

PROPIEDADES MECANICAS DE NANOCOMPUESTOS Al₂O₃-SiCJ. Pérez-Rigueiro*, J.Y. Pastor*, J. LLorca*, M. Elices*, J.S. Moya⁺, P. Miranzo[#] y M. Belmonte[#]

* Departamento de Ciencia de Materiales. Universidad Politécnica de Madrid. ETSI Caminos, Canales y Puertos. 28040. Madrid.

⁺ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC. Cantoblanco. 28049. Madrid.[#] Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey. Madrid.

Resumen: En este artículo se analiza la influencia que, sobre las propiedades mecánicas de una matriz de alúmina, tiene la adición de nanopartículas de carburo de silicio en función de la fracción volumétrica (5% y 20 %) y del tamaño de las mismas (0.2 μm y 0.8 μm). La caracterización mecánica se ha realizado mediante ensayos de flexión en tres puntos en probetas con y sin entalla, determinándose el módulo de elasticidad, la resistencia a flexión y la tenacidad de fractura. Estas medidas se han complementado con las observaciones de la microestructura y de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. Se concluye que la resistencia mecánica del nanocompuesto es superior a la de la alúmina mientras que la tenacidad de fractura y el módulo de elasticidad se reducen ligeramente.

Abstract: The influence of nanoparticle reinforcement on the mechanical properties of alumina-matrix nanocomposites was studied. Samples containing two volume fractions (5 % and 20 %) of nanoparticles with two different sizes (0.2 μm and 0.8 μm) were manufactured. The flexure strength and fracture toughness were determined through three point bending tests on notched and unnotched beams. The microstructural and fractographic analysis concluded that the mechanical properties of the nanocomposites change moderately compared with the properties of alumina. It was found that the mechanical strength increases, while the fracture toughness and elastic modulus decrease slightly.

1. INTRODUCCION

La necesidad de mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos está conduciendo al desarrollo de nuevos materiales. Actualmente se están estudiando las propiedades que ofrecen los materiales compuestos de matriz cerámica reforzados con nanopartículas cerámicas de tamaño $< 1 \mu\text{m}$. Los primeros estudios realizados con estos materiales indicaron una extraordinaria mejora de sus propiedades mecánicas (tenacidad de fractura y resistencia mecánica) respecto al material sin reforzar [1], si bien otros autores no han encontrado mejora apreciable en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos comparados con el material monolítico [2]. La mayor parte de los autores coinciden en que la introducción de las nanopartículas en el material modifica sus propiedades mecánicas, si bien de una manera mucho más modesta que la indicada inicialmente. En particular, se encuentra una mejora de la resistencia mecánica en el nanocompuesto, manteniéndose la tenacidad de fractura prácticamente igual a la del material monolítico.

Uno de los nanocompuestos más frecuentes es el formado por una matriz de nitruro de silicio o alúmina reforzada con nanopartículas de carburo de silicio. En este trabajo se han estudiado las propiedades mecánicas de nanocompuestos con matriz alúmina reforzados con nanopartículas de carburo de silicio, modificándose de manera sistemática las proporciones y el tamaño del refuerzo para determinar la influencia del mismo en las propiedades mecánicas del

compuesto. El objetivo último es la identificación del mecanismo por el que se mejora la resistencia mecánica del nanocompuesto respecto al material monolítico, analizándose para ello la evolución de las propiedades mecánicas observada en función de las características del refuerzo introducido.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la preparación de los nanocompuestos se partió de alúmina del 99.99 % de pureza y un tamaño medio de partícula de 0.4 μm (Condea-Alemania). Se utilizaron dos tipos diferentes de nanopartículas de SiC: partículas de 0.2 μm de diámetro y 99.9 % de pureza (UF 45, Lonza-Suiza) y partículas de 0.8 μm de diámetro y 99.9 % de pureza (Navarro S.A.-España).

