

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA INTERCARA Y EN LAS FIBRAS DE UNA MATERIAL COMPUESTO $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$

J. A. Celemín, J. Pérez Rigueiro, J. Y. Pastor y J. Llorca

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

Resumen. En el presente trabajo se ha estudiado la evolución de las propiedades mecánicas de un material compuesto de matriz cerámica reforzado con fibras a diferentes temperaturas. Se ha encontrado que a 25 °C el refuerzo contribuye a mejorar las propiedades mecánicas propias de la matriz, alcanzando una tenacidad de fractura próxima a la de aleaciones de alta resistencia de aluminio. Sin embargo, estas propiedades se degradan a alta temperatura ($T > 800^\circ\text{C}$). Se han estudiado los dos posibles orígenes de este comportamiento: la degradación de las fibras y/o de la intercara fibra/matriz. El primero puede explicar la degradación del material por encima de 1000 °C, pero no a temperaturas inferiores. Por otro lado se han identificado cambios en la intercara fibra/matriz que pueden explicar la degradación de sus propiedades a 800 °C.

Abstract. The mechanical properties of a fiber-reinforced ceramic-matrix composite have been studied as a function of temperature. The reinforcement improves the mechanical properties of the matrix, specially the toughness, which is close to that of high strength aluminium alloys. These properties, however, are degraded at high temperature ($T > 800^\circ\text{C}$). Two possible mechanisms responsible for this behaviour have been analysed: the degradation of the fibers and/or the fiber/matrix interface. The first one could explain the degradation observed at 1000 °C and above but not below this temperature. On the other hand, several features of the fiber/matrix interface have been identified, which could explain the degradation of the mechanical properties at 800 °C.

1. INTRODUCCION

Los materiales compuestos de matriz cerámica reforzados con fibras son los más prometedores para obtener materiales con función estructural a temperaturas elevadas (por encima de 1000 °C) [1, 2]. La mejora en la tenacidad impartida por las fibras implica la existencia de una intercara débil entre las fibras y la matriz. Una intercara fuerte entre dos materiales frágiles conduciría a un material frágil, pues cualquier grieta que comenzase a crecer en la matriz continuaría propagándose por las fibras. Por el contrario, una grieta que comenzase propagándose por la matriz se desviaría por la intercara entre la fibra y la matriz, si esta intercara fuese suficientemente débil. De esta manera, las fibras continuarían soportando carga y se evitaría la rotura catastrófica del material.

De la discusión anterior queda claro que los materiales compuestos de matriz cerámica presentan una estructura altamente sofisticada, siendo necesario para poder explicar su comportamiento mecánico tener un conocimiento detallado de las fibras y de la intercara. Dentro de las fibras cerámicas existen actualmente diferentes posibilidades [3, 4] que incluyen fibras de carburo de silicio, fibras de carbono y fibras de alúmina con unas secciones que van de los 100 μm a los 10 μm .

Por lo que respecta a las intercaras, los primeros materiales compuestos contaban con un recubrimiento de carbono sobre las fibras [5], que

presentaba el inconveniente de ser inestable en atmósfera oxidante y a alta temperatura. En la actualidad se han desarrollado recubrimientos más resistentes a la oxidación entre los que se deben destacar los recubrimientos bicapa BN/SiC [6, 7], en los que el nitruro de boro realiza la función de intercara débil y el SiC protege al BN tanto durante su fabricación como durante su servicio.

Sin embargo, pese a las notables mejoras que se han obtenido a temperatura ambiente, se sigue observando una degradación apreciable de las propiedades mecánicas del material incluso a temperaturas relativamente moderadas (800 °C), y existe gran interés en determinar los mecanismos que conducen a esta degradación. En principio, se podría atribuir a una degradación de las propiedades mecánicas de las fibras y/o de la intercara. En el presente trabajo se presentan resultados obtenidos a partir del estudio tanto de las fibras como de la intercara a temperatura ambiente, 800 °C, 1000 °C y 1200 °C y se relacionan con las propiedades macroscópicas del material.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material se recibió en forma de placas de 3mm de espesor y estaba formado por una matriz de alúmina reforzada con un 37% en volumen con un tejido bidireccional de fibras de Nicalon y ha sido fabricado mediante el proceso oxidación directa del Al metálico [8, 9]. Las fibras estaban recubiertas con una doble capa BN (100 nm)/SiC (3 μm)

depositadas mediante la técnica de deposición química en fase vapor (CVD).

