

PROPIEDADES MECÁNICAS DE CARBURO DE SILICIO POROSO DE ESTRUCTURA CELULAR ABIERTA.

M. E. Enrique Magariño^a, A. Ramírez de Arellano López^a, J. Martínez Fernández^a,
K. C. Goretta^b

^a Departamento de Física de la Materia Condensada. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. Avda. Reina Mercedes s/n. Apto. Correos 1065, 41080 Sevilla. aral@us.es.

^b Energy Technology División, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, EE.UU.

RESUMEN

Hemos estudiado las propiedades mecánicas y la microestructura de un material de SiC poroso de estructura celular abierta. El tamaño de celda típico es 2.4 mm. Las celdas abiertas ocupan el 80% del volumen y las aristas que conforman la estructura sólida tienen una densidad de 2.53 g/cm³, es decir un 79% de la densidad teórica del SiC. Se han realizado ensayos de compresión uniaxial hasta rotura a velocidad de compresión constante de 20 µm/min, sobre muestras de 20x20x30 mm aproximadamente, cargando a lo largo de la dimensión mayor. Los ensayos se han realizado a temperatura ambiente y a altas temperaturas, entre 1150°C y 1400°C. La resistencia en compresión a rotura se ha encontrado en el rango 369 kPa y 558 kPa. Se comparan estos resultados con los de otros materiales celulares.

Palabras claves

SiC, Celular, Propiedades Mecánicas, Alta Temperatura

1. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos celulares se emplean en aplicaciones tales como filtros para metales fundidos, intercambiadores de calor, aislantes y elementos de hornos. Dependiendo de los requerimientos de la aplicación, el cerámico celular puede estar constituido de una única fase pura [1], o conformada con sustancias tales como fosfatos [2] o vidrio [3].

Las propiedades de los sólidos celulares a temperatura ambiente han sido estudiadas ampliamente, y se han elaborado modelos que predicen su comportamiento [4]. Hasta la fecha, pocos trabajos se han centrado en las propiedades mecánicas de los sólidos celulares a altas temperaturas. Aquellos que han sido estudiados, circonia [5], y alúmina [6], estaban constituidos por totalmente por una única fase pura y muy cristalina. Debido a consideraciones de coste y choque térmico, la mayor parte de los cerámicos celulares están formados por cristales refractarios conformados con especies de menor temperatura de fusión. SiC conformado mediante aluminosilicato vítreo es uno de esos productos comerciales [3]. Su uso principal es el de filtro de metales fundidos en siderurgia. El aluminosilicato vítreo de conformación reduce el deterioro por oxidación en un ambiente agresivo [7, 8].

La resistencia en compresión a alta temperatura de los cerámicos conformados mediante fases vítreas es un tema de interés [9]. Se espera que la presencia de la fase vítrea provoque una reducción de la resistencia [9]. El objetivo de este trabajo es examinar la resistencia en compresión (*crushing strength*) de carburo de silicio celular de estructura abierta conformado mediante fase vítrea y comparar su comportamiento con otros materiales celulares [6].

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las muestras de SiC celular se fabricaron mediante una técnica de replica de una estructura esponjosa [3]. Se impregnó una esponja de poliuretano, cortada al tamaño deseado, con una mezcla acuosa con las propiedades reológicas adecuadas. El líquido contiene SiC granular, Al_2O_3 y SiO_2 coloidal. Tras la impregnación, la esponja de poliuretano es exprimida para eliminar el exceso de mezcla acuosa y a continuación se seca por convección en aire, y se recuece en un horno giratorio a 1180°C . Las muestras tienen una densidad final de aproximadamente un 20% (valor nominal).

Para estimar la densidad de las aristas sólidas, se empleó el método de Arquímedes según la norma ASTM C373-88 [10].

Las fases cristalinas presentes en la muestra se identificaron mediante difracción de rayos X (difractómetro de polvo Siemens D-501), empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada por Ni y monocromador de grafito, explorando la zona entre 3° y 70° (2θ).

Las observaciones de la microestructura fueron realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un microscopio electrónico Philips XL-30 (Servicio de Microscopía, Universidad de Sevilla) de muestras brutas de fabricación y deformadas. Este microscopio lleva incorporado una unidad de microanálisis elemental por espectros de energías de rayos X dispersados (EDS), modelo EDAX DX4 con detector Si(Li) y ventana fina de Be.

Se cortaron piezas en forma de paralelepípedos de dimensiones aproximadas de $20 \times 20 \times 30$ mm con una sierra de diamante. Las muestras fueron comprimidas a velocidad constante de $20 \mu\text{m}/\text{min}$, lo que corresponde a $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a temperatura ambiente, 1150°C , 1250°C y 1400°C en aire. Se empleó para estos experimentos una máquina Instron 1185, con un horno montado en su estructura. El tamaño de grano y de poros se estimó mediante un analizador de imágenes Image-Pro Plus de micrografías de electrones retrodispersados (modo BSE) de distintas zonas de la muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización y microestructura del material.

