

## Propiedades mecánicas de SiC biomórfico poroso

M. J. LÓPEZ ROBLEDO, R. E. SEPÚLVEDA FERRER, A. BRAVO LEÓN, J. MARTÍNEZ FERNÁNDEZ Y A. R. DE ARELLANO LÓPEZ

Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla  
Apartado de correos 1065, 41080 Sevilla, ESPAÑA

Se han estudiado carburos de silicio biomórficos (bioSiC) fabricados mediante infiltración reactiva de silicio líquido en una preforma de carbón de origen vegetal. Se obtiene así una cerámica porosa de SiC con silicio remanente en sus poros. Este silicio puede alterar considerablemente las propiedades mecánicas de los bioSiC. Este trabajo preliminar se centra en el estudio de las propiedades mecánicas de los bioSiC fabricados a partir de preformas de haya, eucalipto y pino, tras reacción con una disolución de HF y HNO<sub>3</sub> que elimina ostensiblemente el silicio residual. Las propiedades mecánicas a altas temperaturas fueron estudiadas a partir de ensayos de compresión a velocidad de deformación constante. La caracterización microestructural del material resultante, antes y después de los ensayos mecánicos, fue realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

*Palabras clave:* SiC, biomórfico, alta temperatura, propiedades mecánicas.

### Mechanical Properties of Porous Biomorphic SiC

Biomorphic SiC (bioSiC) materials fabricated by silicon infiltration of chescoal preforms have been studied. As a result of this process, a porous SiC ceramics with remnant silicon partially filling pores is obtained. This remnant silicon can considerably alter the mechanical properties of the bioSiC but it can be effectively removed by reaction with a mixture of HF and HNO<sub>3</sub> producing a clean porous bioSiC. In this work the comparison of the mechanical properties of bioSiC from preforms of beech, eucalyptus and pine, with and without remanent silicon is studied. High temperature mechanical properties were studied from deformation tests in compression at constant strain rate. Microstructural characterization of the samples, before and after the mechanical tests, was performed by scanning electron microscopy (SEM).

*Keywords:* SiC, biomorphic, high temperature, mechanical properties.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el carburo de silicio fabricado a partir de preformas de carbón de origen vegetal (bioSiC) se ha convertido en objeto de investigación por parte de varios grupos (1-4) incluyendo el nuestro, pionero en España en esta área, debido a su potencialidad en aplicaciones a elevadas temperaturas. La fabricación de estos materiales cerámicos se realiza por el proceso de infiltración reactiva de silicio líquido en preformas porosas de madera carbonizada (4-6). El proceso de fabricación hace que parte del silicio añadido quede sin reaccionar con el carbón de la preforma, obteniéndose una cerámica porosa de estructura celular de SiC con silicio remanente en sus poros. Gracias a sus buenas propiedades termomecánicas, con microestructuras controlables, y baja cantidad de silicio residual, alrededor del 30% en volumen (6,7), estos materiales cerámicos presentan características atractivas para un amplio número de aplicaciones a altas temperaturas (8). Sin embargo, la presencia del silicio residual puede producir efectos negativos sobre las propiedades mecánicas de los bioSiC, por lo que la posibilidad de eliminarlo abriría, aún más, sus aplicaciones como filtros de alta temperatura, catalizadores, etc.

El objetivo principal del trabajo presente se centra en el estudio del efecto que produce el silicio remanente en los poros en las propiedades mecánicas de los bioSiC fabricados

a partir de preformas de haya, eucalipto y pino. Para ello, hemos comparado el comportamiento mecánico de los bioSiC con y sin silicio residual. Los bioSiC porosos (sin silicio) se obtienen tras la exposición de los mismos en una disolución ácida de mezclas de HF y HNO<sub>3</sub> que elimina completamente dicho silicio residual, manteniendo intacta la microestructura de carburo de silicio.

