

Microestructura y propiedades mecánicas del SiC biomórfico obtenido a partir de eucalipto

M. PRESAS^a, J.Y. PASTOR^a, J. LLORCA^a, A.R. DE ARELLANO-LÓPEZ^b, J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ^b Y R. SEPÚLVEDA^b

^aUniversidad Politécnica de Madrid, España

^bUniversidad de Sevilla, España

El desarrollo de materiales cerámicos con una estructura de tipo celular, similar a la del hueso o la madera, ha sido una cuestión que ha suscitado un gran interés en los últimos años. Su atractivo se debe al hecho de poseer una estructura porosa altamente interconectada de baja densidad, perfeccionada por la evolución.

En el caso del SiC biomórfico (bio-SiC) el proceso de fabricación es sencillo: se piroliza una pieza de madera y a continuación se inyecta con silicio líquido, el material así obtenido es un compuesto Si/SiC en el que el SiC mimetiza la estructura de la madera original.

En este trabajo se estudian las propiedades mecánicas del SiC biomórfico fabricado a partir de eucalipto (madera dura con una distribución bimodal de poros). Se ha estudiado el comportamiento mecánico del mismo (resistencia a compresión, resistencia a flexión, tenacidad de fractura y módulo de elasticidad) entre 25 y 1350 °C. Asimismo, se discute la relación entre el comportamiento mecánico del material y su microestructura.

Palabras clave: Comportamiento mecánico, microestructura, SiC biomórfico, alta temperatura.

Microstructure and mechanical properties of biomorphic SiC obtained from eucalyptus

The development of cellular ceramics with a biological structure, like bones and wood, has been a matter of interest in recent years. A low density highly interconnected structure, perfected by evolution, rises as the principal advantage of these materials.

In the case of biomimetic SiC (biomorphic SiC, or bioSiC), the fabrication process technique is quite simple: a piece of wood is pyrolysed and is infiltrated with molten silicon after, the final product is a composite Si/SiC, which replicates the wood anisotropic microstructure

This work focus on the mechanical properties of bioSiC fabricated using eucalyptus wood as precursor (hard wood with a bimodal channel distribution). It has been studied the mechanical behavior of this bioSiC (compression strength, flexure strength, fracture toughness and elastic modulus) between 25 and 1350 °C. It is also discussed the relationship between mechanical behavior of the material and its microstructure.

Keywords: Mechanical behavior, microstructure, biomorphic SiC, high temperature.

1. INTRODUCCIÓN

El carburo de silicio (SiC), aunque fue descubierto y fabricado por primera vez hace unos cien años, 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 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, y de los materiales compuestos de matriz SiC, hacen que se usen 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 (7-11)... Debido a las grandes posibilidades que ofrece el SiC con microestructura celular se han desarrollado varias técnicas para la obtención del mismo basadas en deposición química en fase vapor (CVD) (12) e infiltración química y reacción con vapor [CVI-R] (13,14). Mediante estas técnicas se obtiene SiC con propiedades mecánicas muy buenas, pero el coste económico de las mismas es muy elevado.

Para evitar este inconveniente se han venido desarrollando a partir de los años 90 diferentes métodos de fabricación de SiC con microestructura celular. Entre las nuevas técnicas de procesamiento puestas a punto en los últimos años destaca la infiltración de estructuras artificiales porosas de carbono con silicio líquido (15). Esto llevó a considerar de manera

inmediata como estructuras porosas de partida piezas de carbono obtenidas a partir de pirólisis controlada de maderas, dando lugar a las denominadas maderas cerámicas. A esta nueva familia de materiales se la ha denominado SiC biomórfico o bio-SiC. Este tipo de materiales poseen el atractivo de mimetizar la estructura jerarquizada de la madera de partida. Esta mimetización es muy ventajosa en relación con las propiedades mecánicas del SiC final, al conservarse la estructura fibrosa de la madera. Además, existe una gran disponibilidad de distintos tipos de madera (con distintas microestructuras) para la obtención de diferentes microestructuras y densidades finales de SiC biomórfico. En función de la aplicación deseada se pueden incluso emplear maderas conglomeradas o presadas, y derivados celulósicos como material de partida. Las principales ventajas aportadas por este nuevo método de fabricación son las siguientes:

