

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ESPUMAS CERÁMICAS DE SiC

M. Presas, J.Y. Pastor, J. Llorca

Departamento de Ciencia de Materiales, E.T.S. de Ingenieros de Caminos,
Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n,
28040 Madrid, España.

E-mail: mpresas@mater.upm.es

Tfno: 913365240. Fax: 913366680

RESUMEN

Las espumas cerámicas de SiC, Duocel SiC, fabricadas por ERG (Oakland, California) presentan una microestructura celular de celdas abiertas constituida por una red tridimensional de barras interconectadas de carburo de silicio. El resultado es un material ligero, con buenas propiedades mecánicas específicas, altamente poroso y con una superficie de contacto elevada. Además, por ser el material de la matriz un cerámico (SiC) sus propiedades mecánicas se conservan a alta temperatura. Estas propiedades son particularmente útiles en aplicaciones que requieren porosidad interconectada (catalizadores, filtros, intercambiadores de calor, colectores solares...).

En este trabajo se estudian las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad, resistencia a flexión y tenacidad de fractura) del Duocel SiC a temperatura ambiente. Se han caracterizado diferentes tipos de espumas de SiC variando dos parámetros microestructurales: densidad relativa y tamaño de poro y se han estudiado tres densidades relativas nominales: 5%, 15% y 25%. Los tamaños de poro de las espumas estudiadas han sido de 45, 60 y 100 PPI (poros por pulgada), evaluándose también la relación entre el comportamiento mecánico del material y su microestructura.

ABSTRACT

Silicon carbide ceramic foams, Duocel SiC, fabricated by ERG (Oakland, California) have an open-celled cellular microstructure made from a three-dimensional latticework of interconnected silicon carbide ligaments. The result is a lightweight material, with good specific mechanical properties, highly porous and with high surface area. Furthermore, as the matrix material is a ceramic (SiC) its mechanical properties are kept up to high temperature. These properties are especially useful in applications where interconnected porosity is required (catalysts, filters, heat exchangers, solar collectors...).

In this work Duocel SiC mechanical properties (elastic modulus, flexural strength and fracture toughness) are studied, at ambient temperature. Different kinds of SiC foams have been characterized varying two microstructural parameters: relative density and pore size. Three nominal relative densities have been studied: 5%, 15% and 25%. Pore sizes studied have been 45, 60 and 100 PPP (pores per inch). Relationship between SiC foam mechanical behavior and microstructure is also assessed.

ÁREAS TEMÁTICAS PROPUESTAS: Fractura de Cerámicos y Polímeros.

PALABRAS CLAVE: espuma, SiC, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

El carburo de silicio (SiC) es un material relativamente nuevo en aplicaciones tecnológicas e industriales. Este material posee propiedades físicas que en conjunto lo convierten en uno de los mejores candidatos para aplicaciones estructurales a alta temperatura. Entre estas propiedades destacan: alta dureza (dureza Mohr 13, el diamante tiene 15), gran resistencia a alta temperatura (resistencia a compresión a 1200°C de 340 MPa), alta conductividad térmica (0.15 cal/Omsk), bajo coeficiente de expansión térmica ($4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y buena resistencia al desgaste y a la abrasión [1-3].

Las propiedades de este material cerámico hacen que se use en la actualidad en multitud de aplicaciones: juntas mecánicas, válvulas... (componentes resistentes a la abrasión y a la corrosión); ventiladores cerámicos, elementos de calentamiento... (componentes resistentes a la temperatura); ... [4,5].

Por otra parte, los materiales celulares [6] poseen una microestructura que está formada por una red interconectada de barras sólidas o láminas. Este tipo de estructura interna les proporciona una serie de propiedades mecánicas muy ventajosas para distintas aplicaciones tecnológicas. Entre aquéllas destacan sus elevadas propiedades específicas y su gran capacidad de

absorción de energía en impacto. Además, los materiales celulares de celda abierta presentan, a nivel microestructural, una porosidad interconectada. Esta característica los hace útiles en aplicaciones tales como: filtros, intercambiadores de calor [7-10]...

