanto la resistencia a la fractura) a partir de las curvas experimentales P - δ medidas sobre probetas entalladas [3,4]. La resistencia a la fractura en función de la longitud de la fisura (normalizada por el canto W) se ha representado en la Fig. 2, para probetas ensayadas a varias temperaturas.

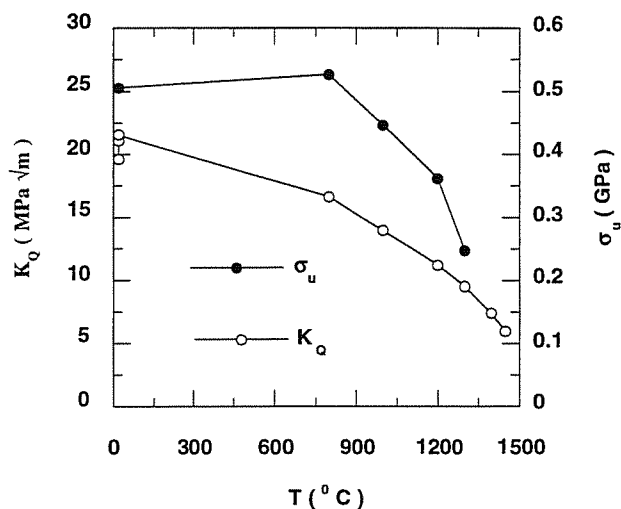


Fig. 1. Degradación de las propiedades mecánicas del material compuesto $ZrSiO_4$ -SiC.

Es necesario señalar que este método infravalora la resistencia a la fractura debido a que no están incluidos los mecanismos de disipación de energía no lineales. Sin embargo la precisión de este método es suficiente para establecer la relación entre los cambios microestructurales que ocurren a alta temperatura y la respuesta a la fractura de este tipo de compuestos.

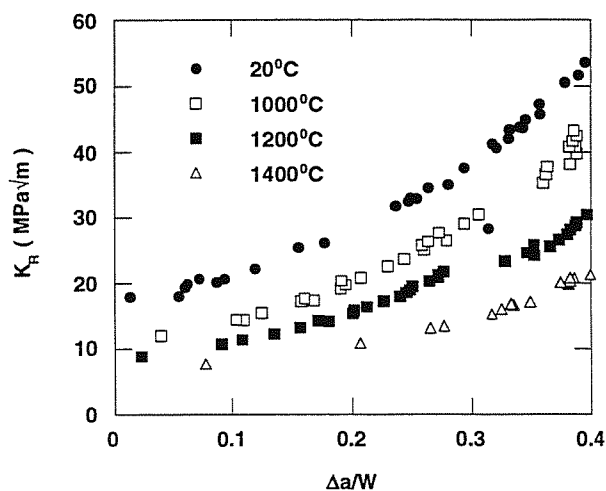


Fig. 2. Curvas de resistencia a la fractura a distintas temperaturas en el material compuesto $ZrSiO_4$ -SiC