- El coste del proceso de fabricación es muy bajo, tanto por el proceso en sí mismo como por la materia prima empleada.
- Se consigue un aumento significativo de las velocidades de síntesis, al usar una estructura con porosidad abierta e interconectada.
- Se pueden fabricar piezas con formas variadas y complejas, adecuadas al uso que se quiera dar al producto final. Esto supone un gran ahorro económico y de tiempo, puesto que sólo se requiere el mecanizado de la madera en verde y una vez carbonizada, lo cual es bastante más fácil y económico que hacerlo en el material cerámico final.
- Es un método de fabricación que es ecológico: los únicos residuos que se producen son biodegradables, y no necesitan ser tratados como ocurre en los otros métodos.
- Se requiere aportar poca energía al ser el proceso una reacción exotérmica.
- El proceso es sostenible al utilizar materias primas regenerables como la madera.

En los últimos años se viene realizando un gran esfuerzo en investigación para mejorar el proceso de fabricación de este nuevo tipo de materiales biomórficos, así como para caracterizar el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos (16-21).

En este trabajo se estudia la relación entre microestructura y propiedades mecánicas para el SiC biomórfico obtenido a partir de madera de eucalipto. Esta relación se hará teniendo en cuenta la influencia del tipo de solicitación, de la temperatura y de los elementos residuales (que quedan sin reaccionar en el material final) en el comportamiento mecánico del SiC biomórfico.

2. MATERIAL Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Material

Como material de partida se ha elegido el eucalipto (madera dura) cuya densidad es 840 kg/m^3 . La fabricación del material se ha realizado en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla.

El método de fabricación (16) comienza obteniendo a partir de la madera inicial muestras cilíndricas. Las dimensiones de estas muestras fueron de 100 mm de largo y 42 mm de diámetro. A continuación, se pirolizaron en un horno Thermoline modelo F1100 hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, en una atmósfera inerte de argón. El ritmo de calentamiento fue de $0.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. El horno permanece a

$1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. El ritmo de enfriamiento fue de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Posteriormente, se pesaron y se midieron las piezas de carbón resultantes. Estas preformas de carbono pirolizadas se mecanizaron para darles su forma final ($3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ para las muestras de compresión y $3 \times 3 \times 20 \text{ mm}^3$ para las muestras de flexión y fractura) y fueron infiltradas con silicio líquido en un horno Thermoline modelo F45500 a $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. La proporción de Si con respecto al C fue de 1.5:1, para asegurar la reacción de la totalidad del carbono de la preforma, no observándose cambios en las dimensiones de las muestras durante el proceso de infiltración.

La densidad del material final (SiC biomórfico) fue medida por el método de Arquímedes, por inmersión de las probetas en etanol. Su valor fue de $2.56 \pm 0.07 \text{ gr/cm}^3$.

En la Figura 1 se muestra una micrografía transversal de la preforma de carbono obtenida de la pirólisis del eucalipto, en la que se observa una distribución bimodal de poros. El diámetro medio de los poros pequeños es de $4 \text{ }\mu\text{m}$. Para los poros grandes su diámetro medio es de $63 \text{ }\mu\text{m}$. Los canales pequeños proceden de las fibras libriformes, responsables de proporcionar al árbol soporte estructural, mientras que los grandes, procedentes de los canales de savia, son usados para transportar a lo largo del árbol la savia y los nutrientes.