En este trabajo se realiza un estudio de las propiedades mecánicas de las espumas de SiC Duocel a temperatura ambiente. Este estudio es necesario como base de partida para poder analizar posteriormente la evolución del comportamiento mecánico de este tipo de materiales con la temperatura. En este trabajo se pretenden analizar y comprender los micromecanismos de rotura del material.

Para poder evaluar la influencia de la microestructura de las espumas en su comportamiento mecánico se estudian dos tipos de parámetros microestructurales: densidad relativa y número de poros por unidad de longitud. La densidad relativa está relacionada con el espesor de las barras de SiC, mientras que el número de poros por unidad de longitud está relacionado con el tamaño de las celdas del material.

2. MATERIALES

Se han caracterizado nueve microestructuras diferentes, resultado de combinar las tres posibilidades de variación de los dos parámetros microestructurales que cambian de una espuma de SiC a otra. Se han elegido tres densidades relativas nominales: 5%,15% y 25%. Los tamaños de poro de las espumas caracterizadas han sido de: 45, 60 y 100 PPI (poros por pulgada). Por tanto, tenemos nueve espumas distintas en lo que a comportamiento mecánico se refiere, puesto que éste viene determinado por su microestructura.

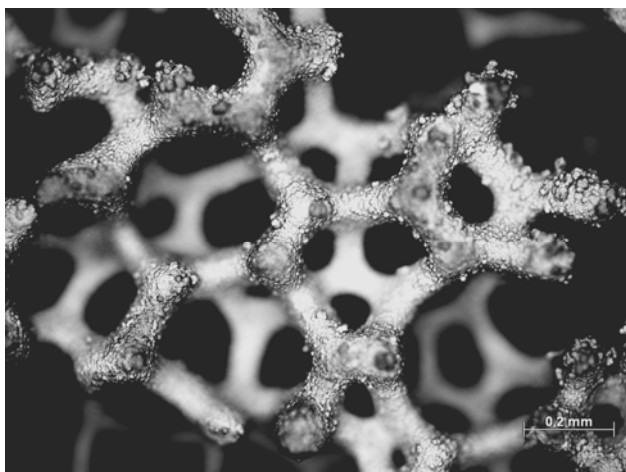


Figura 1. Espuma de SiC de 60 PPI y densidad relativa nominal 5%.

Las nueve espumas se enumeran en la Tabla 1. En la primera columna se muestra el código que usaremos para designar la espuma de aquí en adelante, en la segunda el número de poros por pulgada (PPI) y en la tercera el valor de la densidad relativa nominal.

Código Espuma	PPI	Densidad relativa nominal
45-5	45	5%
45-15	45	15%
45-25	45	25%
60-5	60	5%
60-15	60	15%
60-25	60	25%
100-5	100	5%
100-15	100	15%
100-25	100	25%

Tabla 1. Espumas caracterizadas.

En las figuras 1 y 2 se observan las microestructuras correspondientes a dos tipos de espumas de SiC.

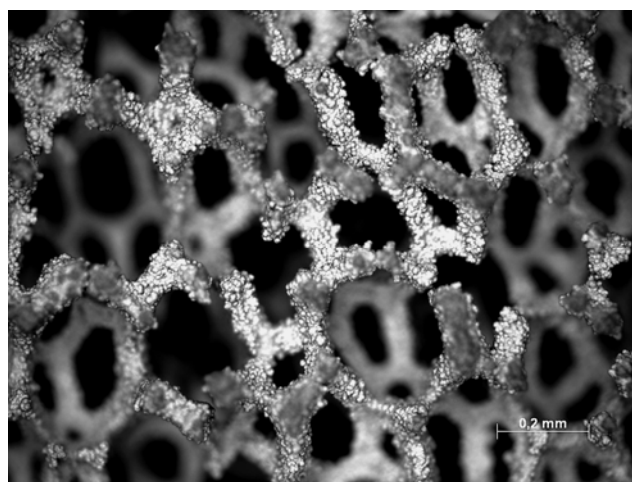
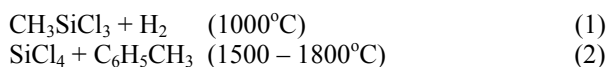


Figura 2. Espuma de SiC de 100 PPI y densidad relativa nominal 5%.

