

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS BIOMÓRFICOS SiC/C EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

M. Presas, J.Y. Pastor, J. LLorca

Departamento de Ciencia de Materiales
Universidad Politécnica de Madrid
Ciudad Universitaria, s/n
28040-Madrid, España

R. Sepúlveda, , A.R. de Arellano-López, J.Martínez-Fernández

Departamento de Física de la Materia Condensada
Universidad de Sevilla
Apartado de Correos 1065
41080-Sevilla, España

Resumen. La fabricación de SiC mediante pirólisis e infiltración con silicio en madera da lugar al SiC biomórfico, material cerámico de gran interés industrial y tecnológico con bajo coste de fabricación. Se ha estudiado el comportamiento mecánico, entre temperatura ambiente y 1350 °C de SiC biomórfico, obtenido a partir de maderas precursoras de diferentes densidades: pino blanco (baja densidad), haya (densidad media) y eucalipto (alta densidad). La resistencia a flexión, a compresión y la tenacidad de fractura se han medido en función de la temperatura para los tres materiales. También se ha analizado la relación entre las propiedades mecánicas del material y su microestructura, a partir del análisis fractográfico de las superficies de fractura.

Abstract. Silicon carbide fabrication by pyrolysis and infiltration with silicon in wood produces biomorphic silicon carbide, ceramic material which has a big industrial and technological interest with a low fabrication cost. Mechanical behavior, between 25 °C and 1350 °C, has been studied for biomorphic SiC obtained from precursor woods of different densities: pine (low density), beech (medium density) and eucalyptus (high density). Flexure strength, compression strength and fracture toughness have been measured according to temperature for the three materials. It has also been analyzed the relationship between material mechanical properties and microstructure, from fracture surface analysis.

1. INTRODUCCIÓN

La naturaleza emplea para aplicaciones funcionales y/o estructurales materiales muy jerarquizados, como la madera y el hueso, que son materiales de tipo celular. Un material celular está formado por una red interconectada de barras sólidas o láminas, que forman los bordes o caras de las celdas. Las propiedades de la madera, con un bajo coste de producción, hacen que siga siendo el material natural más usado en la actualidad para aplicaciones estructurales.

Los materiales celulares fabricados por el hombre buscan imitar las propiedades que caracterizan a los materiales celulares naturales. Con el fin de obtener las mismas ventajas, y dependiendo del tipo de aplicación, las propiedades buscadas serán diferentes. Un caso de especial interés son los materiales cerámicos celulares,

que muestran una creciente importancia debido a su elevada resistencia mecánica, su bajo coste de fabricación, su reducido peso específico y la pequeña degradación de las propiedades mecánicas a alta temperatura.

En los materiales cerámicos celulares el peso específico puede regularse a través de la porosidad del material de partida, ya que el material cerámico obtenido reproduce la estructura de la madera de partida. Las aplicaciones son múltiples y variadas [1,2], entre ellas cabe destacar: intercambiadores de calor, filtros, catalizadores, implantes médicos, piezas para la absorción de ruido o de la energía de impacto.

El carburo de silicio (SiC) es un material cerámico que en la actualidad se usa en multitud de aplicaciones estructurales, requiriendo sólo una resistencia mecánica

elevada unida a un peso específico bajo. Por otro lado, en muchas de las aplicaciones del SiC [3] se requiere que las propiedades mecánicas del material no se degraden a temperaturas superiores a los 1000 °C (piezas de motores de aviones o de naves espaciales, intercambiadores de calor,...).

El gran inconveniente de los métodos actuales para la obtención del SiC es el elevado coste de producción y mecanizado del material. Esto hace que en la actualidad el uso del SiC quede restringido a aquellas aplicaciones en las que el valor añadido del producto final es alto, o donde no hay otra alternativa. Por tanto, el SiC un buen candidato para mimetizar la estructura de la madera dando lugar a una estructura biomórfica de bajo coste.