Las propiedades mecánicas del material compuesto se obtuvieron mediante ensayos mecánicos de tracción y fractura a 25°C, 800°C, 1000°C y 1200°C. Para los ensayos de tracción se usaron probetas planas con forma de "hueso de perro", con una sección central recta de 15 mm de longitud por 4 mm de anchura. Los ensayos de fractura se realizaron a las mismas temperaturas mediante flexión en tres puntos de vigas prismáticas entalladas de 10 mm de canto con 40 mm de separación entre apoyos. Los ensayos se instrumentaron mediante un extensómetro laser. Más detalles acerca del procedimiento experimental pueden encontrarse en [10].

El estudio microestructural se realizó a partir de fragmentos de las probetas previamente ensayadas a distintas temperaturas. Para la caracterización de las fibras se midió el radio de la zona especular en la superficie de fractura de las fibras mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300. Para analizar el recubrimiento se prepararon muestras para su caracterización en el microscopio electrónico de transmisión (JEOL FX 2000 II). A las muestras obtenidas a partir de las probetas ensayadas se añadieron dos muestras tratadas a 1400 °C en aire y a 1200 °C en atmósfera de argón para determinar con más precisión la influencia de la temperatura y del oxígeno atmosférico en la evolución microestructural de la intercara.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Propiedades mecánicas del material compuesto. Las propiedades mecánicas más relevantes obtenidas de los ensayos de tracción y de flexión en tres puntos se han resumido en la tabla 1, donde se incluyen la tensión de fisuración de la matriz (σ_{mc}), la tensión de rotura en tracción (σ_u) y la tenacidad de fractura nominal, K_q .

T (°C)	25	800	1000	1200
σ_y (MPa)	95	71	66	58
σ_{UTS} (MPa)	226	144	147	127
ϵ_{UTS} (%)	0.74	1.1	1.32	0.54
K_q (MPa \sqrt{m})	25.9	16.5	15.2	13.3

Tabla 1. Propiedades mecánicas del material compuesto.

donde K_q representa la tenacidad de fractura nominal, obtenida a partir de la carga máxima y σ_{mc} fue la tensión para la que se observó claramente la aparición de deformaciones no lineales durante el

ensayo de tracción. K_q se obtuvo a partir de la carga máxima y de la longitud de la entalla inicial en los ensayos de fractura, utilizando la expresión adecuada para el factor de intensidad de tensiones.

Estos resultados ponen de manifiesto que el material compuesto presentó unas propiedades mecánicas notables a temperatura ambiente (en particular una tenacidad de fractura comparable a la de las aleaciones de Al de alta resistencia). Sin embargo, se observó una degradación importante cuando el material es ensayado a temperaturas elevadas (> 800 °C). En los apartados siguientes se estudian las dos posibles causas de esta degradación. El apartado 3.2 se centra en la evolución de las propiedades de las fibras con la temperatura mientras que el apartado 3.3 analizan las características de la intercara para todas las temperaturas incluidas en este estudio.

3.2 Propiedades de las fibras.

La resistencia mecánica de las fibras dentro del material compuesto puede analizarse midiendo el radio de la zona especular que aparece en su superficie de fractura (fig. 1). Para muchos materiales cerámicos y vitreos y, en particular, para las fibras de Nicalon se ha demostrado que la resistencia mecánica de las fibras S es función del radio a_m de la zona especular de fractura de acuerdo con

$$S\sqrt{a_m} = A \quad (1)$$

donde A es una constante que vale 2.51 MPa \sqrt{m} para las fibras de Nicalon [11]. Se midieron los valores de a_m en más de un centenar de fibras situadas en la superficie de fractura para cada temperatura y los valores de las tensiones de rotura se ajustaron mediante una distribución de Weibull de dos parámetros. Los valores de la resistencia característica de las fibras, σ_c , y del módulo de Weibull m para cada temperatura se han recogido en la tabla 2. Estos resultados ponen de manifiesto que las fibras de Nicalon sufrieron una reducción importante en su resistencia característica a 1000°C y 1200°C, que muy probablemente fue producida por la nucleación y crecimiento de pequeños defectos en la superficie de las fibras. Por el contrario, no se pudo apreciar ninguna diferencia entre las propiedades mecánicas de las fibras en los materiales ensayados a 20°C y 800°C. El módulo de Weibull de las fibras fue muy bajo y se vió poco afectado por la temperatura de ensayo. Estos resultados indican que el tamaño medio de los defectos en las fibras aumentó durante los ensayos a 1000°C y 1200°C sin que variara la forma de la distribución estadística de tamaños.

