

COMPORTAMIENTO A FLUENCIA DE UN MATERIAL COMPUESTO TEJIDO SiC/SiC

L. Casas, M.R. Elizalde, J.M. Sánchez, I. Puente, J.M. Martínez Esnaola, A. Martín Meizoso y M. Fuentes

**Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa (CEIT), Pº Manuel Lardizábal, 15, 20018 San Sebastián, y
Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Navarra, Pº Manuel Lardizábal 13, 20018 San Sebastián.**

Resumen. Se presentan en este artículo los resultados obtenidos en los ensayos de fluencia realizados con un material compuesto de matriz de SiC y compuestos basados en boro, reforzada con fibras de SiC de última generación. Se muestra un análisis fractográfico en el que se ha estudiado tanto la superficie de fractura como una sección transversal de la misma con el fin de determinar los distintos mecanismos de deformación, fractura y formación y propagación de daño que han tenido lugar, y la relación existente entre dichos mecanismos y las distintas condiciones de tensión (115-300 MPa) y temperatura (1000-1300°C). Para ello se han medido entre otros parámetros la longitud de extracción de fibras, de haces de fibras, densidad y separación de grietas, etc.

Abstract. This paper presents results of creep testing performed with a ceramic matrix composite in which a SiC matrix with boron additions has been reinforced with Hi-Nicalon™ SiC fibres. The fracture surface and longitudinal and transversal sections have been analysed in order to define the deformation, fracture and damage mechanisms, and their relation with the different test conditions (115-300 MPa, 1000-1300°C). Various fractographic aspects, such as fibre and bundle pullout, crack density and crack pattern are discussed.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las líneas de investigación más interesantes que se ha desarrollado en la última década, es la de aumentar la tenacidad y resistencia a fractura de los materiales cerámicos, manteniendo las propiedades que los hacen atractivos para aplicaciones a altas temperaturas. Con este fin se han desarrollado diferentes materiales compuestos de matriz cerámica, reforzados con fibras cerámicas, que mejoran sustancialmente las propiedades mecánicas de las cerámicas monolíticas y que las hacen utilizables en sistemas sometidos a altas temperaturas y tensiones tales como turbinas de aviación, etc. [1,2]

Dos de los problemas fundamentales que se presentan a la hora de diseñar estos materiales son, por una parte el estado de carga multiaxial al que están sometidos la mayor parte de los elementos estructurales susceptibles de fabricarse con este tipo de materiales [3], y por otra la fragilización que se produce como consecuencia de las distintas reacciones de oxidación que tienen lugar, tales como oxidación de la matriz, fibras e intercara fibra-matriz [1-7].

En cuanto a la existencia de estados de cargas multiaxiales se han desarrollado distintas formas de colocación de las fibras, de manera que sean éstas las que absorban estos esfuerzos. En este sentido se ha ido

evolucionando desde una simple cerámica monolítica con refuerzo unidireccional, hasta compuestos formados por varias capas de fibras tejidas en dirección de carga y perpendicular a la misma (bidireccionales), o bien reforzadas a su vez con fibras en la dirección del espesor (refuerzo tridimensional).

El problema de la oxidación de los materiales cerámicos compuestos, y más concretamente en los SiC/SiC, se ha afrontado mediante distintas estrategias. Una de ellas ha consistido en la deposición sobre las fibras de una intercara de C. Esta intercara por un lado ha de impedir la oxidación de las fibras, siendo lo suficientemente fina como para permitir el despegue y el deslizamiento de las fibras, para así maximizar la transferencia de carga entre fibras y matriz [4]. Además ha de tener un espesor tal que facilite la desviación de las grietas provenientes de la matriz y así no afecten a las fibras [4,5]. De éste modo el oxígeno que entra por las grietas formadas en la matriz, provocará la oxidación de la misma y se formará SiO₂ capaz de sellar las grietas [4]. El problema viene cuando se consume la capa de carbono (CO, CO₂), se oxida la fibra formando una capa de SiO₂ en la superficie de la fibra, debilitando a la misma y produciendo una unión fuerte con la matriz circundante, disminuyendo así la tenacidad del material [5,6].

Otro compuesto que ha sido bastante utilizado como alternativa al C es el BN. Mecánicamente, ésta sigue siendo una intercara débil, de tal forma que permite a las grietas desviarse a través de ella, mientras que con respecto a la oxidación, es capaz de oxidarse y producir B_2O_3 , el cual al reaccionar con el SiO_2 procedente de la oxidación de la matriz forma un vidrio capaz de fluir y sellar las grietas producidas en la matriz, impidiendo la entrada de oxígeno [7]. Al igual que en el caso del C, esta capa es de un espesor limitado, con lo que acaban oxidándose las fibras acortando la vida del material.