En este trabajo se estudia el comportamiento mecánico del denominado SiC biomórfico. El método de obtención de este material celular es la pirólisis de madera y posterior infiltración con silicio. Este método de fabricación tiene tres ventajas fundamentales frente a los métodos tradicionales de obtención del SiC: se mimetiza la estructura celular jerarquizada de la madera de partida; se pueden obtener fácilmente formas complejas adecuadas al uso final del producto sin necesidad de un mecanizado del SiC; y el método es muy barato, lo que permitiría ampliar el conjunto de aplicaciones del SiC y generalizar su uso.

Dado que las principales aplicaciones industriales del SiC son a alta temperatura, se estudiará el comportamiento mecánico (resistencia a compresión, resistencia a flexión y tenacidad de fractura) entre 25 y 1350 °C del SiC biomórfico. El SiC analizado ha sido obtenido a partir de 3 maderas distintas (eucalipto, haya y pino blanco), lo que da lugar a tres microestructuras y densidades distintas. Esto nos permitirá analizar la influencia de estos dos parámetros en las propiedades mecánicas del SiC biomórfico.

Se analiza también la relación de las propiedades mecánicas de cada material con su microestructura y fractografía, para intentar indicar los posibles micromecanismos de rotura en cada caso.

2. MATERIALES

Se han elegido tres maderas precursoras distintas eucalipto (EU), haya (H) y pino blanco (PB) con diferentes densidades y microestructuras. Las densidades de las maderas precursoras son respectivamente: 0.80, 0.75 y 0.55 g/cm³. Cada una de ellas ha dado lugar a un SiC de elevada, media y baja densidad respectivamente. El material ha sido fabricado

por el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla.

El método de fabricación [4] fue análogo para los tres materiales ensayados, si bien en cada uno de los tres casos se usó una madera precursora desecada diferente (eucalipto, haya o pino blanco).

El proceso de fabricación comienza dándole a la madera de partida la forma deseada adecuada al uso del producto final. A continuación se procede a una pirólisis controlada de la madera. Esta pirólisis se realiza en una atmósfera inerte de argón a una temperatura de 1000 °C. Después, la madera pirolizada queda convertida en una preforma de carbón que tiene en promedio un 60% menos de volumen y un 70% menos de peso que la madera inicial de partida. Esta preforma, que es fácilmente mecanizable, se rectifica para obtener las dimensiones finales deseadas de las probetas.

Por último, se inyecta Si líquido en la preforma a una temperatura de 1550 °C. El Si penetra en la preforma por capilaridad, reaccionando con el C de la misma. Esta reacción es exotérmica, por lo que el proceso ocurre espontáneamente.

En este último paso no hay cambio de volumen ni de forma respecto a los de la preforma de carbono. El material obtenido tiene, por tanto, una forma adecuada a la aplicación final que se plantea en cada caso.

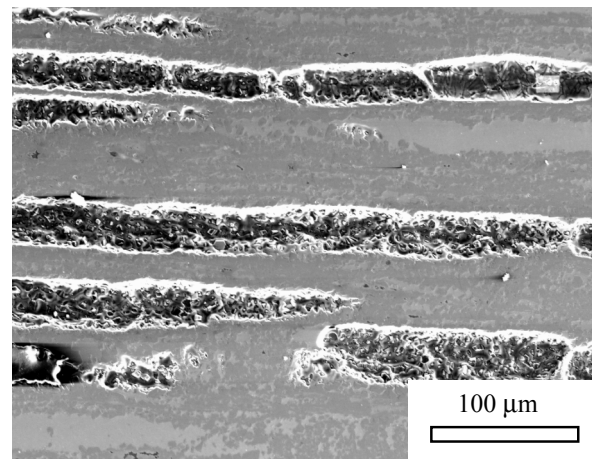


Fig. 1. Microestructura de la sección longitudinal del SiC biomórfico de PB. SiC en color gris, canales rellenos de Si en gris claro