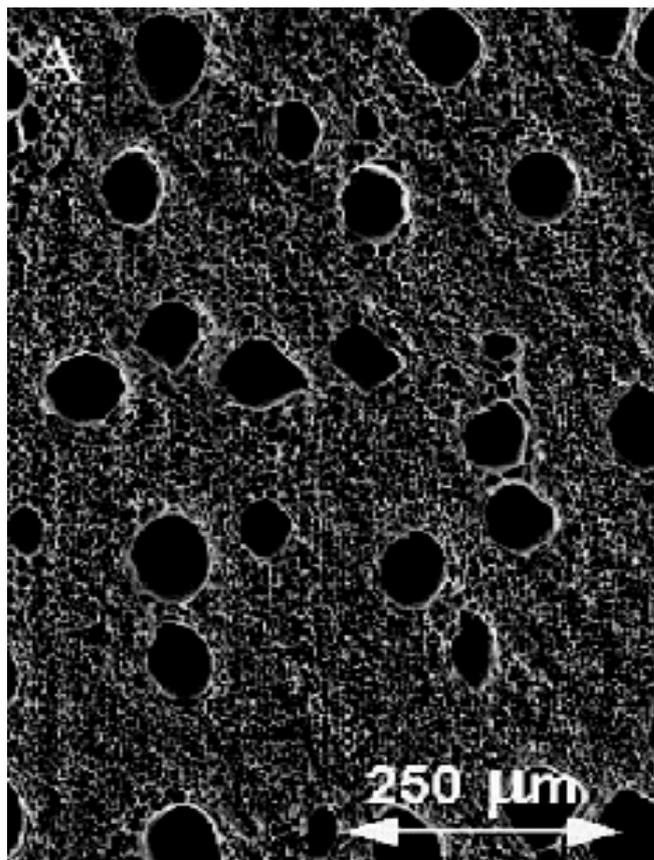


Fig. 1.- Micrografía de la sección transversal de la preforma de carbono obtenida después de la pirólisis de la madera de eucalipto. Obsérvese la distribución de poros bimodal.

El producto final obtenido después del proceso de infiltración es un material compuesto Si/SiC (Figura 2) formado por una red interconectada de SiC (gris oscuro en la Fig. 2) embebida en una matriz de silicio (blanco en la Fig. 2). Se aprecian regiones formadas por carbono sin reaccionar (negro

en la Fig. 2). Estas regiones aparecen alrededor de los canales de fibras libriformes. El silicio al penetrar en estos canales, durante el proceso de infiltración, reacciona rápidamente con el carbono de forma que, al precipitar el Si cierra los poros pequeños, y quedan zonas de carbono sin reaccionar, entre los poros pequeños, a las que no llega el silicio por capilaridad (16,20).

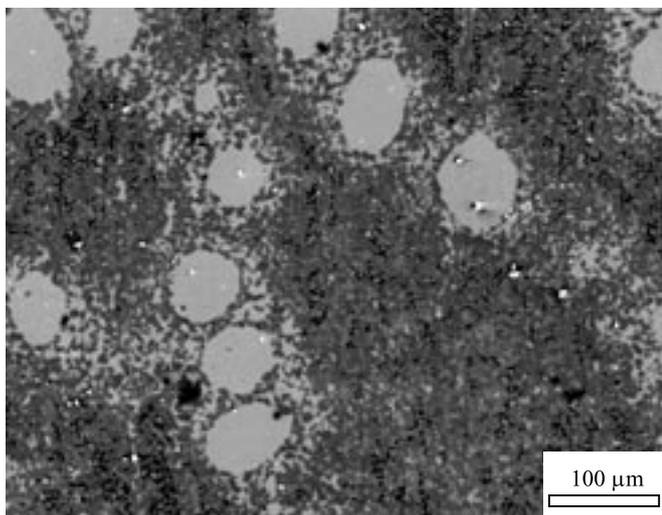


Fig. 2.- Micrografía de la sección transversal del SiC biomórfico obtenido a partir del eucalipto. Se puede ver el SiC en color gris, los canales rellenos de Si residual en blanco, y las zonas de la matriz con C residual en color negro.

2.2 Técnicas experimentales

El módulo de elasticidad se midió mediante el método de frecuencia de resonancia (GRINDOSONIC, Bélgica) para lo cual se usaron probetas prismáticas de 3x3x40 mm³. La resistencia a compresión se midió utilizando muestras con dimensiones nominales 3x3x6 mm³, mientras que la resistencia a flexión y la tenacidad de fractura se determinaron con muestras de sección cuadrada de dimensiones 3x3x20 mm³. En las muestras que se utilizaron para medir la tenacidad de fractura se practicó una entalla de tipo SEVNB (22) de 1 mm de profundidad, obteniéndose un radio del fondo de entalla con una cuchilla de afeitar impregnada en pasta de diamante de 15 μm. En todos los casos, la dimensión mayor de todas las muestras fue paralela al eje de crecimiento del árbol.

A alta temperatura el módulo de elasticidad se obtuvo a partir de la evolución con la temperatura de la curva fuerza-desplazamiento del punto central de las muestras, en un ensayo de flexión en tres puntos. Los ensayos se llevaron a cabo en control en desplazamiento a 200 μm/min y el desplazamiento del punto central se midió con un extensómetro láser de alta resolución. La variación del módulo elástico con la temperatura se determinó en una única muestra, incrementando progresivamente la temperatura de 25 °C a 1350 °C. Se realizaron varios ciclos de carga y descarga a cada temperatura y el módulo se calculó a partir de la pendiente de la curva fuerza-desplazamiento del punto central de la muestra.