Se han elegido estos tipos de madera por presentar niveles de porosidad muy dispares. La madera de mayor porosidad es la de pino, mientras que la de eucalipto es la que presenta un menor nivel de poros.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Fabricación de la muestras

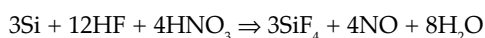
La fabricación de los diferentes bioSiC de haya, eucalipto y pino se realizó empleando el proceso descrito por otros autores (4-6,9) y patentado en Europa por el Grupo Materiales Biomiméticos y Multifuncionales de Universidad de Sevilla (10). Las maderas fueron inicialmente pirolizadas en un horno Thermoline Modelo F1100 a 800 °C en atmósfera de argón, con unas tasas de calentamiento y enfriamiento de 0.5 °C/min

y 30 °C/min, respectivamente. Este calentamiento lento evita la formación de fisuras debidas a la rápida evaporación del agua y demás volátiles presentes en la madera. El producto resultante es una estructura carbonosa con una alta porosidad interconectada.

Posteriormente, se realizó un proceso de infiltración reactiva con silicio policristalino de alta pureza a 1550 °C durante 30 minutos en atmósfera de vacío, empleando para ello un horno Thermoline Modelo F45500.

### 2.2. Ataque químico

Para el presente estudio se realizó un ataque químico con ácidos para eliminar el silicio residual de las muestras de bioSiC, dejando intacta la microestructura de SiC. El ataque químico se llevó a cabo usando una solución de ácido fluorhídrico y nítrico según la estequiometría de la reacción:



Se empleó HF al 48 % y con una densidad de 1.16 g/cm<sup>3</sup> y HNO<sub>3</sub> al 69 % y 1.41 g/cm<sup>3</sup> de densidad. Realizando los cálculos oportunos se obtuvo la relación entre las cantidades en volumen que se han de tomar de cada ácido para la preparación de la disolución.

En resumen, para preparar 100 ml de esta disolución ácida se han de tomar 38 ml de HNO<sub>3</sub> al 69 % y 62 ml de HF al 48 %.

### 2.3. Ensayos Mecánicos

Para la realización de los ensayos mecánicos, las muestras de bioSiC provenientes de las distintas preformas de carbón (haya, eucalipto y pino) fueron cortadas en paralelepípedos de

5 x 3 x 3 mm, con la dimensión mayor paralela a la dirección de crecimiento de la madera. Se obtuvieron curvas fuerza frente a deformación para ensayos a deformación constante de 5 μm/min (equivalente a 2x10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> para las dimensiones de muestras), a temperatura ambiente, 1150, 1250 y 1350 °C en atmósfera de aire para los tres tipos de bioSiC. Se realizaron 3 ensayos por cada muestra de bioSiC y por temperatura de ensayo. En el caso del bioSiC de haya se realizaron además ensayos a 1450 °C. Las pruebas han sido realizadas usando una máquina de ensayos universal (Microtest EM1/50/FR, Madrid, España) con un horno de alta temperatura acoplado a su estructura. Todos los ensayos fueron llevados hasta la fractura del material.

Las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido se han llevado a cabo en un microscopio Philips XL30 dotado de detectores de electrones secundarios y retrodispersados (CITIUS, Universidad de Sevilla). El primero de estos dispositivos nos proporciona información topográfica de las muestras mientras que el segundo información composicional (11).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización de las muestras iniciales de bioSiC

Inicialmente la microestructura consiste de un esqueleto de SiC altamente interconectado con Si ocluido en los poros (figura 1). Mediante este método de fabricación se mantiene la misma estructura celular que la preforma de carbón inicial por lo que la estructura es anisótropa (6). La figura 1 presenta micrografías MEB en la que se puede comparar las microestructuras de los bioSiC antes (Si-bioSiC) y después (p-bioSiC) del ataque químico. La tabla I muestra la proporción