Es necesario destacar que el SiC biomórfico así obtenido es un material compuesto trifásico: una matriz cerámica de SiC, C residual que no ha reaccionado, y una cierta cantidad de Si residual que rellena un

determinado número de los canales de savia de la madera original, y que ha quedado atrapado por las tensiones superficiales al no poder reaccionar con el carbono. Los canales rellenos de silicio aparecen de un color un poco más claro en las fotografías obtenidas por MEB (microscopía electrónica de barrido) tal y como se muestra en la Fig.1.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La densidad promedio de cada uno de los tres materiales ensayados se determinó mediante el método de Arquímedes, por inmersión en etanol de las probetas. La caracterización mecánica (ensayos de tenacidad, flexión en tres puntos y compresión) se realizó en una máquina servo-hidráulica (Instron 8501).

En los ensayos de compresión se usaron probetas cúbicas ($3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$). La carga aplicada se midió con una célula de carga de $\pm 100 \text{ kN}$ de capacidad.

En los ensayos de resistencia a flexión y tenacidad se empleó un dispositivo de flexión en tres puntos con 16 mm entre apoyos, como se observa en la Fig. 2, ensayándose probetas prismáticas ($3 \times 3 \times 20 \text{ mm}^3$). En los ensayos de fractura las probetas se entallaron hasta el 30% usando una cuchilla de afeitar empapada en diamante, obteniéndose radios de entalla de 15 a 20 μm . La carga se midió con una célula de carga de $\pm 1 \text{ kN}$. La flecha en el centro se determinó con un LVDT de $\pm 1 \text{ mm}$ de recorrido.

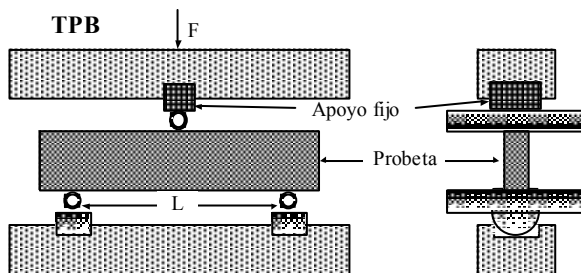


Fig. 2. Dispositivo de flexión en tres puntos empleado.

Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de 50 $\mu\text{m}/\text{min}$. Los ensayos de alta temperatura se realizaron en el interior de un horno, acoplado a la máquina de ensayos, siendo la velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Por último, se procedió al análisis de las superficies de fractura de las probetas ensayadas. Éste se realizó en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 6300), a fin de determinar los mecanismos de rotura de los distintos materiales.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Densidad y propiedades mecánicas

En las Fig. 3, 4 y 5 se muestra gráficamente la evolución con la densidad de la tensión de rotura en compresión (en la dirección radial, σ_{cr} , y longitudinal, σ_{cl}), de la tensión de rotura en flexión, σ_f , y de la tenacidad de fractura, K_{IC} . La dirección longitudinal del material corresponde a la dirección de crecimiento de la madera precursora. Los canales de savia de la misma van paralelos a esta dirección. La dirección radial es una de las direcciones contenidas en el plano perpendicular a la dirección longitudinal (plano transversal).

Del análisis de estos resultados se observa una fuerte dependencia de las propiedades mecánicas del material con la densidad del mismo. En general, al disminuir la densidad disminuye la resistencia mecánica del material. Esta dependencia con la densidad es más acusada en el caso de la resistencia a compresión.

En el caso de la resistencia a flexión la distribución inhomogénea de la porosidad, y el tamaño variable de los poros, actúan como zonas donde se concentra la tensión, favoreciendo el inicio de la fractura del material, como se puede ver en las superficies de fractura del H (distribución no homogénea) ensayadas a flexión (Fig. 6), donde la resistencia a flexión es baja. En el caso de distribuciones homogéneas de poros, como el PB, (Fig. 7) la resistencia a flexión aumenta apreciablemente.