Con estos precursores se prepararon cuatro tipos de nanocompuestos con los siguientes tamaños de nanopartícula y fracción volumétrica: 0.2 μm , 5 %; 0.2 μm , 20 %; 0.8 μm , 5 % y 0.8 μm , 20 %. Las mezclas homogéneas se prepararon en un molino de atrición en alcohol isopropílico usando bolas de alúmina, siendo posteriormente secadas en una estufa a 80 °C durante 24 horas. Los polvos se tamizaron por debajo de 60 μm , obteniéndose a partir de ellos discos de 50 mm de diámetro mediante prensado en caliente en un molde de grafito a 1700°C durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 MPa.

Como control se utilizó alúmina monolítica. La alúmina preparada en las mismas condiciones que los nanocompuestos mostró unas propiedades mecánicas

muy pobres y una microestructura muy texturada. En consecuencia, se procesaron otras dos alúminas con microestructuras diferentes. La alúmina A se preparó mediante prensado isostático en frío a 200 MPa y posterior sinterización sin presión a 1550°C durante 1.5 horas. La alúmina B se preparó mediante prensado isostático en frío a 200 MPa y posterior sinterización a 1650°C durante 1.5 horas.

A partir de los discos se mecanizaron barras de sección rectangular con unas dimensiones nominales de 44x4x3 mm y 22x4x3 mm. Las probetas se pulieron utilizando secuencialmente paños de diamante de 40 μm , 9 μm y 3 μm y se ensayaron en flexión en tres puntos con una luz entre apoyos de 40 mm. La tenacidad de fractura se obtuvo mediante ensayos de flexión en tres puntos sobre probetas entalladas. La entalla se introdujo mediante una cuchilla impregnada de pasta de diamante de 1 μm , obteniéndose radios de fondo de entalla de unos 5 μm . La tenacidad de fractura se obtuvo a partir de la expresión desarrollada por Pastor et al [3], válida para cualquier relación luz-canto y entalla-canto. Las probetas fueron ensayadas en máquinas universales de ensayos Instron 8501 e Instron 4505. El módulo de elasticidad se midió a partir de la pendiente inicial de la curva carga-flecha en los ensayos de flexión.

En el estudio microestructural se utilizaron trozos de probetas pulidas, sometiendo a un tratamiento térmico a 1325 °C durante 5 minutos para revelar su estructura de granos. El tamaño de grano se obtuvo a partir del método de intercepción lineal. El análisis fractográfico se realizó sobre las superficies de fractura de las probetas previamente ensayadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Microestructura.

En la Tabla 1 se muestran las densidades de los diferentes materiales medidas mediante el método de Arquímedes. Se comprueba como en todos los casos la densidad no está influida por el tamaño de las nanopartículas, siendo siempre de un 99 % de su valor teórico (la densidad teórica de los nanocompuestos se obtiene de las densidades teóricas de la alúmina y del carburo de silicio a partir de la regla de las mezclas). Por otro lado, se observa una ligera disminución del módulo de elasticidad en los nanocompuestos, si bien no se aprecia una tendencia clara del módulo de elasticidad en función de la fracción volumétrica o del tamaño de las partículas.

Tabla 1. Parámetros característicos de los materiales utilizados (A y B corresponden a las alúminas control).

		A	B	0.8 μm 5%	0.8 μm 20%	0.2 μm 5%	0.2 μm 20 %
densidad	(g/cm^3)	4.02	3.98	3.91	3.74	3.91	3.70
tamaño de grano	(μm)	4.6	2.3	2.6	1.8	3.5	0.6
módulo de elasticidad	(GPa)	357 \pm 16	333 \pm 11	310 \pm 25	358 \pm 10	289 \pm 4	317 \pm 32
resistencia mecánica	(MPa)	409 \pm 21	390 \pm 20	492 \pm 60	473 \pm 22	396 \pm 19	436 \pm 29
tenacidad de fractura	($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	4.0 \pm 0.3	3.8	3.6 \pm 0.2	3.1 \pm 0.1	2.5 \pm 0.2	3.36 \pm 0.04