Todas las espumas fueron realizadas por la empresa ERG (Oakland, California) con el mismo proceso de fabricación. Este proceso es objeto de una patente, si bien haremos una definición de las líneas generales del mismo con los datos de que disponemos en la bibliografía [11-13]. El material de partida es una espuma de poliuretano reticulada que se estabiliza con oxígeno gaseoso para evitar que la estructura colapse o se reblandezca durante el proceso. Como alternativa la espuma podría sumergirse en una solución de alcohol (poli)vinílico a 80°C. La posterior evaporación del agua de la solución recubre los ligamentos con una fina capa de alcohol (poli)vinílico que no reacciona ni se disuelve en el agente impregnante del paso siguiente. Posteriormente los ligamentos se recubren con una solución diluida de resinas fenólicas en alcohol etílico. Después de secar el disolvente de la espuma, se cura la resina fenólica. Variando la estructura de la espuma de partida (número total de celdas por línea, ancho de los ligamentos...) y variando el proceso de recubrimiento se pueden obtener espumas con distintas propiedades (densidad, resistencia, porosidad, etc.) Finalmente, la espuma de poliuretano recubierta se piroliza para convertirla en una espuma de carbono típicamente

denominada espuma de carbono vítreo reticulado (RVC, reticulated vitreous carbon foam). Esta espuma de carbono es recubierta con SiC mediante la técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition) o CVI (Chemical Vapor Infiltration). El CVI es una variante del CVD. Éste implica deposición sobre una superficie, mientras que aquél implica deposición dentro de un cuerpo. Ambos procesos utilizan los mismos equipos pero cada proceso tiene unas condiciones diferentes de presión, flujo de gas... El esqueleto de carbono es calentado hasta la temperatura de deposición adecuada (por encima de los 1000°C) y se pasa un compuesto gaseoso a través del cuerpo caliente. El gas es reducido o se descompone en la superficie de carbono a lo largo de la estructura interna de la espuma de acuerdo con la expresión (1) o (2) para dar lugar a un recubrimiento uniforme de SiC.



3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La densidad y los módulos de elasticidad de los tres materiales se obtuvieron sobre las placas originarias. La densidad real se midió a partir de las dimensiones de las placas y su masa. El módulo de elasticidad dinámico longitudinal y de flexión se determinaron a temperatura ambiente midiendo cinco veces las frecuencias fundamentales de vibración de las placas en modo longitudinal, de flexión y de torsión, respectivamente. (Grindosonic MK4i, JW Lemmens).

Todos los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina servo-hidráulica (8501 Instron) sobre probetas prismáticas utilizando un dispositivo de flexión en tres puntos. Las probetas para los ensayos de fractura se entallaron hasta el 50% del canto. El 40% del canto se entalló con un disco de diamante de 0.5 mm de espesor realizando la entalla correspondiente al 10% restante (fondo de entalla) mediante una cortadora de hilo de diamante de 0.3 mm de diámetro. La carga aplicada se midió con células de carga de ±5kN, ±1 kN, ±250N y ±100 N en función de la carga de rotura de las probetas ensayadas. La flecha en el centro se midió con un LVDT de ±1mm de recorrido.

Todos los ensayos se realizaron manteniendo constante la velocidad de desplazamiento del actuador, que fue de 50 µm/min.