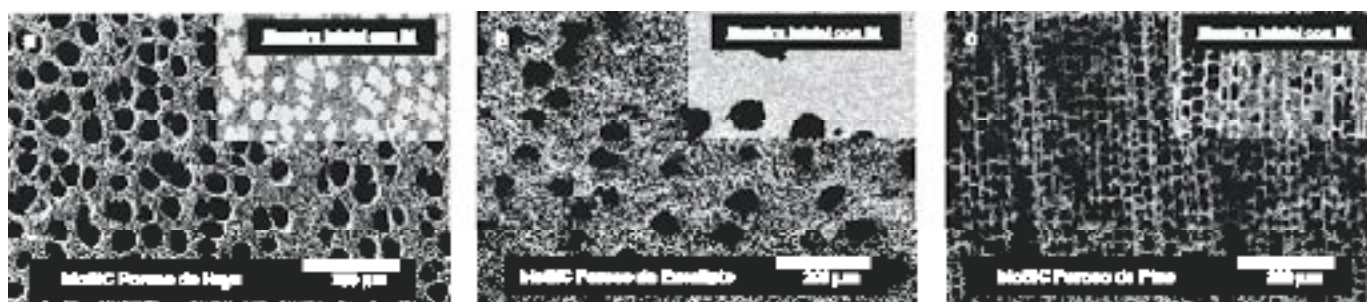


Fig. 1- Micrografías MEB de los tres tipos de bioSiC con y sin silicio residual.

TABLA I. PROPORCIÓN DE FASE EN EL BIOSIC

Madera Inicial	Carbón/Poro		Silicio		SiC
	Área (%)	Diámetro Medio (μm) poros grandes/pequeños	Área (%)	Diámetro Medio (μm)	Área (%)
Haya	13.92	30.34 / 5.01	29.24	28.72	57.83
Eucalipto	10.20	65.08 / 4.07	28.60	56.34	61.50
Pino	14.41	28.56 / -	50.02	20.27	35.58

de fases y tamaño de poros encontrados para las preformas de carbón y los bioSiC resultantes para cada tipo de madera. En ella se observa cómo los poros pequeños desaparecen tras el proceso de infiltración, mientras que los grandes se reducen de tamaño y se llenan de silicio.

Por otro lado, se observa cómo el silicio libre alojado en los poros mayores ha sido eliminado, sin embargo la eliminación no es completa. Estudios en detalle han confirmado que existe una pequeña cantidad de silicio que se aloja entre los granos de SiC que por medio de este método no pudo ser eliminada (7). De igual forma no se observa ataque superficial sobre los granos de SiC.

### 3.2. Propiedades mecánicas

Las resistencias a compresión medidas a temperatura ambiente para los Si-bioSiC fueron de 1300, 1434 y 1158 MPa para el haya, eucalipto y pino, respectivamente. Sin embargo, en ensayos sobre p-bioSiC se obtuvieron resistencias prácticamente un orden de magnitud inferiores: 202, 121 y 139 MPa, respectivamente (Tabla II). Este hecho pone de manifiesto que a temperatura ambiente el silicio que rellena los poros juega un papel muy importante en las propiedades mecánicas de estos materiales cerámicos. Para los ensayos a altas temperaturas ( $T > 0.5T_f$ ) vamos a estudiar cada tipo de madera por separado.

#### 3.2.1. BioSiC de Haya

La figura 2A muestra la curva de tensión/deformación a 1150 °C tanto del Si-bioSiC como del p-bioSiC de haya. Las tensiones máximas varían de 520 a 100 MPa, para cada caso, presentando el Si-bioSiC un mayor rango de plasticidad. En las figuras 2B y 2C se observa una ligera reducción de la resistencia con el aumento de la temperatura.

Para el caso de los ensayos realizados a 1450 °C, temperatura superior a la temperatura de fusión del silicio, podríamos pensar que el efecto del Si en las propiedades mecánicas del material tiende a ser nulo (12). De hecho, en la figura 2D se observa una reducción significativa de la resistencia mecánica de ambos materiales. Se plantea con esto que, efectivamente, el bioSiC se comporta a altas temperaturas como un esqueleto de SiC vacío de Si, un p-bioSiC. De esta manera a 1450 °C el esqueleto de SiC comienza a perder conectividad entre los granos presentando así una menor resistencia mecánica (13).

TABLA II. TENSIONES MÁXIMAS DE ROTURA PARA LOS MATERIALES ESTUDIADOS A TEMPERATURA AMBIENTE Y ATMÓSFERA DE AIRE.