La reducción en la resistencia característica de las fibras a 1000°C y 1200°C afecta a la tensión de rotura y la tenacidad del material compuesto y es posible realizar predicciones cuantitativas utilizando los modelos desarrollados al efecto [11]. Estos resultados se han recogido en otra publicación [12] y permiten afirmar que la reducción de la resistencia

característica de las fibras es la causa de la degradación en σ_u y K_q . Sin embargo, las fibras de los materiales ensayados a 25°C y a 800°C presentan unas características similares pese a que las propiedades mecánicas del material compuesto aparecen claramente degradadas cuando se ensaya a 800 °C. Este comportamiento ha de explicarse analizando los posibles cambios en la microestructura del recubrimiento durante los ensayos a alta temperatura.

T (°C)	25	800	1000	1200
m	2	2.3	2.9	2.6
σ_u (MPa)	1820	1783	1440	1360

Tabla 2. Parámetros de Weibull de las fibras calculados a partir de los defectos críticos observados en la superficie de fractura.

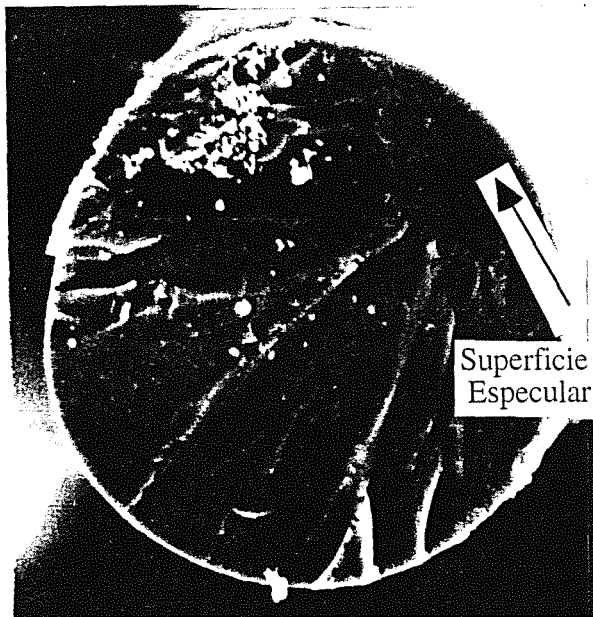


Figura 1. Ejemplo de micrografía electrónica a partir de la cual se pueden determinar el parámetro de Weibull y la tensión de rotura de las fibras.

A partir de los datos obtenidos se puede concluir que las fibras tratadas a 1000 °C y 1200 °C sufren una degradación importante de sus propiedades, pudiéndose correlacionar la degradación de las

propiedades mecánicas del material compuesto con la correspondiente degradación de las fibras.

Sin embargo, las fibras tratadas a 800 °C presentan unas características similares a las del material no tratado, pese a que las propiedades mecánicas del material compuesto aparecen claramente degradadas cuando se ensaya a 800 °C. Este hecho podría explicarse si se supone que la degradación de las propiedades mecánicas a esta temperatura está asociada a cambios en la microestructura del recubrimiento. Los resultados correspondientes a la evolución de la intercara con la temperatura se exponen en el apartado 3.3.