Las dimensiones de las probetas ensayadas se determinaron teniendo en cuenta que el número mínimo de celdas de la dimensión menor de las mismas debe ser 30 para que no existan efectos de borde. Así, las probetas ensayadas a flexión para el material de 45 PPI, fueron prismáticas de dimensiones 18x18x160 mm. Para el material de 60 PPI los ensayos de flexión se llevaron a cabo sobre probetas de 13x13x115 mm y para el material de 100 PPI sobre probetas de 8x8x69 mm. Las mitades resultantes de las probetas ensayadas a

flexión se ensayaron para determinar la tenacidad de fractura (mediante ensayos de flexión en tres puntos). Las dimensiones de las mismas para los materiales de 45 PPI, 60 PPI Y 100 PPI respectivamente fueron: 18x18x80 mm, 13x13x57 mm y 8x8x34 mm. A su vez las mitades resultantes de los ensayos de tenacidad de fractura se usaron para determinar la resistencia a compresión del material. Las dimensiones de las probetas para los materiales de 45, 60 y 100 PPI respectivamente fueron: 18x18x36 mm, 13x13x26 y 8x8x16 mm.

Los extremos de las probetas de compresión tuvieron que embutirse en una resina epoxy. El motivo fue que el material se deshacía en los ensayos de compresión por los extremos, porque la superficie útil de aplicación de la carga era muy reducida al llegar a los bordes de las probetas extremos de barras pertenecientes a la estructura cerámica interconectada. El número de hileras de celdas embebidas en la dirección longitudinal (dirección de aplicación de la carga) en cada extremo de las probetas fue de 3. De este modo se garantiza que la resistencia a compresión obtenida es la real.

Se utilizó un microscopio de larga distancia focal (Questar) para estudiar *in situ* los micromecanismos de fractura de los materiales en el fondo de la entalla en función del nivel de carga aplicado. El microscopio se conectó a un monitor de video y a un sistema de grabación de imagen.

Finalmente, las superficies de fractura de las probetas ensayadas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 6300).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización preliminar. Densidad y módulo de elasticidad.

Las densidades reales en valor absoluto y relativo de los distintos materiales se han recogido en la Tabla 2, junto con la desviación típica de la media de las medidas.

Material	ρ (g/cm ³)	ρ relativa (%)
45-5	0.2457±0.0008	7.650
45-15	0.478± 0.001	14.9
45-25	0.847± 0.002	26.4
60-5	0.2652± 0.0007	8.26
60-15	0.625± 0.002	19.5
60-25	0.930± 0.003	29.0
100-5	0.306± 0.004	9.50
100-15	0.494± 0.002	15.4
100-25	0.864± 0.003	26.9

Tabla 2. Tabla de densidad real y densidad relativa para las espumas caracterizadas.

Con el objeto de mostrar más claramente la variación de la densidad real relativa dentro del mismo tamaño de celda (PPI) y la interrelación entre estos dos parámetros se muestran en la figura 3 las densidades reales para 45, 60 y 100 PPI.

En la figura 4 se muestra la variación del módulo de elasticidad dinámico de flexión (E Flex) y longitudinal (E Long) con la densidad real de las espumas de carburo de silicio.

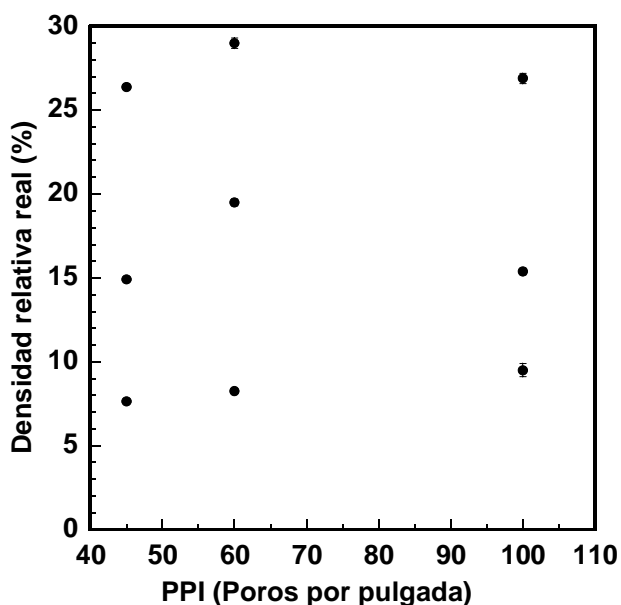


Figura 3. Densidad de cada tipo de material para cada número de poros por pulgada (PPI)