Madera Inicial	Tensión de Rotura (MPa)	
	bioSiC poroso	bioSiC
Haya	202	1300
Eucalipto	121	1434
Pino	139	1158

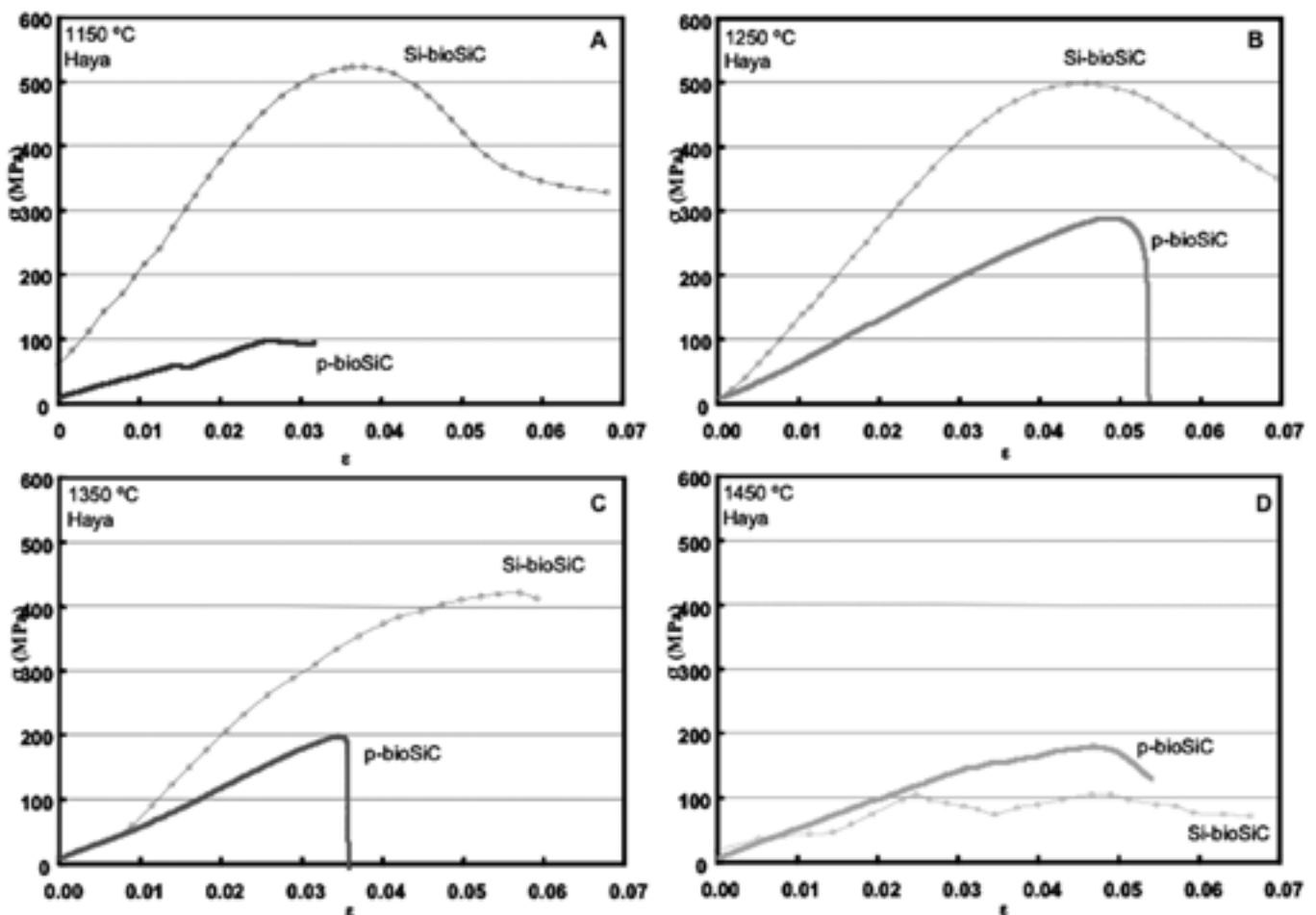


Fig. 2- Curvas tensión / deformación para las muestras p-bioSiC y Si-bioSiC de haya.