La presencia de las nanopartículas ejerce una gran influencia en el tamaño de grano de los nanocompuestos, observándose un refinamiento de la microestructura al aumentar la fracción volumétrica y disminuir el tamaño de las partículas. El efecto de las nanopartículas en el procesamiento del material ha sido puesto de manifiesto por Jang [4]. Las nanopartículas provocan un aumento de 200 °C en la temperatura necesaria para conseguir una densificación del material por encima del 99 % (1400 °C alúmina monolítica frente a 1600 °C para los nanocompuestos). Esta influencia se manifiesta en la

necesidad de preparar las muestras de alúmina control en unas condiciones diferentes a las utilizadas para procesar los nanocompuestos, debido a que la alúmina preparada en estas condiciones exhibe una estructura muy texturada y unas propiedades mecánicas pobres. Se comprueba de los datos presentados en la tabla 1 que el mínimo tamaño de grano se consigue en el material con la mayor fracción volumétrica y menor tamaño de las partículas, de acuerdo con los datos presentados por Stearns et al [5].

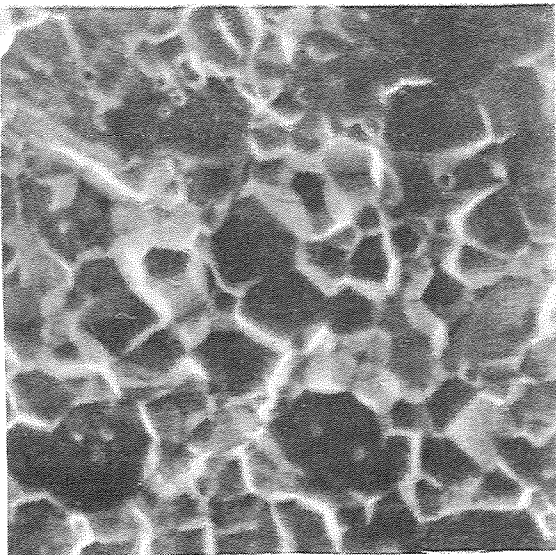
Por otra parte durante el estudio microestructural se comprobó que las probetas 0.2 μm 5 % presentaban la

fase hexaluminato cálcico como inclusión en los bordes de grano. La aparición de esta fase se debe a la contaminación durante el procesamiento del material y su presencia puede explicar la degradación de las propiedades mecánicas de estas probetas comparadas con los otros nanocompuestos.

Propiedades Mecánicas.

De los resultados expuestos en la Tabla 1 se observa cómo la resistencia mecánica de los nanocompuestos aumenta aproximadamente un 25 % respecto a la alúmina sin reforzar para tamaños de grano semejantes. La única excepción es el material 0.2 μm , 5 % que presenta una resistencia mecánica inferior a la de la alúmina sin reforzar. Como se ha indicado en el apartado anterior, este comportamiento se debe a la contaminación de estas muestras durante su preparación con la consiguiente aparición de impurezas en sus fronteras de grano.

Figura 1. Superficie de fractura de la alúmina A. (dimensiones 24 μm x 24 μm).



Por otro lado, la adición de las partículas conduce a una disminución de la tenacidad de fractura, en contradicción con el modelo propuesto por Levin et al [6], que predice un aumento de la tenacidad de fractura para fracciones volumétricas próximas al 5 %, debido a la aparición de tensiones de compresión en la interfaz matriz-nanopartícula que conducen a una desviación de la grieta. La adición de las nanopartículas también tiene importantes efectos en la superficie de fractura. Así, se pasa de un modo de fractura intergranular para la alúmina monolítica (figura 1), a un modo de fractura fundamentalmente transgranular para el nanocompuesto (figuras 2 y 3). En las figuras 2 y 3 se aprecia también el efecto que

tiene la fracción volumétrica en la microestructura del material. El cambio del modo de fractura por adición de las nanopartículas ha sido indicado por Borsa et al [7], si bien este autor estudia únicamente nanocompuestos con una fracción volumétrica del 5 %.

Figura 2. Superficie de fractura del nanocompuesto 0.2 μm , 5 % (dimensiones 24 μm x 24 μm).