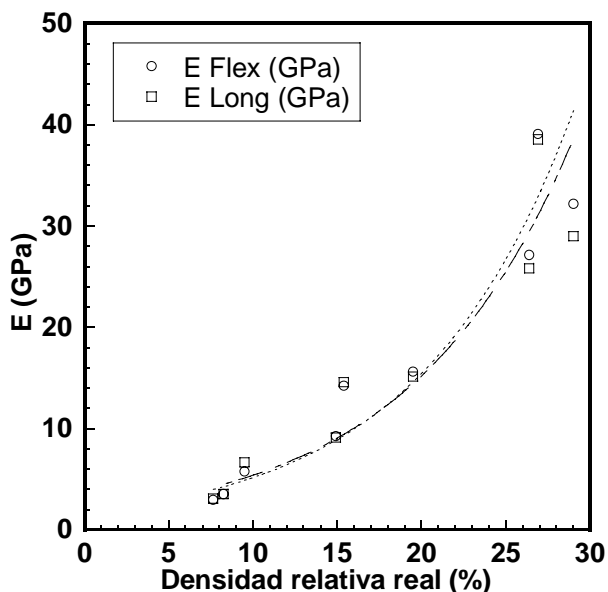


Figura 4. Variación del módulo de elasticidad con la densidad real de las espumas.

4.2. Comportamiento mecánico. Influencia de la densidad y del tamaño de celda.

En las figuras 5 y 6 se muestran la evolución de la resistencia a flexión y de la tenacidad de fractura con la densidad real para cada material.

Del análisis de estas figuras se desprende una fuerte dependencia de las propiedades mecánicas de las espumas con la densidad de las mismas. En general, al aumentar la densidad aumenta la resistencia mecánica de la espuma y su tenacidad, ya que al aumentar la densidad aumentamos la sección de las barras de SiC que componen la microestructura. De este modo aumenta el módulo resistente de cada sección y disminuye por tanto la tensión máxima alcanzada en ella. Como la fractura del material se produce al ir rompiendo cada barra al alcanzarse su tensión máxima, el aumento de la densidad del material provoca un aumento de la resistencia a flexión y de la tenacidad de fractura de la espuma.

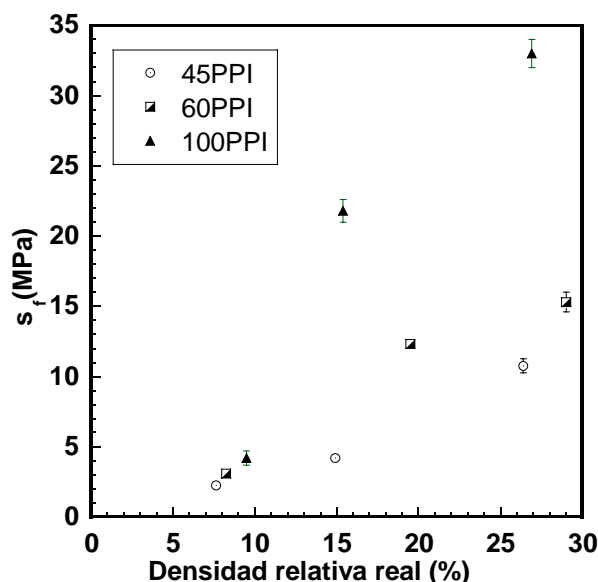


Figura 5. Variación de la resistencia a flexión con la densidad del material para los tres tamaños de celdas analizados.