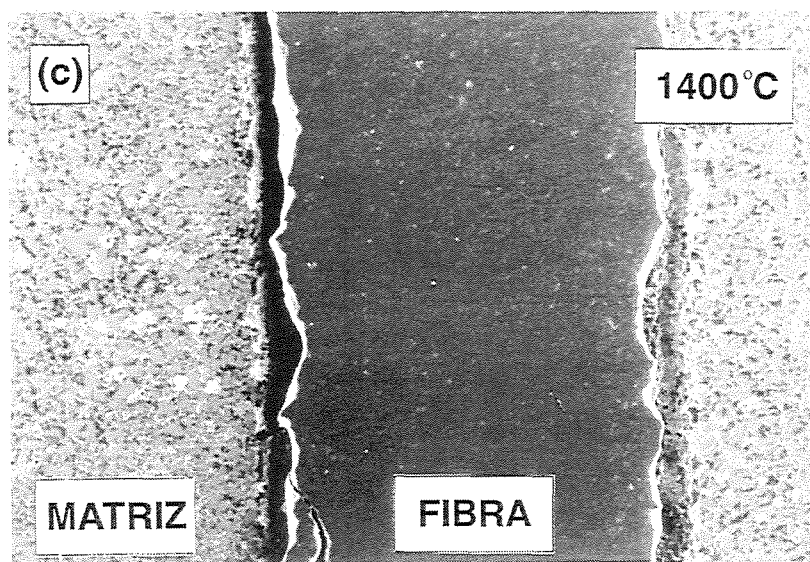
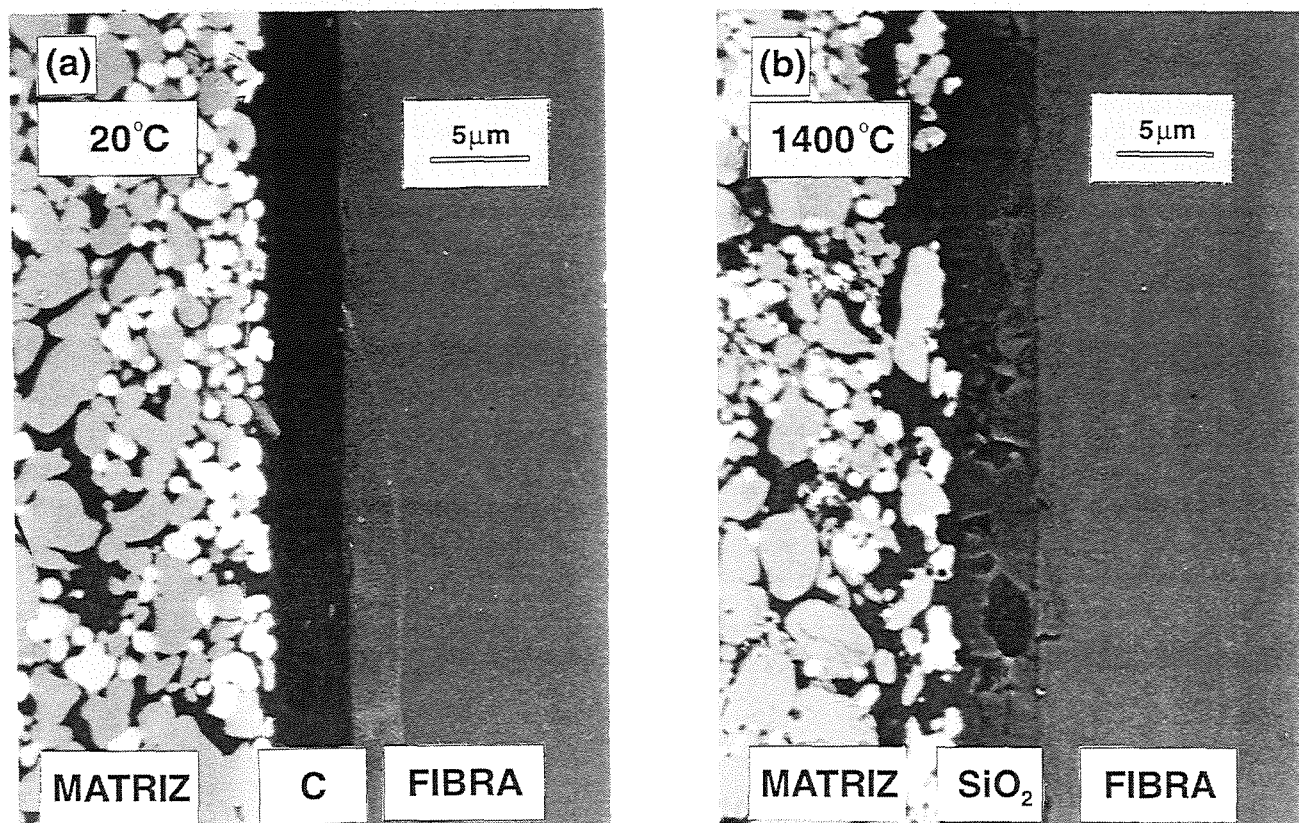


Fig. 3. (a,b) Progresiva sustitución del recubrimiento de C por SiO₂. (c) Defectos generados por la temperatura en las fibras a 1400°C

4. MECANISMOS DE DEGRADACION

Las fibras empleadas en la fabricación de este material se encuentran recubiertas por una capa de carbono de 3 mm de espesor. Esta capa actúa como "fusible mecánico" y permite la deflexión de la grieta y deslizamiento de la fibra con respecto a la matriz a temperatura ambiente Fig. 3 (a). Los ensayos realizados a temperaturas intermedias muestran una progresiva sustitución de la capa de carbono, por otra nueva que comienza a crecer desde la matriz para temperaturas superiores a 800°C, sustituyéndola por completo a 1400°C Fig. 3 (b). El análisis mediante EDX indicó que la composición química de la nueva capa era SiO₂.