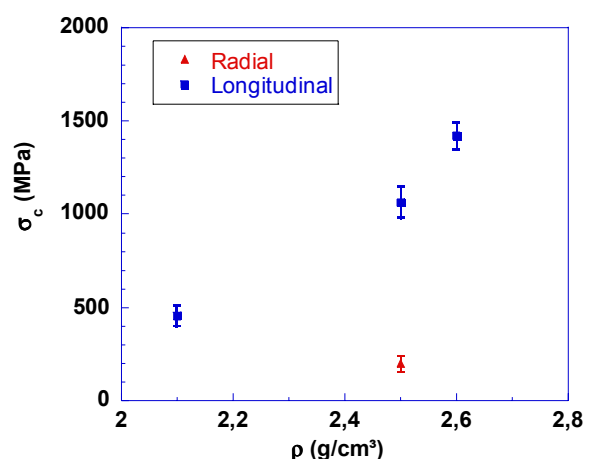


Fig.3. Resistencia a compresión radial y longitudinal frente a la densidad a temperatura ambiente.

Otra característica importante, que se deduce de los datos experimentales, es el marcado comportamiento anisótropo del SiC biomórfico. Este carácter

anisótropo, que se refleja en las propiedades mecánicas, tiene su origen y justificación en la anisotropía de la madera precursora. Así, la resistencia mecánica en la dirección radial llega a ser un orden de magnitud inferior a la resistencia mecánica en la dirección longitudinal.

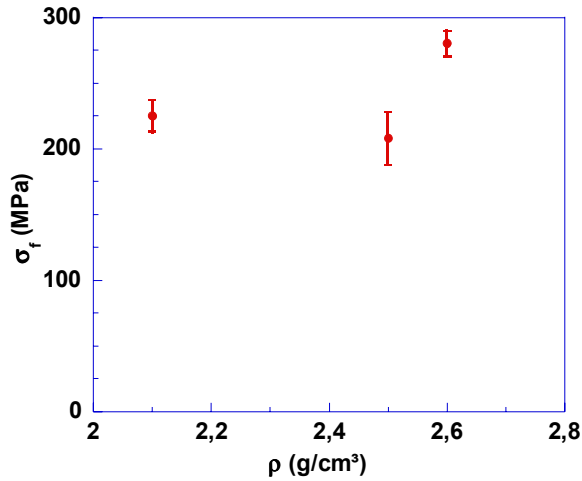


Fig. 4. Resistencia a flexión frente a la densidad a temperatura ambiente.

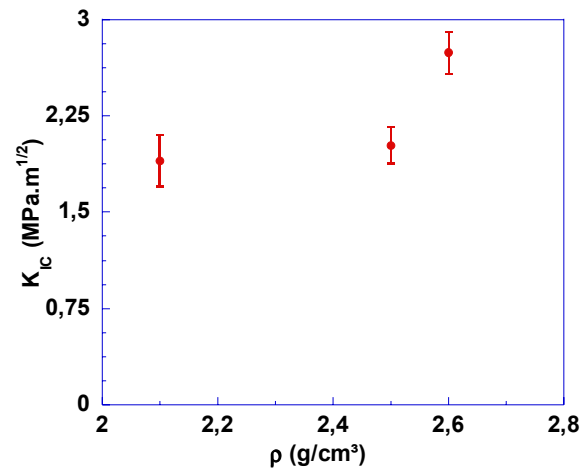


Fig. 5. Tenacidad de fractura frente a la densidad a temperatura ambiente.

4.2. Temperatura y propiedades mecánicas.

En las Fig. 8, 9, 10 y 11 se muestran la evolución con la temperatura de la resistencia a compresión radial y longitudinal de los tres tipos de SiC biomórfico, la resistencia a flexión del EU, y la tenacidad de fractura del H y PB.