Todos los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina servo-hidráulica Instron modelo 8501 con un horno montado

para los ensayos de alta temperatura. Se realizaron de 3 a 6 ensayos por temperatura. Todos los ensayos se realizaron en control de posición y a una velocidad de 50 μm/min. Los ensayos de compresión se realizaron a 25, 900, 1150 y 1350 °C en aire. Los ensayos de resistencia a flexión y de tenacidad de fractura se realizaron a 25, 1150 y 1350 °C en aire, y las muestras fueron cargadas mediante flexión en tres puntos.

La resistencia a compresión se obtuvo dividiendo la máxima carga del ensayo por la sección de la muestra. La resistencia a flexión se obtuvo con la teoría de vigas de Bernoulli y la tenacidad de fractura con la fórmula para vigas entalladas (23).

Las superficies de fractura de las muestras ensayadas fueron examinadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) usando un modelo JEOL JSM 6300.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los resultados obtenidos se presentan como "valor medio ± error cuadrático medio", tanto en aquellos mostrados de modo numérico como en las gráficas presentadas.

El módulo elástico a temperatura ambiente fue de 170 ± 10 GPa. Este valor es muy elevado, teniendo en cuenta que la densidad del Si/SiC biomórfico fue de 2.57 g/cm³.

En la Figura 3 se muestra la evolución del módulo de elasticidad con la temperatura. Se puede ver que el valor del módulo se mantiene constante hasta los 1000 °C y decrece por encima de esta temperatura. Esta degradación del módulo elástico a alta temperatura fue debida al reblandecimiento del Si residual (a medida que la temperatura se aproxima a su punto de fusión, 1450 °C) y a la aparición de grietas provocadas por la oxidación del carbono residual a alta temperatura.

En la Figura 4 se muestra la evolución de la resistencia a compresión con la temperatura. La resistencia a compresión decrece fuertemente con la temperatura desde su valor inicial de 1420 MPa a temperatura ambiente. En la Figura 5 se muestra

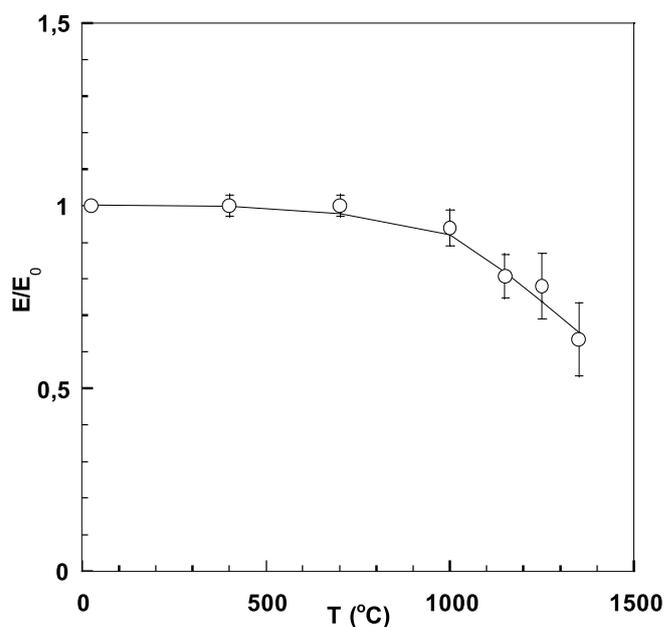


Fig. 3.- Evolución del módulo de elasticidad del SiC biomórfico con la temperatura.