La reducción de la resistencia mecánica de las fibras es otra de las fuentes posibles de degradación de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos reforzados con fibras cerámicas [5]. Esta degradación suele ir acompañada de la formación de defectos en la superficie de las fibras y fue observada en la superficie de las fibras ensayadas por encima de 800°C. Un ejemplo de la degradación de las fibras a 1400°C puede verse en la Fig. 3 (c).

5. MODELIZACION DEL COMPORTAMIENTO MECANICO.

El comportamiento en fractura se ha simulado mediante el modelo de fisura cohesiva [6]. La resistencia a la fractura puede ser evaluada a partir de la contribución de la tenacidad de fractura de la matriz K_M y de las tensiones cohesivas $\sigma(w)$ transmitidas por las fibras a través de la fisura de acuerdo con:

$$K_R(a) = K_M + \int_{a_0}^a \frac{2\sigma[w(a,x)]}{\sqrt{\pi a}} H(a/W, x/W) dx \quad (2)$$

donde a_0 es la entalla inicial, w la apertura de fisura a una distancia x del extremo de la grieta y H es la función de Green adecuada al tipo de probeta que se está utilizando. La ecuación integral (2) no es lineal y para su resolución, se utilizó el método de las matrices de influencia de Petterson [7].

El modelo utilizado para la determinación de la relación $\sigma(w)$ es el propuesto por Thouless y Evans [8]. Este modelo supone que la intercara fibra-matriz es débil de manera que se produce la decohesión entre ambas en presencia del campo tensional generado en el extremo de la fisura. Las fibras deslizan con respecto a la matriz y la interacción entre ellas se realiza mediante una tensión de rozamiento constante τ . La longitud de la zona decohesionada es función de las propiedades elásticas de la fibra y de la matriz. Las tensiones transmitidas a través de la fisura también son función de la resistencia mecánica de las fibras que se supone que sigue la distribución estadística de Weibull. Esta distribución se define por dos parámetros: una resistencia característica,

Σ , y el módulo de Weibull. Valores de m pequeños indican fibras con tamaños de defectos muy diferentes y una dispersión importante de la resistencia mecánica de las fibras lo que provoca que una parte importante de los fallos de éstas se produzcan en la zona deslizada, posibilitando aún transmisión de tensiones mediante mecanismo de *pull-out*.

De acuerdo con los resultados de la literatura, el módulo de elasticidad de las fibras se tomó igual a 390GPa y constante con la temperatura [9]. El módulo de elasticidad de la matriz E_m , se obtuvo a partir de E_f y de los resultados experimentales del módulo de flexión E Fig. 4 del material suponiendo válida la regla de las mezclas.

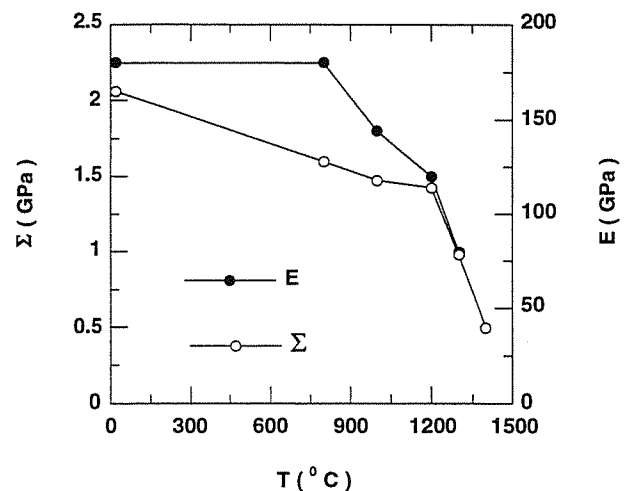


Fig. 4. Resistencia mecánica de las fibras Σ y módulo de elasticidad del material compuesto.

El valor de la resistencia al deslizamiento τ se midió a temperatura ambiente mediante ensayos de push-out [10] y se obtuvo un valor medio de 16MPa. No es posible utilizar esta técnica para medir los valores de τ a temperaturas elevadas. A falta de resultados mejores, se supuso que τ se podía considerar constante hasta 1200°C porque el análisis microestructural mostró que el recubrimiento de C (a través del cual se produce el deslizamiento fibra-matriz) se encontraba parcialmente presente hasta esa temperatura. Para temperaturas superiores, el C había sido sustituido completamente por SiO₂ y no es posible realizar ninguna hipótesis razonable acerca del valor de τ por encima de 1200°C.