En los materiales de última generación, la estrategia utilizada ha sido depositar una de las intercargas mencionadas anteriormente, y a la vez añadir partículas de boro a la matriz. En esta línea se ha desarrollado el material objeto de este trabajo. Básicamente está formado por una matriz que va alternando capas de SiC y de B_4C , con una intercara de C. De este modo, y ante la entrada de oxígeno, se asegura la suficiente producción de SiO_2 y B_2O_3 para formar una cantidad de vidrio capaz de sellar las grietas durante un mayor periodo de tiempo, a la vez que disminuir la velocidad de entrada de oxígeno.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material utilizado en este trabajo, CERASEP®410, es un material compuesto de matriz cerámica producido por la Société Européenne de Propulsion (SEP, una división de Snecma-Francia). La matriz cerámica, depositada por la técnica de infiltración química de vapor (CVI), está formada por varias capas de SiC y B_4C , y está reforzada con fibras de SiC Hi-Nicalon™ (Nippon Carbon Co., Tokio, Japón) tejidas en arquitectura 2.5 D.

Los ensayos han sido realizados en un rango de tensiones de 115-300 MPa y de temperaturas de 1000-1300°C.

Los ensayos de fluencia en aire se han realizado en una máquina servohidráulica de ensayos (MTS-819) bajo control de carga. La carga aplicada se controló mediante una celda de carga convencional (MTS 661.19) con un rango de carga de 25 kN y una precisión para cargas de tracción superior al 0.01% (2.5 kN).

Para la obtención de la temperatura necesaria en cada ensayo se utilizó un horno eléctrico de radiación (MTS 657.03), y se fijó una rampa de calentamiento de 20°C/min y una permanencia a la temperatura de ensayo de 30 min antes de la aplicación de la carga con el fin de homogeneizar la temperatura en la probeta.

La medida de la deformación se realizó mediante un extensómetro, refrigerado por agua (procedente de un baño isoterma) y equipado con varillas de carburo de

silicio para alta temperatura (MTS 632.59) con un rango útil de $\pm 10\%$.

El análisis fractográfico y caracterización microestructural del material se han realizado mediante microscopía óptica (Microscopio Reichert MEF 4A) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (Philips XL30). También se han realizado análisis por rayos X para determinar el nivel de oxidación de las probetas en distintos puntos de las mismas.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Resultados de los ensayos

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Ensayos de fluencia con CERASEP®410.

T (°C)	σ (MPa)	t(h)	ϵ_c (%)
1000	115-170-220-250-300	903	0,54
1300	100-130-150	573	1,21
1100	230	226	0,57
1100	150-175-200-225	432	0,505
1000	150-180-210-240	517	0,339

La Fig. 1 muestra las curvas de deformación de fluencia frente al tiempo obtenidas en los ensayos.

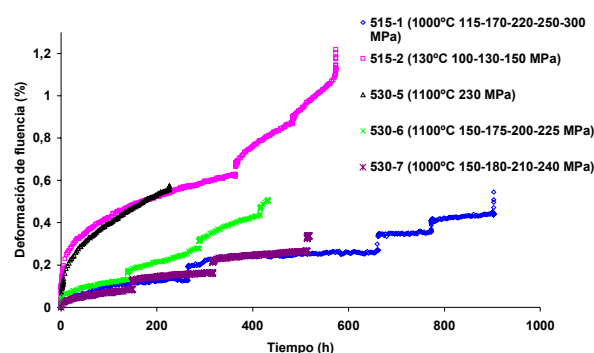


Fig. 1. Curvas de fluencia a las tensiones y temperaturas indicadas.

La mayor parte de los ensayos se han realizado con escalones de carga, debido a que uno de los factores más importantes a tener en cuenta en el diseño de componentes con estos materiales es la velocidad de deformación en el estado estacionario.

3.2. Velocidades de deformación en el estado estacionario

Las velocidades de fluencia en el estado estacionario se han ajustado a una ley potencial de la forma:

$$\dot{\epsilon}_c = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

donde $\dot{\epsilon}_c$ es la velocidad de deformación, A es una constante, σ la tensión aplicada, n el coeficiente de fluencia, Q la energía de activación, R la constante de los gases (8.134 J/mol K) y T es la temperatura en K.