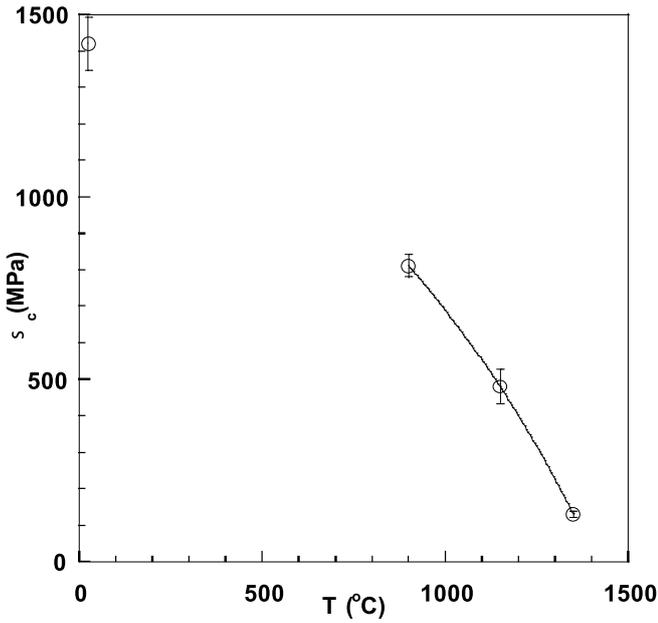


Fig. 4.- Resistencia a compresión frente a la temperatura del SiC biomórfico obtenido a partir del eucalipto.

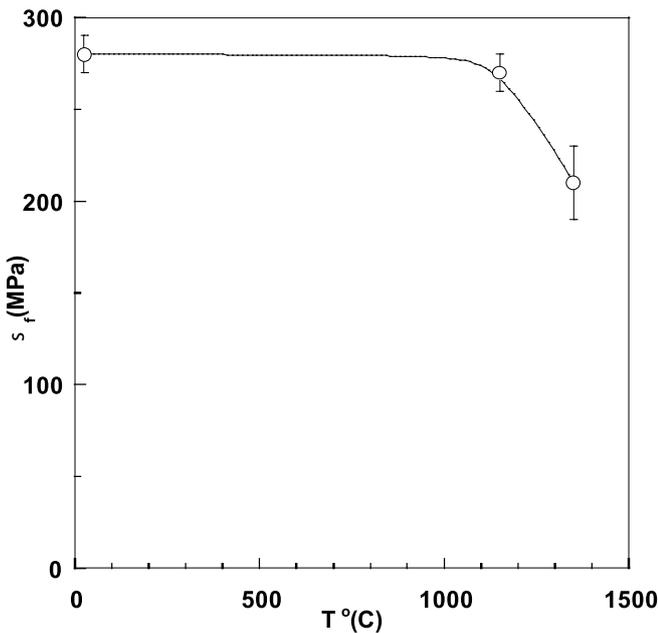


Fig. 5.- Resistencia a flexión frente a la temperatura del SiC biomórfico obtenido a partir del eucalipto.

la evolución de la resistencia a flexión con la temperatura. El valor de la resistencia a flexión se mantiene constante desde temperatura ambiente hasta 1150 °C. A 1350 °C su valor se reduce al 70% de su valor a temperatura ambiente.

En la Figura 6 (a) se muestra una superficie de fractura de una muestra de bio-SiC ensayada a 1350 °C a flexión. Se observa en esta imagen la presencia de huecos en el material, en zonas circundantes a las zonas huecas correspondientes a los canales de menor diámetro. Estos huecos se forman en el material a alta temperatura, ya que no se aprecian en las

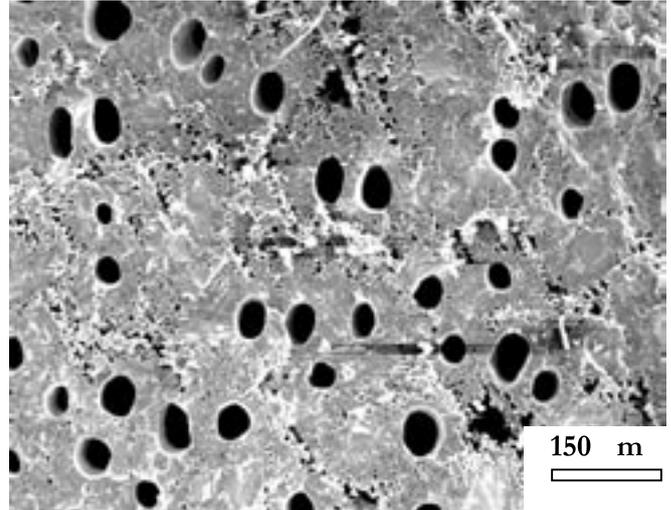


Fig. 6 (a).- Superficie de fractura de probeta de bio-SiC ensayado a flexión a 1350°C