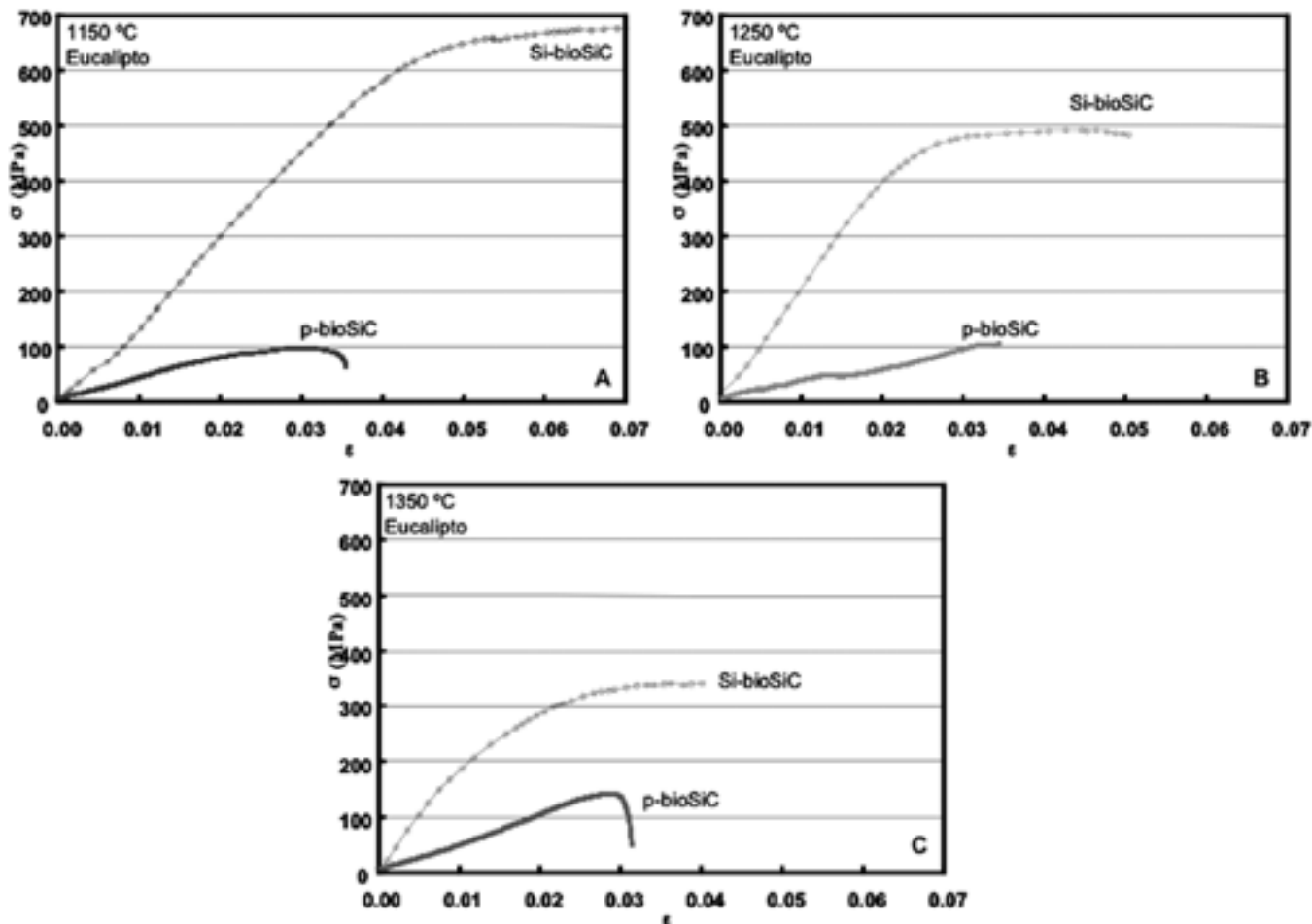


Fig. 3- Curvas tensión / deformación para las muestras p-bioSiC y Si-bioSiC de eucalipto.

### 3.2.2. BioSiC de Eucalipto

Al igual que ocurre con los bioSiC de haya y sus porosos respectivos, para los de eucalipto volvemos a encontrar un comportamiento mecánico similar al acercarnos a la temperatura de fusión del silicio.

De este modo, pasamos de los 675 MPa a 1150°C a los 340 MPa a 1350°C para los Si-bioSiC de eucalipto. Las porosas, por su parte, se mantienen entre 100-140 MPa al pasar de 1150°C a 1350°C (figuras 4A, 4B y 4C). Se observa también cómo el rango de plasticidad de los materiales con Si remanente es superior, para las tres temperaturas estudiadas.