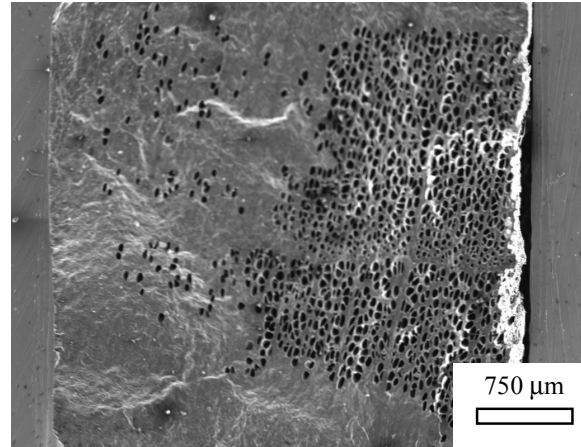


Fig. 6. Superficie de fractura del H, $\sigma_f = 190.2$ MPa

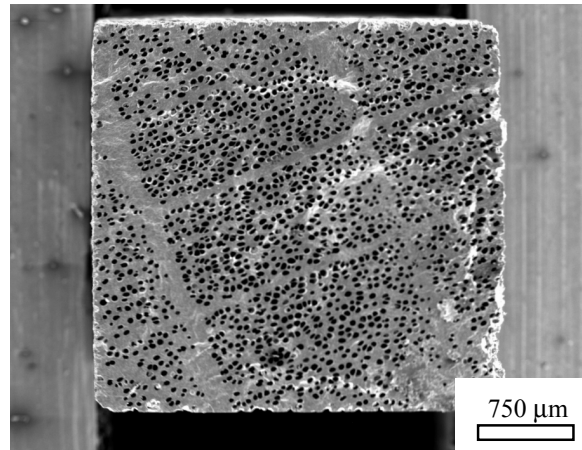


Fig. 7. Superficie de fractura del PB, $\sigma_f = 246.5$ MPa

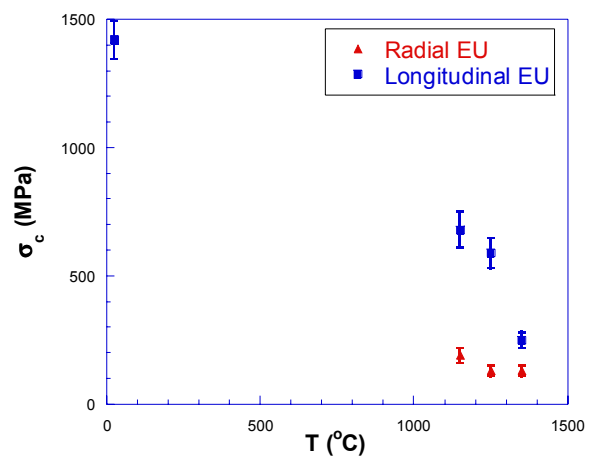


Fig. 8. Resistencia a compresión radial y longitudinal del EU frente a la temperatura.

Se observa que la resistencia a compresión (tanto en la dirección radial como longitudinal de cada material) disminuye con la temperatura. La misma tendencia se observa en la resistencia a flexión. Frente a este comportamiento contrasta la evolución con la temperatura de la tenacidad de fractura, que aumenta al hacerlo la temperatura.

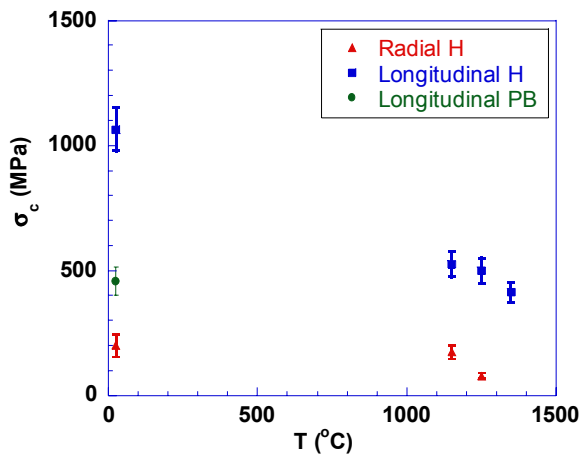


Fig. 9. Resistencia a compresión radial y longitudinal del H, y resistencia a compresión longitudinal del PB frente a la temperatura.