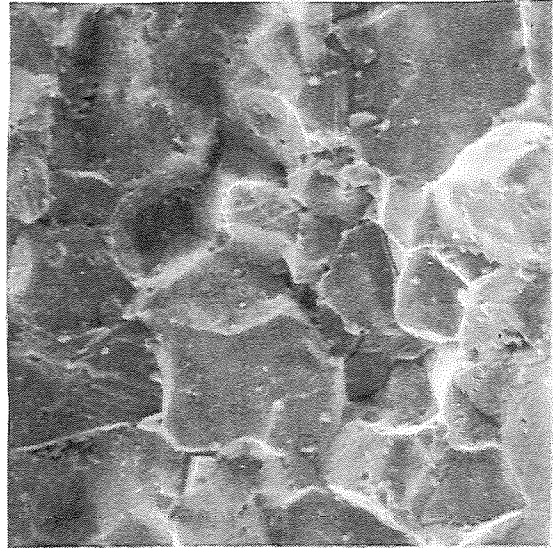
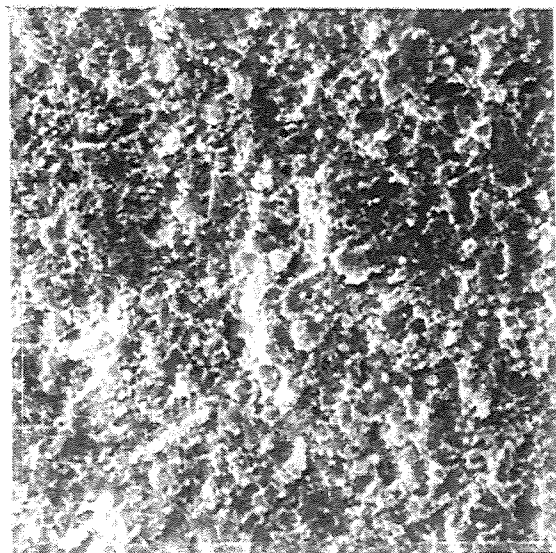


Figura 3. Superficie de fractura del nanocompuesto 0.2 μm , 20 % (dimensiones 24 μm x 24 μm).



El comportamiento indicado previamente, caracterizado por un aumento de la resistencia

mecánica del material pese a que la tenacidad de fractura se mantiene prácticamente constante o disminuye ligeramente, ha sido corroborado por otros autores para fracciones volumétricas del 5 % [8], habiéndose propuesto tres teorías que pretenden explicar este comportamiento. Niihara [1] atribuye la mejora de las propiedades mecánicas a la disminución del defecto crítico consecuencia del refinamiento de la microestructura obtenido al añadir las nanopartículas. Zhao [9] propone que la mejora de las propiedades mecánicas se produce por la capacidad que poseen las nanopartículas de mantener las tensiones de compresión generadas durante el pulido del material. Finalmente, Carroll [8] propone que el aumento de la resistencia mecánica se debe a una disminución del defecto crítico debido a los cambios que introducen las nanopartículas en el procesado del material.

De acuerdo con los datos experimentales mostrados aquí, ni la fracción volumétrica ni el tamaño de las nanopartículas ejercen una influencia significativa sobre las propiedades mecánicas. Consiguientemente, se ha analizado la posibilidad de que las propiedades mecánicas mejoren al disminuir el tamaño del defecto crítico producido durante su fabricación. Con este motivo se han observado las superficies de fractura de varias probetas sin entalla habiendo podido localizarse

el defecto crítico en el 50 % de las probetas observadas.

Se ha supuesto que el defecto se podía asimilar a una grieta semielíptica, utilizándose para calcular la tenacidad de fractura la expresión:

$$K_{IC} = Y \frac{PL(\pi a)^{1/2}}{4DB^2} \quad (1)$$

donde Y es un factor geométrico que depende de la longitud de los semiejes de la elipse, P es la carga máxima a rotura, a es la profundidad de la grieta y L, D y B son las dimensiones de la probeta [10].

Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 2, en la que se puede comprobar que los valores de la tenacidad de fractura obtenidos asimilando al defecto crítico origen de la fractura a un defecto semielíptico son muy aproximados a los obtenidos mediante el ensayo de probetas entalladas. Si bien estos datos no permiten la obtención de una estadística fiable, refuerzan la idea de que el aumento de resistencia mecánica de los nanocompuestos se debe a una disminución del tamaño del defecto crítico que aparece, probablemente, durante la producción del material.