El valor de estos parámetros que mejor ajusta los resultados obtenidos en los ensayos se han obtenido mediante el método de los mínimos cuadrados:

$$A = 3.33 \times 10^{-5}$$

$$n = 3.45$$

$$Q = 1.35 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

cuando $\dot{\epsilon}_c$ se expresa en %/h y σ en MPa.

Los valores para la velocidad de deformación obtenidos en los ensayos para las distintas condiciones de tensión y temperatura, así como los valores obtenidos mediante el ajuste se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Velocidades de deformación en el estado estacionario.

Tª (K)	σ (MPa)	$\dot{\epsilon}$ (%/h)	$\dot{\epsilon}$ (%/h) ajuste	Error ^2
1273	170	8,428E-05	0,00014329	3,4821E-09
1273	180	0,0001679	0,000174524	4,3882E-11
1273	210	0,0001757	0,000297045	1,4725E-08
1273	220	0,0001051	0,000348758	5,9369E-08
1273	250	0,0002122	0,000542074	1,0882E-07
1373	150	0,0004464	0,000304072	2,0257E-08
1373	175	0,0006938	0,000517539	3,1068E-08
1373	200	0,0008775	0,00082038	3,2627E-09
1373	225	0,001636	0,001231661	1,6349E-07
1373	230	0,001341	0,001328686	1,5162E-10
1573	100	0,0006834	0,000510366	2,9941E-08
1573	130	0,001293	0,001261787	9,7427E-10
1573	150	0,002001	0,002067265	4,3911E-09

El error cuadrático medio cometido en el ajuste es de 1.8397E-04, lo que nos da idea de la bondad del ajuste.

3.3. Deformación de fluencia

La deformación de fluencia correspondiente a los primeros escalones de carga de cada ensayo se han ajustado mediante la proyección θ [8]:

$$\epsilon = \theta_1 (1 - e^{\theta_2 t}) + \theta_3 (e^{\theta_4 t} - 1) \quad (2)$$

donde ϵ es la deformación de fluencia, los θ_i son constantes y t es el tiempo.

La Fig. 2 muestra el ajuste realizado al ensayo completo a 1100°C y 230 MPa.

Tal y como se puede observar en la Fig. 2, la evolución del material bajo condiciones de fluencia puede ajustarse bastante bien mediante la proyección θ .

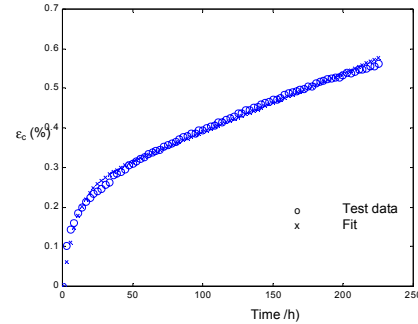


Fig. 2. Curvas del ensayo y ajuste del ensayo realizado a 1100°C y 230 MPa.

A la vista de los resultados se puede obtener una ley que relacione los distintos θ_i con los parámetros de tensión y temperatura. Un inconveniente que se presenta a priori es la inexistencia de un estado terciario de deformación en los ensayos realizados hasta el momento. Debido a esto, el valor del parámetro θ_4 puede variar en un intervalo de valores muy amplio, sin que prácticamente varíe la bondad del ajuste.

3.4. Fractografía

En todas las probetas ensayadas se puede observar una distribución de grietas paralelas perpendiculares a la dirección de carga (Fig. 3). En todas las probetas ensayadas algunas de estas grietas progresan hacia el interior (Fig. 4). Sin embargo, en la probeta ensayada a 1000°C y 115-300 MPa no se observa este fenómeno.



Fig. 3. Vista frontal de la probeta ensayada a 1100°C y 230 MPa.

Se han observado diferentes tipos de grietas que aparecen en todas las probetas:

- Grietas que comienzan en la superficie exterior de la probeta y se propagan hacia el interior de la misma (Fig.4).
- Grietas que tienen su origen tanto en macroporos como en microporos interiores del material. La mayor parte de estas grietas no progresan desde un haz a otro en el mismo plano, sino que al alcanzar algún otro poro interior o alguna intercara se ramifican y propagan a través de ellos hasta encontrar otro punto de propagación. De este modo se puede definir un patrón de agrietamiento de la matriz en el interior de cada haz de fibras. Este fenómeno se cuantifica en la Tabla 3.

- Microgrietas en el interior de los haces de fibras. El origen de algunas de estas grietas es el propio proceso de fabricación del material ya que éstas se han observado también en el material sin ensayar. El origen de estas grietas suele ser un punto anguloso del poro (Fig. 5).