En resumen, volvemos a comprobar cómo el papel que juega el silicio en el comportamiento mecánico del material disminuye a medida que nos acercamos al punto de fusión del silicio.

### 3.2.3. BioSiC de Pino

La microestructura de los bioSiC de pino, tipo panel de abeja (figura 1C), presenta alta porosidad y una cantidad de SiC menor que los casos anteriores. Esto hace que la resistencia máxima en compresión se base en la contribución directa del SiC. Por tanto el silicio remanente no afecta de forma decisiva. De hecho, a las temperaturas de 1150 y 1250 °C se observa incluso una mayor resistencia en compresión para

las muestras porosas. Por el contrario, sí se observa un mayor rango de plasticidad en las muestras Si-bioSiC, debido a que el Si remanente es capaz de minimizar la contribución de los defectos internos.

En resumen, volvemos a observar cómo a medida que nos acercamos desde temperatura ambiente hasta temperaturas cercanas a la de fusión del silicio el comportamiento mecánico de ambas muestras tiende a igualarse.

### 3.3. Caracterización de las muestras deformadas

En ambos casos (Si-bioSiC y p-bioSiC), la resistencia del material está fuertemente influenciada por la presencia de defectos en la estructura. Estos constituyen zonas débiles que propician la formación de grietas y fracturas catastróficas en el material. Para el caso de las muestras con Si el fenómeno de crecimiento de grieta se ve de alguna forma suavizado por la presencia de una fase dúctil. Mientras que en las muestras porosas la grieta avanza ciertamente por caminos de baja energía, que en este caso son las paredes más delgadas.

En la figura 5 se pueden observar micrografías MEB de los p-bioSiC deformados a 1350 °C. Como decimos, en sus etapas iniciales, la fractura se propaga por las paredes más delgadas, siendo la zona de mayor porosidad la más frágil, como se