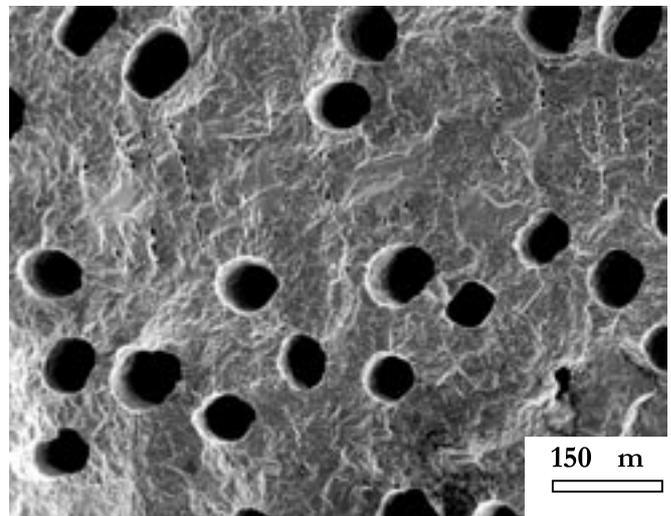


Fig. 6 (b).- Superficie de fractura de probeta de bio-SiC ensayado a flexión a 25°C.

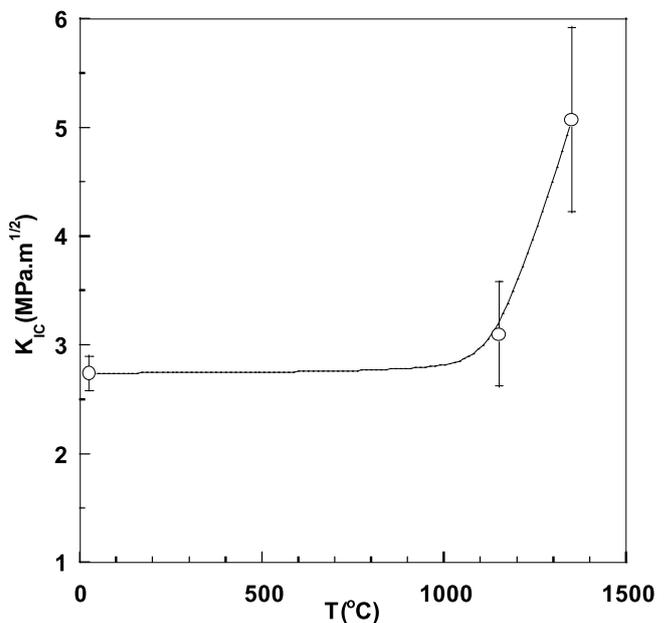


Fig. 7.- Tenacidad de fractura frente a la temperatura del SiC biomórfico obtenido a partir del eucalipto.

superficies de fractura del material a temperatura ambiente, que son planas y presentan el aspecto típico de una rotura frágil [Figura 6 (b)]. La causa de la aparición de estos huecos es probablemente la oxidación a alta temperatura del carbono residual presente en el material final (ver Figura 2).

La reducción de la resistencia a compresión (σ_c) con la temperatura, observada en la Figura 4, fue debida a la formación de huecos provocada por la oxidación del carbono residual y a la deformación plástica del Si por encima de los 1000 °C. Su resistencia disminuye y contribuye a la caída de la resistencia a compresión del biomórfico.

En el caso de la resistencia a flexión, los huecos que se producen en la matriz de SiC debido a la oxidación del carbono a alta temperatura son puntos donde se concentra la tensión. En estos puntos es donde se origina la fractura y se propaga a alta temperatura.

En la Figura 7 se muestra la evolución con la temperatura de la tenacidad de fractura del SiC biomórfico. Se puede apreciar un aumento considerable de la tenacidad por encima de 1000 °C. Este hecho fue acompañado por la evidencia experimental de que el silicio fluye por encima de esta temperatura. El incremento de la tenacidad de fractura puede ser atribuido al comportamiento plástico del silicio a alta temperatura. Así, a medida que la temperatura crece, el silicio comienza a comportarse como un material visco-plástico (al acercarse a su temperatura de fusión, 1450 °C) y fluye de los poros enromando el frente de grieta. Esto concuerda con el aspecto de las superficies de fractura a alta temperatura para los ensayos de tenacidad. A 1350 °C las superficies son abruptas debido al comportamiento plástico del Si residual.