En la mayor parte de los casos se observa que la propagación de estas grietas se produce a través de la intercara fibra-matriz (Fig. 5), y las que progresan desde un haz de fibras a otro lo hacen sin romper fibras en dirección de carga (Fig. 6).

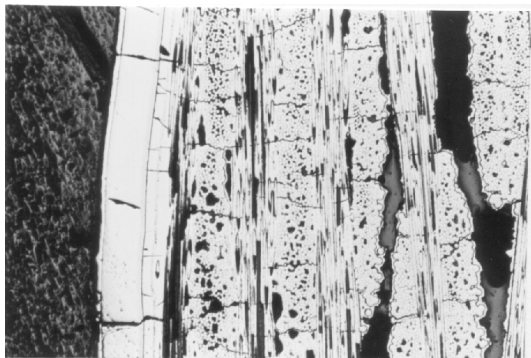


Fig. 4. Detalle de grietas generadas en el exterior de la probeta y que continúan hacia el interior.

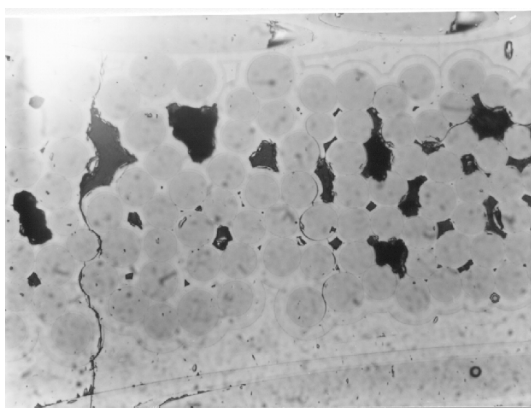


Fig. 5. Propagación de grietas a través de la intercara.

Tabla 3. Número y separación de grietas en el interior de los haces de fibras.

		Media	Des.Tip.
1000°C 115-170-220-250-300 MPa	Número	1,667	1,073
	Separación (mm)	0,383	0,181
1300°C 100-130-150 MPa	Número	5,824	1,551
	Separación (mm)	0,109	0,012
1100°C 230 MPa	Número	6,813	2,482
	Separación (mm)	0,172	0,011
1100°C 150-175-200-225 MPa	Número	5,133	1,246
	Separación (mm)	0,223	0,014
1000°C 150-180-210-240 MPa	Número	2,591	0,959
	Separación (mm)	0,377	0,032

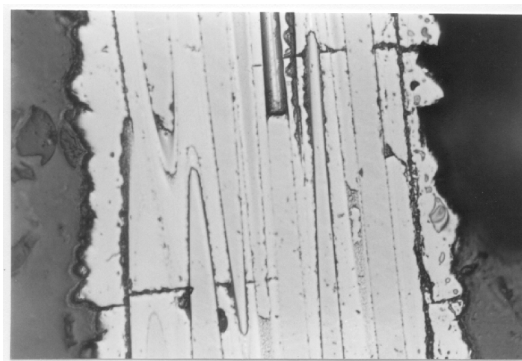


Fig. 6. Propagación de grietas a través de fibras en dirección de carga.

La longitud de extracción de fibras así como de haces de fibras se ha determinado mediante microscopía electrónica de barrido (Tabla 4).

Tabla 4. Longitud de extracción de fibras y haces de fibras.

		Media	Des. Tip.
1000°C 115-170-220-250-300 MPa	Pullout fibras(um)	240	164,073
	Pullout haces(mm)	1,622	0,789
1300°C 100-130-150 MPa	Pullout fibras(um)	367,1	170,141
	Pullout haces(mm)	1,316	0,490
1100°C 230 MPa	Pullout fibras(um)	232,9	130,856
	Pullout haces(mm)	1,854	0,737
1100°C 150-175-200-225 MPa	Pullout fibras(um)	222,0	111,709
	Pullout haces(mm)	0,890	0,170
1000°C 150-180-210-240 MPa	Pullout fibras(um)	137,3	94,281
	Pullout haces(mm)	624,1	209,899

4. DISCUSIÓN

Durante la aplicación de la carga se produce el agrietamiento inicial de la matriz, ya que todos los ensayos se han realizado a tensiones superiores a la de agrietamiento de la matriz (≈ 80 MPa).

El agrietamiento provocado por la carga, junto con las grietas preexistentes en el material, facilita la entrada de oxígeno, provocando una serie de reacciones de oxidación en la matriz, formando SiO_2 y B_2O_3 , que a las temperaturas de ensayo reaccionan para formar un vidrio más o menos viscoso en función de la temperatura de ensayo.