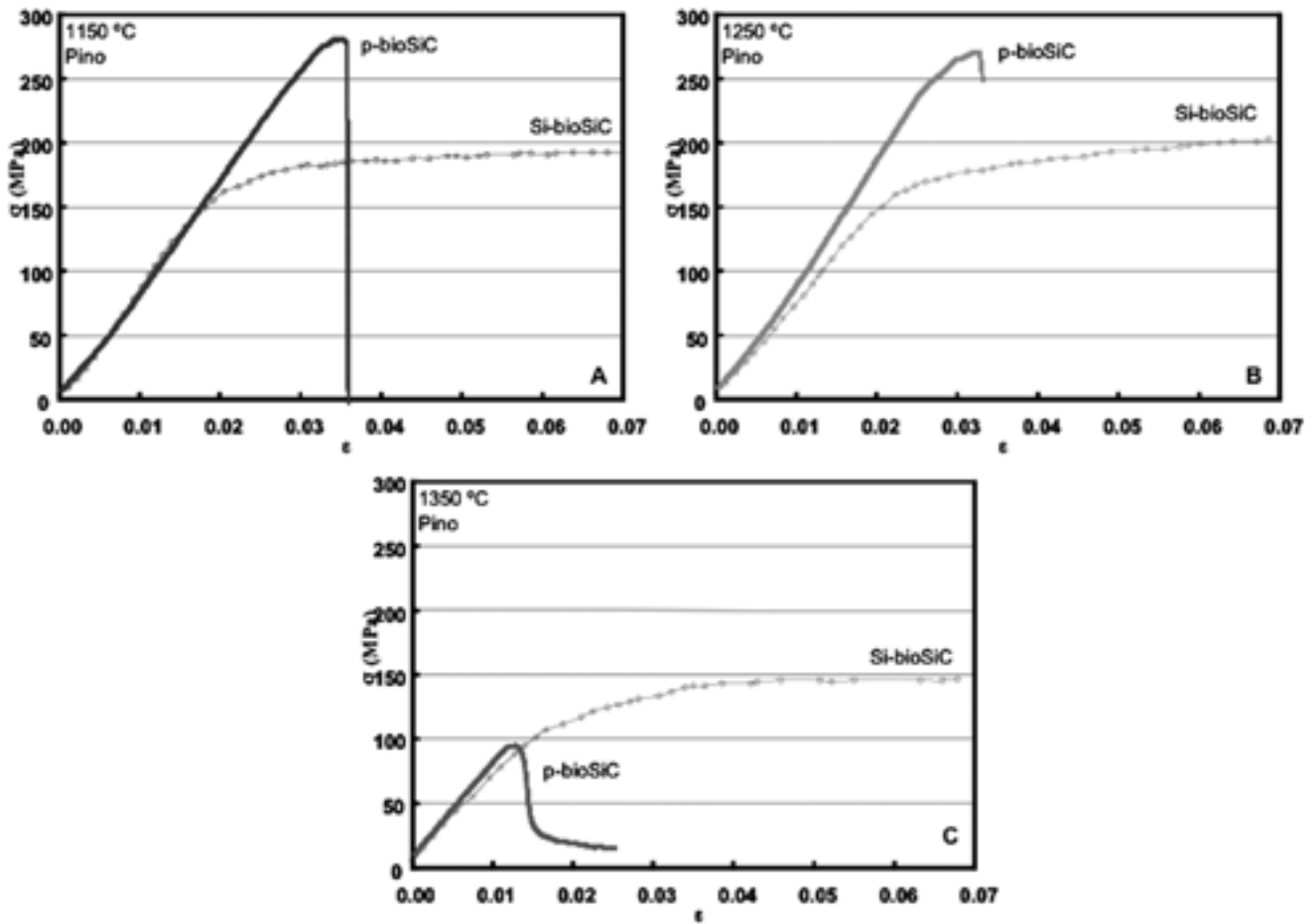


Fig. 4- Curvas tensión /deformación para las muestras p-bioSiC y Si-bioSiC de pino.

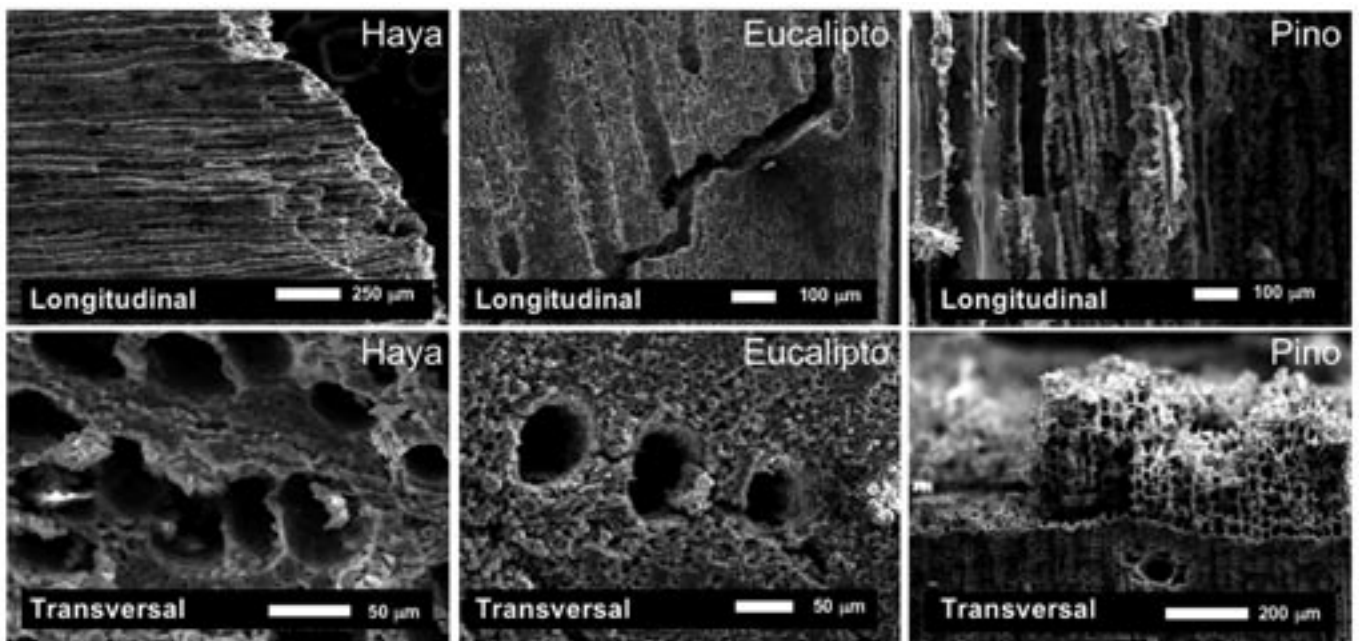


Fig. 5- Micrografías MEB de la superficie de fractura de los tres tipos de p-bioSiC deformados a 1350 °C. Secciones longitudinal y transversal.