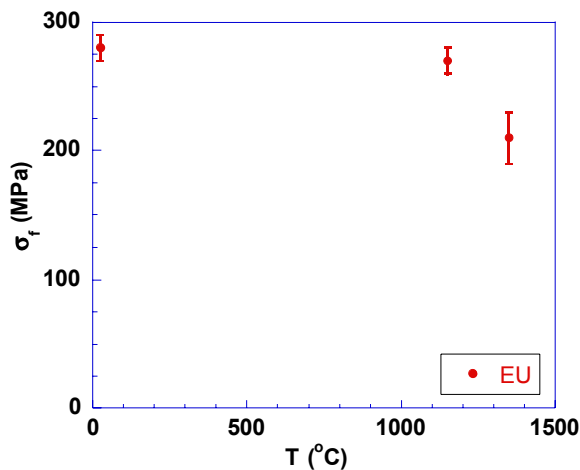


Fig. 10. Resistencia a flexión del EU frente a la temperatura.

La disminución de la resistencia a flexión del EU con la temperatura es coherente con lo observado en las fractografías de los ensayos de flexión. Las Fig. 12, 13 y 14 muestran las superficies de fractura de muestras rotas a flexión. Puede observarse que aparecen zonas de carbono residual en la matriz, que favorecen la rotura del material a alta temperatura. Esto es debido a que a

alta temperatura el C reacciona con el oxígeno, dejando zonas huecas en la matriz (estas zonas huecas no se observan en la matriz a 25 °C), que fragilizan el material.

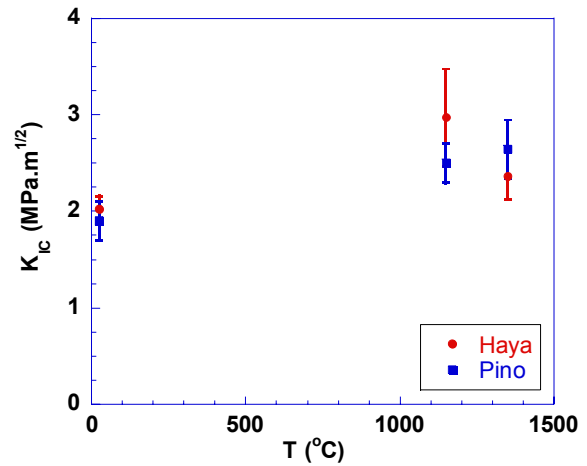


Fig. 11. Tenacidad de fractura frente a la temperatura.

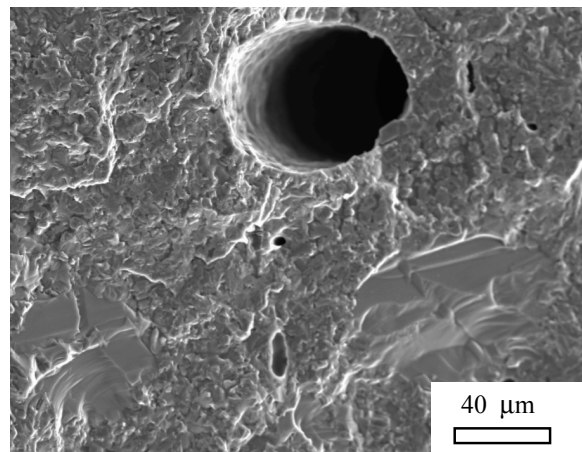


Fig. 12. Superficie de fractura del EU ensayado a flexión a 25 °C.

Por otro lado, el aumento de la tenacidad de fractura con la temperatura, que muestran los datos experimentales, no puede decirse que vaya asociado a un comportamiento plástico del material causado por las temperaturas elevadas. Observando las superficies de fractura de los ensayos de tenacidad a alta temperatura se ve que estas no son abruptas, como cabría esperar, sino que se ha producido una rotura frágil. Esta rotura frágil concuerda con el aspecto, lineal hasta rotura, de las curvas fuerza-desplazamiento a alta temperatura.