En el caso de grietas formadas en la superficie, en su mayor parte, no se ha observado su propagación hasta el interior de la probeta. Esto es debido a que el vidrio formado por oxidación ha sellado la grieta. Sin embargo es más notable el nacimiento y crecimiento de las grietas en el interior de los haces de fibras, dado que no se ha encontrado oxígeno en el interior de los mismos,

con la consiguiente ausencia de vidrio sellante. Se ha observado que el origen principal de las grietas es el interior de la probeta, así como el interior de los propios haces de fibras, y el camino principal de oxidación es la macroporosidad interna del material.

Una simple observación de la superficie exterior de la probeta muestra que la viscosidad de este vidrio disminuye considerablemente a partir de 1000°C (Figs. 3 y 7). Este vidrio irá sellando las grietas por capilaridad, dificultando la progresiva entrada de oxígeno, pero no impidiéndola. Otros productos de la oxidación son CO y CO₂, los cuales tienden a salir del interior de la probeta, provocando pequeñas erupciones apreciables en el exterior de la probeta.

En el momento en el que la grieta, originada bien en el interior o en el exterior de la probeta alcanza las intercaras débiles fibra-matriz, se produce una reacción de oxidación en la cara exterior de la fibra formando una fina capa de SiO₂ que provoca la unión de la fibra con la matriz circundante, además de reducir considerablemente la resistencia de la fibra. Este fenómeno puede asegurarse dada la pequeña longitud de extracción de fibras observada.



Fig. 7. Superficie de la probeta ensayada a 1000°C y 115-300 MPa.

5. CONCLUSIONES

Se han realizado cinco ensayos de fluencia de un material compuesto SiC/SiC con arquitectura 2.5 D a temperaturas de 1000, 1100 y 1300°C y con distintos niveles de carga.

Se ha realizado un análisis fractográfico de las probetas ensayadas con el fin de describir el comportamiento del material ante condiciones de fluencia.

La adición de capas de B₄C a la matriz clásica de SiC, reduce la velocidad de oxidación de las fibras, aumentando la deformación de rotura así como el tiempo a rotura del material.

La oxidación del compuesto y más concretamente la oxidación de la intercara de C continúa siendo la principal causa de disminución de las propiedades mecánicas.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los socios dentro del proyecto Brite-EuRam BE97-4020 CMC Lifing financiado por la Comisión Europea (Rolls-Royce plc, Rolls-Royce Deutschland, MTU, ITP, Ansaldo, DERA, IAM-JRC Petten y CEIT) su aportación a este artículo.

7. REFERENCIAS

- [1] Elizalde, M.R., "Efecto de la intercara en materiales compuestos de matriz cerámica y fibras continuas", Tesis Doctoral, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Navarra (1997).
- [2] Puente, I., "Efecto de la temperatura y velocidad de deformación en el comportamiento mecánico a tracción de un composite de matriz cerámica CAS/SiC", Tesis Doctoral, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Navarra (1997).
- [3] Siron, O., Pailhes, J. and Lamon, J., "Modelling of the stress/strain of a carbon/carbon composite with a 2.5 dimensional fibr architecture under tensile and shear loads at room temperature", Composites Science and Technology 59 (1999) 1-12.
- [4] Rebillat, F., Lamon, J. and Naslain, R., "Properties of Multilayered Interphases in SiC/SiC Chemical-Vapor-Infiltrated Composites with "Weak" and "Strong" Interfaces", J. Am. Ceram. Soc, 81, 2315-2326 (1998).
- [5] Lee, S.S., Zawada, L.P., Staehler, J.M. and Folsom, C.A., "Mechanical Behavior and High-Temperature Performance of a Woven NicalonTM/Si-N-C Ceramic-Matrix Composite", J. Am. Ceram. Soc, 81, 1797-1811 (1998).
- [6] González, C., Celemín, J.A., Pastor, J. y Llorca, J., "Influencia de la degradación de las fibras y de la intercara en la resistencia a fractura a alta temperatura de materiales cerámicos reforzados con fibras", Anales de Mecánica de la Fractura, 14, 344-349 (1997).
- [7] Steyer, T.E. and Zok, F.W., "Stress Rupture of an Enhanced Nicalon/Silicon Carbide Composite at Intermediate Temperatures", J. Am. Ceram. Soc, 81, 2140-2146 (1998).
- [8] Wilshire, B. and Evans, R.W., "Acquisition and analysis of creep data", Journal of Strain Analysis, 29, 1-7 (1994).