puede apreciar claramente en la micrografía del bioSiC de pino.

#### 4. CONCLUSIONES

Por medio de ataque químico con una disolución de HF y HNO<sub>3</sub> ha sido posible eliminar el Si alojado en los poros, obteniéndose una estructura de SiC altamente interconectada. De igual forma el SiC parece ser bastante estable químicamente, ya que no se observó ningún daño superficial.

El comportamiento mecánico de las muestras con y sin Si residual tiende a igualarse a medida que aumenta la temperatura de ensayo, hasta acercarnos a la temperatura de fusión del silicio (1410 °C). Incluso, para 1450 °C se obtuvo mejores resultados mecánicos en las muestras porosas que en las de bioSiC de haya.

En resumen, los materiales de bioSiC son materiales bifásicos, donde ambas fases aportan resistencia mecánica por separado. Este análisis preliminar pone de manifiesto que para bajas temperaturas el comportamiento mecánico viene determinado por la presencia de ambas fases. A medida que la temperatura se incrementa disminuye la contribución del silicio libre, ya que éste comienza a comportarse como un fluido viscoso al acercarnos a su temperatura de fusión.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2003-05202-C02-01 del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. T. Hirai, M. Sasaki, "SiC prepared by Chemical Vapor Deposition", en "Properties and Applications of SiC ceramics". "Silicon Carbide Ceramics", 77-98, Elsevier App. Sci., (1991).
2. J.E. Mark, P.D. Calvert, "Biomimetic, Hybrid and In-Situ Composites", Mater. Sci. & Eng. C1, 159, (1994).
3. T. Ota, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa and H. Suzuki, "Biomimetic process for producing SiC wood", J. Am. Ceram. Soc., 78, [12], 3409-3414, (1995).
4. P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, "Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure", J. Eur. Ceram. Soc., 18, 1961-1973, (1998).
5. D. W. Shin, S. Shik, "Silicon/silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal", J. Am. Ceram. Soc., 82 [11] 3251-53 (1999).
6. F.M. Varela Feria, A.R. de Arellano López, J. Martínez Fernández, "Fabricación y propiedades del carburo de silicio biomórfico: maderas cerámicas", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 41, [4] 377-384, (2002).
7. F.M. Varela-Feria, Tesis Doctoral "Fabricación, Caracterización Microestructural y Propiedades Mecánicas del Carburo de Silicio Biomórfico", Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, (2004).
8. A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández, P. González, C. Domínguez, V. Fernández-Quero, M. Singh. Int. J. Ceram. Technol. 55-67 (2004).
9. F. M. Varela-Feria, J. Martínez-Fernández, A.R. de Arellano López, M. Singh, "Low density biomorphic silicon carbide: microstructure and mechanical properties" J. Eur. Ceram. Soc., 22 2719-25 (2002).
10. J. Martínez-Fernández, F. M. Valera-Feria, A.R. de Arellano-López, M. Singh, Patente en Tramitación por la Universidad de Sevilla.
11. R. González, R. Pareja, C. Ballesteros, "Microscopía Electrónica", Eudema Universidad, (1991).
12. J. Martínez-Fernández, F.M. Valera-Feria, M. Singh, "High Temperature Compressive Mechanical Behavior of Biomorphic Silicon Carbide Ceramics", Scripta Mater. 43, 813-818, (2000).
13. S. Nishimura, S. Matsumoto, K. Terashima. "Variation of silicon melt viscosity with boron addition", J. Crystal Growth, 237-239, (2002), p. 1667-1670. 14.

Recibido: 09.01.05

Aceptado: 22.08.05