No obstante, como se desprende de las figuras 5 y 6 la densidad no es el único factor que determina el comportamiento mecánico de las espumas a temperatura ambiente. La resistencia a flexión se multiplica por tres al pasar de 45 PPI ($\rho_{relativa} = 25.8\%$) a 100 PPI ($\rho_{relativa} = 26.9\%$), habiéndose producido sólo un incremento de la densidad relativa del 1%. Esta misma tendencia se observa para la tenacidad de fractura. Por tanto, para densidades similares el tamaño de celda determina las propiedades mecánicas del material.

El motivo de este incremento en las propiedades mecánicas del material al aumentar el número de poros por pulgada podría ser la mayor esbeltez de las barras de las espumas con menor tamaño de celda. Posteriores

análisis fractográficos y topológicos nos permitirán validar esta hipótesis.

Las espumas de SiC presentan un tipo de microestructura cuyo mecanismo de deformación predominante es el de flexión (Bending-Dominated Structures). Esta microestructura está caracterizada por la baja conectividad en las uniones (el número de barras que confluyen en cada unión es bajo) tal como se observa en las figuras 1 y 2. La topología de las celdas hace que las barras flecten cuando la estructura se carga. Si aumenta la esbelteza de cada barra la resistencia a flexión de la sección aumenta y, por deformarse la estructura a flexión principalmente, aumenta el valor de las propiedades mecánicas del material (resistencia a flexión y tenacidad de fractura).

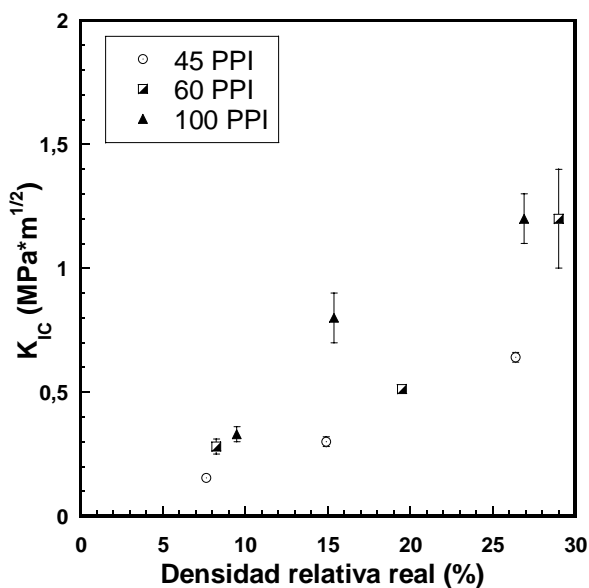


Figura 6. Variación de la tenacidad de fractura con la densidad de las espumas.

Los resultados de los ensayos de compresión a temperatura ambiente nos permitirán completar la caracterización mecánica a temperatura ambiente de las espumas.

Del análisis fractográfico de las probetas ensayadas se desprende que la rotura de las barras de la microestructura de las espumas es frágil. En la figura 7 se observa una barra de la microestructura rota durante un ensayo de tenacidad de fractura del material 45-25. La superficie de fractura de la barra es lisa, como corresponde a una rotura frágil. Este aspecto de la superficie de fractura coincide con la información de las curvas fuerza-desplazamiento de los ensayos, que son lineales hasta rotura.

En la figura 7 también se observa que en el centro de la barra existe una zona de carbono (zona más oscura). Esta zona de carbono central se observa en todas las barras de la microestructura al analizar las superficies de fractura y corrobora el método de fabricación expuesto al principio de este trabajo (cuya descripción

fue obtenida de referencias bibliográficas). En futuros análisis del material se confirmará con la técnica de EDS que este núcleo es de carbono.