3.3 Caracterización microestructural de la intercara.

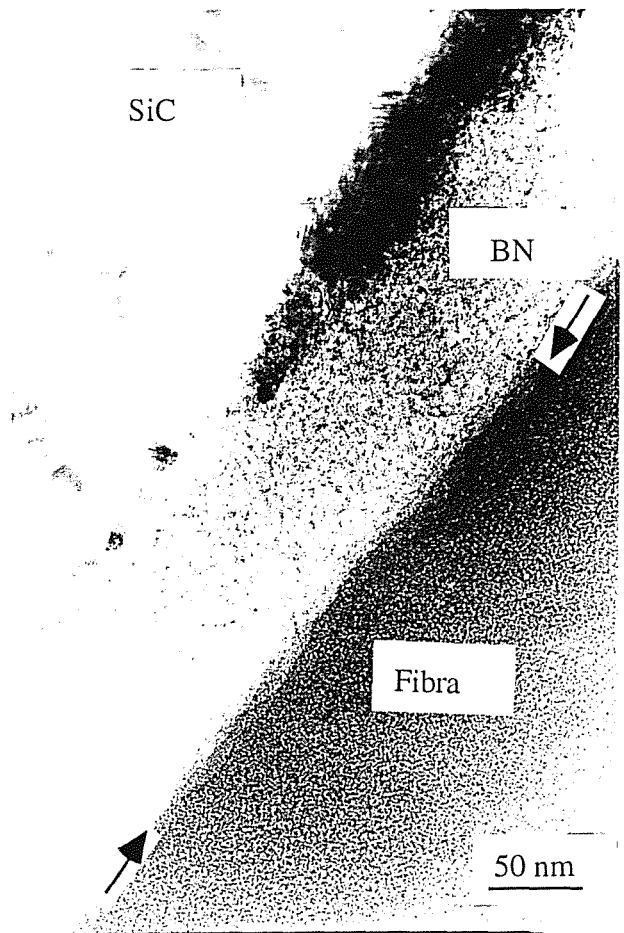


Figura 2. Microestructura del doble recubrimiento BN/SiC en la muestra no tratada.

La figura 2 corresponde a una micrografía del material ensayado a 25 °C. En ella puede apreciarse la doble capa BN/SiC que recubre las fibras. Resulta interesante destacar la presencia de una subcapa con un espesor inferior a 20 nm y que presenta una

textura diferente tanto del BN como de la fibra. El análisis por EDS (espectroscopía de energía dispersada de rayos X) de esta zona presenta un pico marcado de carbono, que indica que esta zona tiene una proporción elevada de carbono elemental.

La figura 3 muestra una micrografía del material tratado a 800 °C, observándose como la capa de BN permanece estable. La mayor diferencia con la muestra no tratada aparece en la intercara fibra/BN. El análisis mediante EDS de esta zona ha permitido comprobar la desaparición del carbono de la intercara. La figura 4 corresponde a la comparación de los espectros EDS de la intercara fibra/BN, pudiéndose observar la ausencia de carbono en la intercara de la muestra tratada a 800 °C.

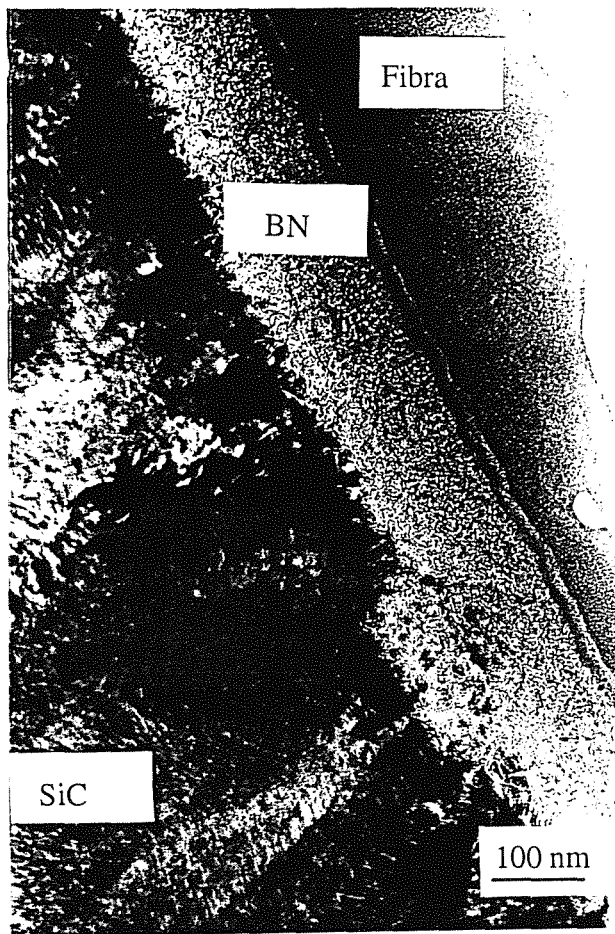


Figura 3. Microestructura del doble recubrimiento BN/SiC en la muestra ensayada a 800 °C.