4. CONCLUSIONES

El carburo de silicio biomórfico se fabricó mediante infiltración de silicio líquido en muestras de carbono procedentes de eucalipto pirolizado. La microestructura porosa resultante mimetiza la microestructura de la madera original y está formada por una red interconectada de SiC embebida en silicio. En la matriz de SiC quedan zonas de C residual alrededor de los canales pequeños, los canales de fibras libriformes de la estructura inicial.

El valor del módulo de elasticidad del bio-SiC a temperatura ambiente fue muy bueno (~170 GPa) y no se degrada hasta los 1000 °C. Los valores de la resistencia a compresión y de la resistencia a flexión del biomórfico a temperatura ambiente fueron elevados (1400 y 300 MPa respectivamente). La resistencia a flexión permanece constante hasta 1100 °C mientras que la resistencia a compresión cayó muy rápidamente con la temperatura debido a la presencia de carbono residual (que a alta temperatura se oxida) en la matriz de SiC y al reblandecimiento del silicio residual.

Finalmente se observa que la deformación plástica del Si provocó un aumento moderado de la tenacidad de fractura desde 2.7 MPa.m^{1/2} a temperatura ambiente hasta 5 MPa.m^{1/2} a 1350 °C.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por el Ministerio de Ciencia y Educación a través del proyecto MAT2003-5202 y MAT2002-10589E y por la Comunidad de Madrid a través del proyecto GR/MAT/0357/2004.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ureña, A.; Otero, E.; Utrilla, M.V.; Rodrigo, P. Mecanismos de corrosión en matriales 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-1. 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.; Mori, 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. Saggio-woyansky J.; Scott C.E.; Minnear W.P.;
12. Gómez-Aleixandre, C.; Albella, J. M.; Ojeda, F.; Martí, F.J. Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD) Bol. Soc. Esp. Ceram., 42 (1), 27-31 (2003)
13. Streitwieser, D.A.; Popovska, N.; Gerhard, H.; Emig, G., Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of high porous biomorphic SiC ceramics derived from paper, J. Eur. Ceram. Soc. (2004).
14. Sieber, H.; Vogli, E.; Muller, F.; Greil, P.; Popovska, N.; Gerhard, H. CVI-R gas phase processing of porous biomorphic SiC-ceramics, Key Eng. Mater, 206-213, 2013-2016 (2001)
15. Nancrejo, M.R.; Bao, X.; Edirisinghe, M.J.; Silicon carbide - titanium carbide composite foams produced using a polymeric precursor. Int. J. Inorg. Mater. 3, 37-45 (2001)
16. Valera Feria, F.M.; Martínez Fernández J.; Arellano López, A.R.; Singh M. Low density biomorphic silicon carbide: microstructure and mechanical properties, J.Europ. Cer. Soc. 22, 2719-2725, 2002
17. Martínez Fernández, J.; Valera Feria, F.M.; Singh, M. High temperature compressive mechanical behavior of biomorphic silicon carbide ceramics. Scripta mater. 43, 813-818, 2000
18. Greil, P.; Vogli, E.; Fey, T.; Bezold, A.; Popovska, N.; Gerhard, H.; Sieber, H. Effect of microstructure on the fracture behavior of biomorphous silicon carbide ceramics, J.Europ. Cer. Soc. 22, 2697-2707, 2002
19. Singh, M.; Salem, J.A. Mechanical properties and microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors. J.Europ. Cer. Soc. 22, 2709-2717, 2002
20. Zollfrank, C.; Sieber, H. Microstructure and phase morphology of wood derived biomorphous SiSiC-ceramics. J.Europ. Cer. Soc. 24, 495-506, 2004
21. Martínez Fernández, J.; Muñoz, A.; Arellano López, A.R.; Valera Feria, F.M.; Dominguez-Rodríguez, A.; Singh, A. Microstructure-mechanical properties correlation in siliconized silicon carbide ceramics. Acta mater. 51, 3259-3275, 2003
22. Standard Test Methods for the Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperatures, ASTM C1421-99.
23. Guinea, G.V.; Pastor, J.Y.; Planas, J.; Elices, M. Stress intensity factor compliance and CMOD for a general three-point-bend beam. Int. J. Fracture. 89, 103-116, 1998.

Recibido: 12.01.05

Aceptado: 23.05.05