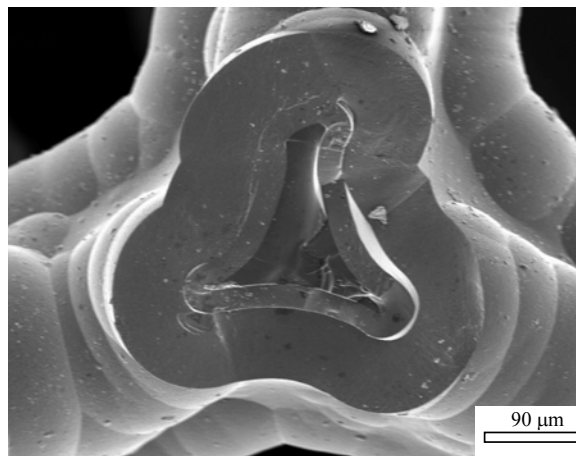


Figura 7. Fractografía de una probeta de 45-15. Ensayo de tenacidad de fractura. $K_{IC} = 0.669 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Otros factores como el método de fabricación (el tipo de polímero de partida, su topología...), el mecanismo de reacción dominante en la formación del SiC... pueden estar contribuyendo al aumento de las propiedades mecánicas del material al disminuir el tamaño de celda. Se hará un estudio futuro exhaustivo sobre la topología de las celdas y los distintos factores que contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas del material.

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento mecánico a temperatura ambiente de espumas de SiC fabricadas por ERG. Los parámetros microestructurales que se han variado han sido la densidad relativa nominal (5, 10 y 15%) y el tamaño de celda (45,60 y 100PPI). La densidad relativa real y el módulo de elasticidad de los nueve tipos de espumas caracterizados varían de 5% a 30% y de 3 a 40 GPa respectivamente.

La resistencia a flexión y la tenacidad de fractura aumentan al incrementarse la densidad real del material. Sin embargo, para densidades similares, el valor de las propiedades mecánicas llega a triplicarse al aumentar el número de poros por pulgada. Este incremento tan notable de la resistencia a flexión y de la tenacidad de fractura al disminuir el tamaño de celda podría ir asociado a un aumento de la esbelteza de las barras de la microestructura.

La rotura del material es frágil, como se desprende de las fractografías de los ensayos. Asimismo el análisis fractográfico muestra la existencia de un núcleo central, muy probablemente de carbono. Futuros análisis EDS corroborarán la composición de este núcleo.

6. REFERENCIAS

- [1] Ureña, A.; Otero, E.; Utrilla, M.V.; Rodrigo, P. *Mecanismos de corrosión en materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo de SiC*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., **43 (2)**, 233-236 (2004)
- [2] Silva, R.F.; Berlinov, H.H. *Sinterización de nuevos materiales compuestos de SiC aglomerados con fosfatos para la fabricación de muelas abrasivas*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., **43 (2)**, 259-262 (2004)
- [3] Soniya, S; Inomata, Y. *Silicon carbide ceramics-I*. ISBN 1-85166-560-9
- [4] Aparicio, M.; Durán, A. *Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales a alta temperatura. Parte I: Estabilidad termodinámica y química*. Bol. Soc. Esp. Ceram., **39 (6)**, 687-698 (2000)
- [5] Yamada, K.; Morí, M. *Properties and applications of SiC ceramics*, en *Silicon carbide ceramics*, pp. 13-44, Elsevier Applied Science, ISBN 1-85166-560-9 (1991)
- [6] Gibson, L.J.; Ashby, M.F. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Pergamon Press (1988)
- [7] Sepulveda, P.; Binner, J.G.P. *Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers*. J. Eur. Ceram. Soc. **19**, 2059-2066 (1999)
- [8] Smith, R.T.; Sambrook, R.M.; Binner, J.G.P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **371**, 279 (1995)
- [9] Rice, R.W., Editor; *Porosity of ceramics*, NY: Marcel Dekker Inc, p. 495 (1998)
- [10] Nettleship I. *Key Engineer Mater.* **305**, 122-124 (1996)
- [11] Labuhn D. *Assessment of potential use of Cellular Materials for Space Application*. **CMSA-OHB-RP-001**, 62-71 (2005)
- [12] Gallego, N.C.; Klett, J.W. *Carbon foams for thermal management*. *Carbon*, **41**, 1461-1466 (2003)
- [13] Scheffler, M.; Colombo, P. *Cellular ceramics*. Wiley-Vch (2005)