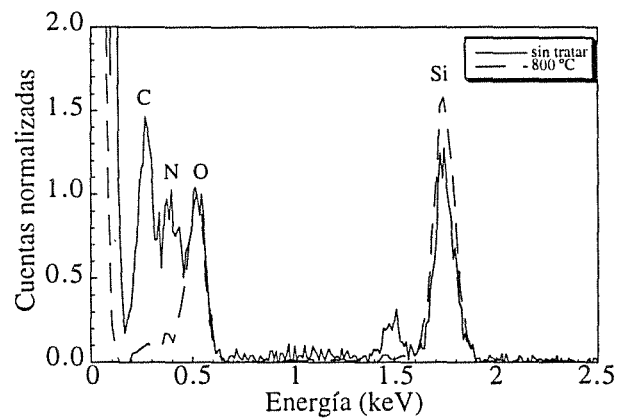


Figura 4. Comparación de los espectros EDS de la intercara fibra/BN en las muestras ensayadas a 25 °C y a 800 °C.

En la muestra tratada a 1000 °C se sigue observando la capa de BN. Nuevamente los mayores cambios se dan en la intercara fibra/BN. En este caso se observa la aparición de una capa de unos 100 nm de espesor entre la fibra y el recubrimiento de BN. Esta capa también se observa en la muestra tratada a 1200 °C como se puede apreciar en la figura 5.



Figura 5. Microestructura del doble recubrimiento en la muestra tratada a 1200 °C.

De la figura 5 se puede concluir que el doble recubrimiento sigue siendo estable a esta temperatura, pero que la intercara fibra/BN sufre modificaciones importantes. El análisis mediante EDS de la capa adicional (mostrado en la figura 6) indicó que la capa está constituida por Si y O. La comparación de este espectro con un patrón de SiO_2 ha llevado a la conclusión de que la capa adicional está constituida por este compuesto.

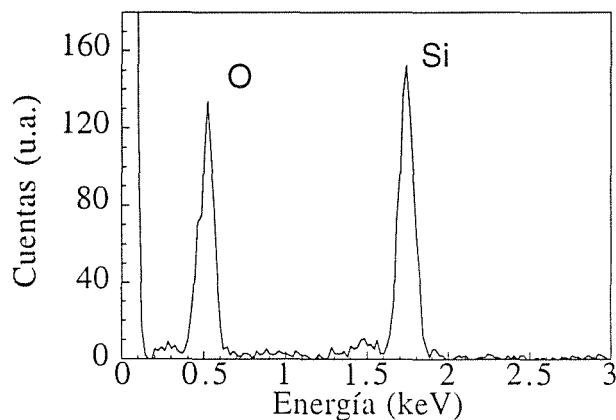


Figura 6. Espectro EDS correspondiente a la capa adicional que aparece entre la fibra y el BN en la muestra tratada a 1200°C .

De los resultados anteriores se puede concluir que la capa de BN, cuya función es crear la intercara débil entre la fibra y la matriz permanece intacta a 1200°C , situándose los cambios encontrados en la intercara fibra/BN. Estos cambios implican la desaparición de la zona rica en carbono cuando el material se trata a 800°C y la aparición de una capa de SiO_2 cuando el material se trata por encima de los 1000°C .

Con objeto de mejorar el análisis microestructural del material, se han estudiado dos muestras adicionales no ensayadas. La primera muestra fue tratada a 1400°C en aire, encontrándose que incluso a esta temperatura la intercara de BN sigue permaneciendo estable. Por otro lado, se ha estudiado una muestra tratada a 1200°C en atmósfera de argón. No se encontró en esta muestra ninguna capa adicional de SiO_2 entre la fibra y el BN. Por tanto, el oxígeno presente en la atmósfera resulta esencial para los cambios observados en la intercara por encima de los 1000°C .