Parece que el silicio residual está jugando un papel importante en el aumento de la tenacidad con la temperatura, como mecanismo de absorción de energía. No se ha conseguido, no obstante, precisar el mecanismo mediante el cual este proceso tiene lugar.

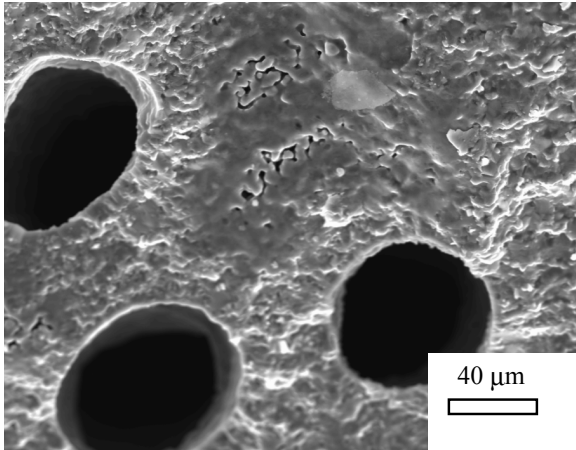


Fig. 13. Superficie de fractura del EU ensayado a flexión a 1150 °C.

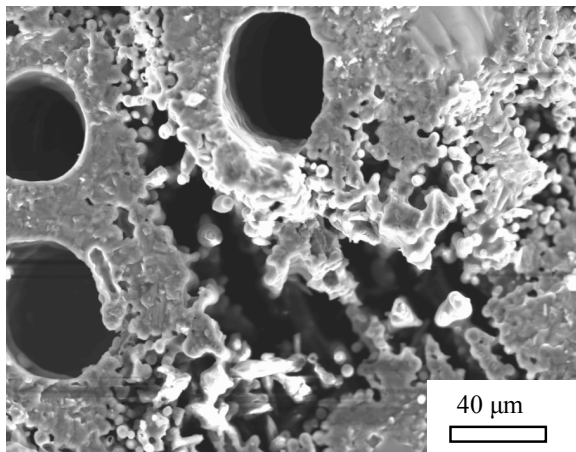


Fig. 14. Superficie de fractura del EU ensayado a flexión a 1350 °C.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el comportamiento mecánico y los micromecanismos de rotura del SiC biomórfico, a 25, 1150 y 1350 °C. Se han elegido tres tipos de SiC de

tres densidades diferentes (baja, media y alta densidad). La densidad fue el factor determinante en la resistencia a compresión del SiC biomórfico. En la resistencia a flexión del material influyeron, además de la densidad, otros factores como la falta de homogeneidad en la porosidad de la muestra. Se observó también una clara anisotropía en el material, siendo hasta un orden de magnitud superior la resistencia a compresión en la dirección longitudinal que en la radial.

La resistencia a compresión disminuye con la temperatura, como cabía esperar, pero el material conservó una resistencia elevada a temperaturas próximas a la temperatura de fusión del silicio (1410°C). El carbono residual de la matriz juega un papel determinante en la disminución de la resistencia a flexión con la temperatura del eucalipto. Mientras, el silicio residual parece haber jugado un papel importante en el aumento de la tenacidad del haya y del pino blanco con la temperatura, aunque no se ha podido establecer claramente su función.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias a la subvención aportada por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), en el marco del proyecto MAT-2003-05202-C02-02.

7. REFERENCIAS

- [1] L.J. Gibson, M.F. Ashby, "Cellular solids", Cambridge University Press, 1997.
- [2] J. Banhart, "Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams", Mater. Sci. **46**, 559-632, 2001.
- [3] R. Brüttsch, "Chemical vapour deposition of silicon carbide and its applications", Thin Solid Films, Volume 126, **3-4**, 313-318, 1985.
- [4] F.M. Varela-Feria, J. Martínez-Fernández, A.R. de Arellano-López, M. Shing, "Low density biomorphic silicon carbide: microstructure and mechanical properties", J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 2719-2725, 2002.