El módulo de Weibull de las fibras se tomó igual a 5 de acuerdo con los resultados obtenidos previamente a temperatura ambiente [1]. Observaciones recientes han demostrado que este parámetro no se ve afectado sustancialmente por la exposición alta temperatura [5]. La resistencia mecánica de las fibras Σ se obtuvo a partir de los resultados de tensión última en flexión mediante: a siguiente expresión:

$$\Sigma = \frac{\sigma_u^{\text{flexión}} (m+1)^{1/m+1}}{\alpha V_f G(m)} \quad (3)$$

donde V_f es la fracción volumétrica de fibras, $G(m)$ una función adimensional de m para el caso de propagación de una única grieta [11], y α la relación entre la tensión de rotura del material en flexión y tracción [12]. En la Fig. 4. se muestra la variación de la resistencia mecánica de las fibras Σ con la temperatura.

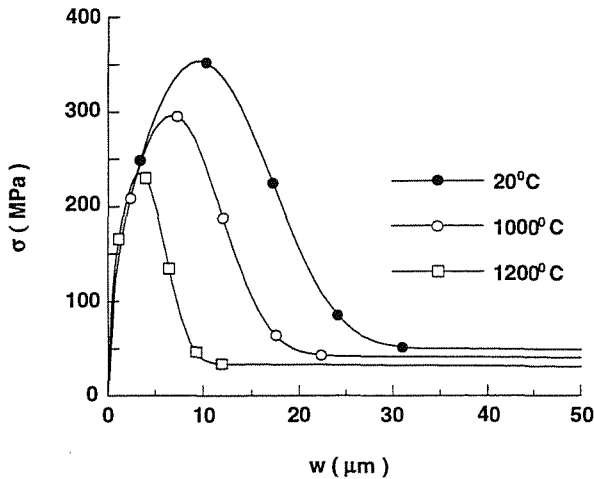


Fig. 5. Influencia de la temperatura en las curvas $\sigma=\sigma(w)$ para el material compuesto $ZrSiO_4 - SiC$

La Fig. 5. muestra la influencia de la temperatura en las curvas $\sigma(w)$. El incremento inicial de la tensión con w se debe a la tensión transmitida por las fibras intactas que puentean la fisura. Cuando esas fibras empiezan a romperse, la tensión disminuye y la cola de la curva $\sigma(w)$ es debida a las tensiones transmitidas por las fibras rotas que son extraídas de la matriz. Finalmente, la tenacidad de la matriz, K_M , se ha introducido en el modelo a partir de los resultados experimentales de la resistencia inicial a la propagación de la fisura en los ensayos de fractura. De este modo se incluyen diversos mecanismos de disipación de energía difícilmente cuantificables. Entre ellos se encuentran el perfil irregular de la grieta y la energía consumida por la decohesión entre las fibras y la matriz.

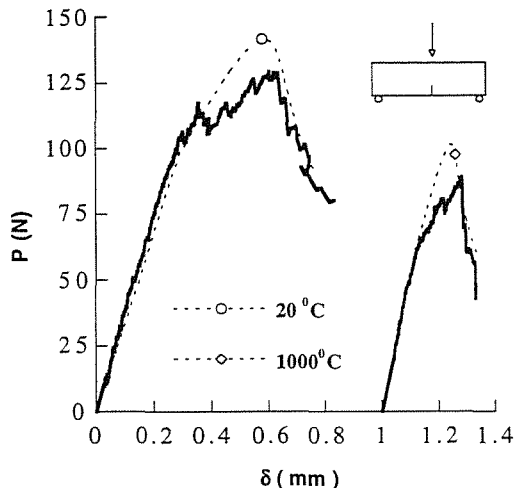


Fig. 6. Comparación curvas $P-\delta$ experimentales y teóricas para $T=20^\circ C$ y $T=1000^\circ C$.

Los valores de carga máxima obtenidos numéricamente están en consonancia con los experimentales tal y como muestra la Fig. 6. A partir de los registros $P-\delta$ numéricos, y puesto que también son conocidos los incrementos de longitud de grieta en cada fase del ensayo, se han calculado los valores de resistencia a la fractura con respecto al incremento de longitud de grieta Δa y su comparación con los obtenidos experimentalmente.