Tabla 2. Tenacidad de fractura obtenida a partir de ensayos de tres puntos de probetas no entalladas, suponiendo que el defecto crítico se puede asimilar a una fisura semielíptica.

Probeta	anchura de grieta (μm)	profundidad de grieta (μm)	tenacidad de fractura ($\text{MPam}^{1/2}$)
Alúmina A	70	25	4.4
0.8 μm 5%	40	10	3.1
0.2 μm 20 %	30	10	2.7

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de la fracción volumétrica y del tamaño del refuerzo en la microestructura y propiedades mecánicas de los nanocompuestos. Se ha comprobado que la adición de las nanopartículas modifica enormemente la estructura del material con respecto a la alúmina monolítica y que un aumento en la fracción volumétrica conduce al refinamiento de la estructura. El tamaño de las nanopartículas no afectó prácticamente a la microestructura.

La introducción de las nanopartículas indujo una modesta mejora en las propiedades mecánicas respecto a la alúmina. La resistencia mecánica aumentó alrededor de un 25 %, disminuyendo la tenacidad de fractura. También se observó un cambio en el modo de fractura de intergranular en la alúmina control a fundamentalmente transgranular en los

nanocompuestos. Las propiedades mecánicas no fueron dependientes ni de la fracción volumétrica, ni del tamaño de las nanopartículas, pero sí de la contaminación de las probetas durante su procesamiento. Estos resultados son coherentes con la mayoría de los autores quedando muy lejos de la extraordinaria mejora en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos indicada por Niihara [1].

Por último, los datos experimentales sugieren que el aumento de la resistencia mecánica se debe a la disminución del tamaño del defecto crítico. Para confirmar este resultado está previsto el análisis del defecto crítico en un número mayor de probetas con objeto de conseguir resultados estadísticamente significativos.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado mediante la acción especial MAT94-1527-E de la CICYT.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Niihara K., "New design concept of structural ceramics -ceramics nanocomposites-", J. Ceram. Soc. Jap., **99**, pp 974-982 (1991).
- [2]. Pezzotti G. and Sakai M., "Effect of a silicon carbide nano-dispersion on the mechanical properties of silicon nitride", J. Am. Ceram. Soc., **77**, pp 3039-3041 (1994).
- [3]. Pastor J.Y., Guinea G.V., Planas J. y Elices M., "Nueva expresión de la flexibilidad para la probeta de flexión en tres puntos", Anales de Mecánica de la Fractura, **13**, 69-74 (1996).
- [4]. Jang B., Enoki M. y Kishi T., "Control of microstructure of alumina ceramics by dispersion of nano SiC particulates", J. Ceram. Soc. Jap., **102**, pp 861-865 (1994).
- [5]. Stearns L.C. y Harmer M.P., "Particle-inhibited grain growth in Al₂O₃-SiC:I, Experimental results", J. Am. Ceram. Soc., **79**, pp 3013-3019 (1996).
- [6]. Levin I., Kaplan W.D., Brandon D.G. and Layyous A.A., "Effect of SiC submicrometer particle size and content on fracture toughness of alumina-SiC nanocomposites", J. Am. Ceram. Soc., **78**, pp 254-256 (1995).
- [7]. Borsa C.E. , Jiao S., Todd R.I. and Brook R.J., "Processing properties of Al₂O₃/SiC nanocomposites", Journal of Microscopy, **177**, pp 305-312 (1995).
- [8]. Carroll L., Sternitzke M. and Derby B., "Silicon carbide particle size effects in alumina-based nanocomposites", Acta mater., **44**, pp 4543-4552 (1996).
- [9]. Zhao J., Stearns L.C., Harmer M.P., Chan H.M. and Miller G.A., "Mechanical behavior of alumina-silicon carbide nanocomposites", J. Am. Ceram. Soc., **78**, pp 503-510 (1993).
- [10]. Shah R.C. y Kobayashi A.S., "Stress intensity factor for an elliptical crack under arbitrary normal loading", Engineering Fracture Mechanics, **3**, pp 71-96 (1971).