A la vista del análisis microestructural se podría concluir que el recubrimiento de BN es estable hasta 1400°C y, por tanto, debe seguir cumpliendo su función como intercara débil. El único cambio microestructural observado ha sido la desaparición de la capa de carbono que rodea las fibras no tratadas y que desaparece en las fibras tratadas a 800°C . Relacionar ambos hechos supondría que la intercara fibra/BN tendría una función como intercara débil entre la matriz y la fibra, al menos igual de eficiente

que la propia capa de BN. Si esta hipótesis fuese cierta se encontraría que las grietas iniciadas en la matriz se propagarían con una frecuencia similar a lo largo de la matriz fibra/BN y dentro del propio recubrimiento de BN.

Para comprobar esta hipótesis se han analizado grietas observadas en el material (originadas probablemente durante los pasos de preparación de muestras para microscopía electrónica), encontrándose que un número apreciable de ellas se propagan por la intercara fibra/BN.



Figura 7. Grieta propagada a lo largo de la intercara fibra/BN en la muestra no tratada.

Actualmente los esfuerzos se están dirigiendo a conseguir un número de grietas estadísticamente significativo que permita conocer la frecuencia con la que las grietas se propagan a lo largo de la intercara fibra/BN o dentro del recubrimiento BN.

6. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo confirman que los materiales compuestos de matriz cerámica reforzados con fibras son muy prometedores como materiales estructurales para temperaturas de trabajo superiores a los 1000°C . Sin embargo, sus excelentes propiedades mecánicas a temperatura ambiente se

degradan cuando estos materiales se someten a temperaturas superiores a 800 °C.

[12]. J.A. Celemín, Tesis Doctoral, (1998)

Se han estudiado los dos posibles orígenes de este comportamiento: la degradación de las propiedades de las fibras y/o de la intercara. Se ha encontrado que la degradación de las fibras para temperaturas superiores a 1000 °C permite explicar la pérdida de las propiedades mecánicas observada a esta temperatura. Sin embargo, las fibras aparecen prácticamente intactas a 800 °C, lo que indica que la degradación a esta temperatura debe ser un efecto achacable a la intercara.

El recubrimiento de BN permanece estable incluso a 1400 °C, por lo que sigue constituyendo una intercara débil incluso a estas temperaturas. El único cambio microestructural observado fue la desaparición de la capa rica en carbono que recubre a las fibras del material a temperatura ambiente, habiéndose encontrado que esta intercara fibra/BN constituye un camino preferente para la descohesión entre la matriz y las fibras. Será necesario comprobar si la ausencia de este mecanismo en las muestras tratadas por encima de 800 °C resulta determinante para la degradación de sus propiedades mecánicas.

4. REFERENCIAS

- [1]. R. Raj, J. Am. Ceram. Soc., 76, 2147-2174 (1993)
- [2]. A.G. Evans, Mater. Sci. Eng. A 107, 227-239, (1989)
- [3]. A.R. Bunsell, Encyclopedia of Applied Physics, 16, 343-368, (1996)
- [4]. A.R. Bunsell, Microsc. Microanal. Microstruct., 2, 1-13, (1991)
- [5]. K. P. Plucknett, M.H. Lewis, J. Mater. Sci. Lett., 14, 1223-1226, (1995)
- [6]. E.Y. Sun, S.R. Nutt, J.J. Brennan, J. Am. Ceram. Soc., 77, 1329-1339, (1994)
- [7]. S. Prouhet, G. Camus, C. Labrugere, A. Guette, E. Martin, J. Am. Ceram. Soc., 77, 649-656, (1994)
- [8]. A. S. Fareed, B. Sonuparlak, P.A. Craig, J.E. Garnier, Cerma. Eng. Sci. Proc., 13, 804-818, (1992)
- [9]. A. S. Fareed, G.H. Shiroky, C.R. Kennedy, Ceram. Eng. Sci. Proc., 14, 794- 801, (1993)
- [10]. J. A: Celemín, J. Y. Pastor, J. Llorca, M. Elices, J. Am. Ceram. Soc., 80, 2569-2580 (1997)
- [11] W.A. Curtin, J. Am. Ceram. Soc., 77, 1075-1078 (1994)