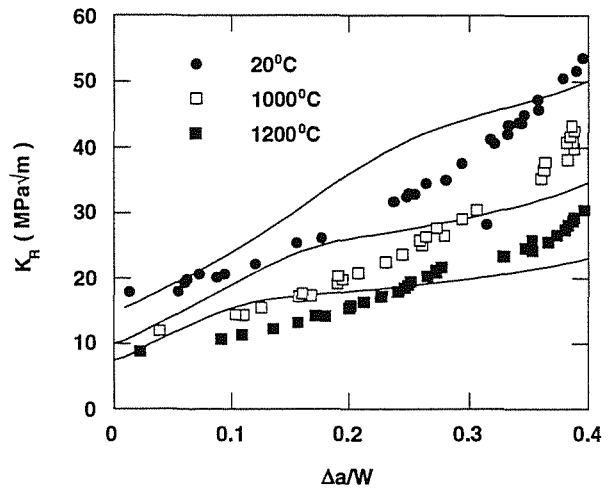


Fig. 7. Curvas experimentales y teóricas de resistencia a la fractura frente para el material $ZrSiO_4 - SiC$.

6. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.

Se ha utilizado un modelo de fractura cohesivo para estudiar el comportamiento en fractura de materiales cerámicos reforzados con fibras cerámicas. El éxito o fracaso de la modelización depende en gran parte de la adecuada estimación de la relación entre las tensiones cohesivas y los desplazamientos de los labios de la fisura. Para materiales cerámicos reforzados con fibras cerámicas, la disipación de energía se realiza a través de los mecanismos de *bridging* y *pull-out* de las fibras una vez que éstas están fracturadas. Las dificultades sobrevienen a la hora de la estimación de los valores de S y m que controlan la distribución estadística de la resistencia mecánica de las fibras, y de la tensión de rozamiento en la intercara fibra-matriz τ . En el presente artículo, y a falta de más datos, se han obtenida a partir de las propiedades mecánicas del material en flexión. A pesar de los posibles errores cometidos en dicha estimación, las tendencias manifestadas en las curvas de resistencia a la fractura parecen estar en concordancia con los resultados experimentales.

Agradecimientos. Los autores desean hacer constar su agradecimiento al soporte financiero gracias al proyecto OTAN (proyecto CRG-941033) y CYCYT (proyecto MAT95-787)

7. REFERENCIAS.

- behaviour of ceramic-matrix composites to constituent properties", *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1425-35 (1994).
- [1] LLorca, J., y Singh, R., "Influence of fiber and interfacial properties on fracture behavior of fiber-reinforced ceramic composites", *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 2882-90 (1991).
- [2] Pastor, J.Y., Planas J., y Elices M., "A new technique for fracture characterization of ceramics at room y at high temperature", *J. Test. Eval.*, Vol. **23**, 209-216 (1995).
- [3] Pastor, J.Y., Guinea G.V., Planas J., y Elices M., "Nueva expresión del factor de intensidad de tensiones para la probeta de flexión en tres puntos", *Anales de Mecánica de la Fractura* Vol. **12**, 85-90 (1995).
- [4] Pastor, J.Y., Guinea G.V., Planas J., y Elices M., "Nueva expresión del la flexibilidad para la probeta de flexión en tres puntos", *Anales de Mecánica de la Fractura* Vol. **13**, 69-74 (1995).
- [5] Celemín, J.A., Pastor, J.Y., LLorca, J., Elices M. y Martín. A., "High temperature fracture resistance and strenght of ceramic composites after thermal exposure at 1200°C", en *Fracture Mechanics of Ceramics* Vol. **12**. (Ed. R.C. Bradt et al.) pp. 319-332, Plenum Press, New York, 1996.
- [6] LLorca, J., y Elices M., "A cohesive crack model to study de fracture behaviour of fiber-reinforced brittle-matrix composites", *Int. J. Fracture.* **54**, 251-267 (1992).
- [7] Petterson, P.E., "Crack growth and development of fracture zones in plain concrete and similar materials", Report TVBM 1006, Universidad de Lund, Suecia (1981).
- [8] Thouless, M., y Evans A., "Effects of pull-out on the mechanical properties of ceramic matrix composites", *Acta Metall.* **36**, 517-522 (1992).
- [9] Di Carlo, J., "High Temperature Structural Fibers: Status and Needs", NASA Technical Memorandum 105174, NASA Lewis Research Center, Cleveland.
- [10] Singh, R. "Interfacial properties y high-temperature mechanical behavior of fiber-reinforced ceramics composites", *Mater. Sci. Eng.* **A166**, 168-198 (1993).
- [11] Evans A., Domergue J.M., y Vagaggini .E "Methodology for relating the tensile constitutive
- [12] Steif, Paul S., y Trojnecki, A., " Bend Strenght versus Tensile Strenght of Fiber-Reinforced Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 211-229 (1994).