La estructura celular homogénea está constituida por una red de aristas formando celdas abiertas, tal y como se observa en la Figura 1, aunque también se observan algunas zonas con celdas parcialmente cerradas. El tamaño medio de las celdas es de 2.4 mm.

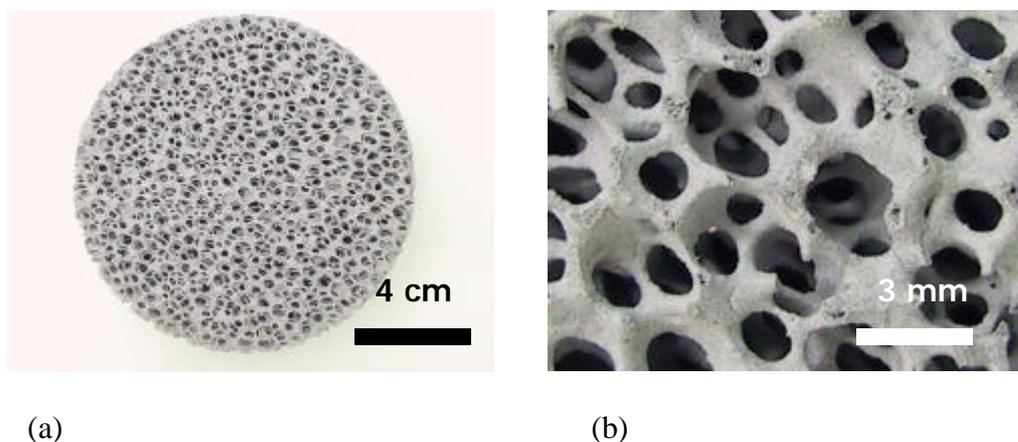


Figura 1.- Fotografías del material. (a) Vista General. (b) Detalle

En la Figura 2 se muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a nuestro material. Las fases cristalinas presentes son SiC, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₃Si, siendo la fase mayoritaria el SiC.

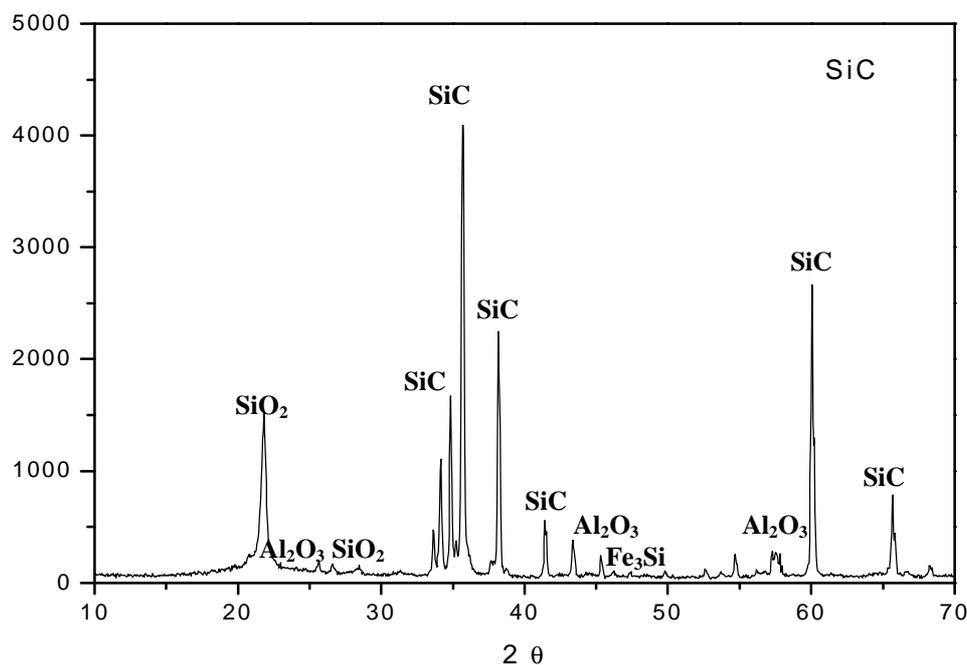


Figura 2. Diagrama DRX, donde aparecen las fases SiC, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₃Si, siendo la fase mayoritaria el SiC.

Medida mediante su peso y su volumen total, la densidad del material es $\rho_c = 0.37 \pm 0.08$ g/cm³. La densidad de las aristas sólidas, determinada por el método de Arquímedes, es $\rho_a = 2.53 \pm 0.02$ g/cm³, inferior al valor para el SiC monolítico $\rho_T = 3.21$ g/cm³ lo que nos indica que existe porosidad interna en las aristas que forman la estructura celular. La densidad del material que constituye las aristas es pues del orden del 79% de la teórica.

Al estudiar la microestructura se observa como los huecos centrales en los vértices de unión de las aristas son de forma casi perfectamente triangular, con un tamaño medio de 245 μ m (Figura 3(a)). Esta forma triangular es característica de los materiales celulares [4,6].

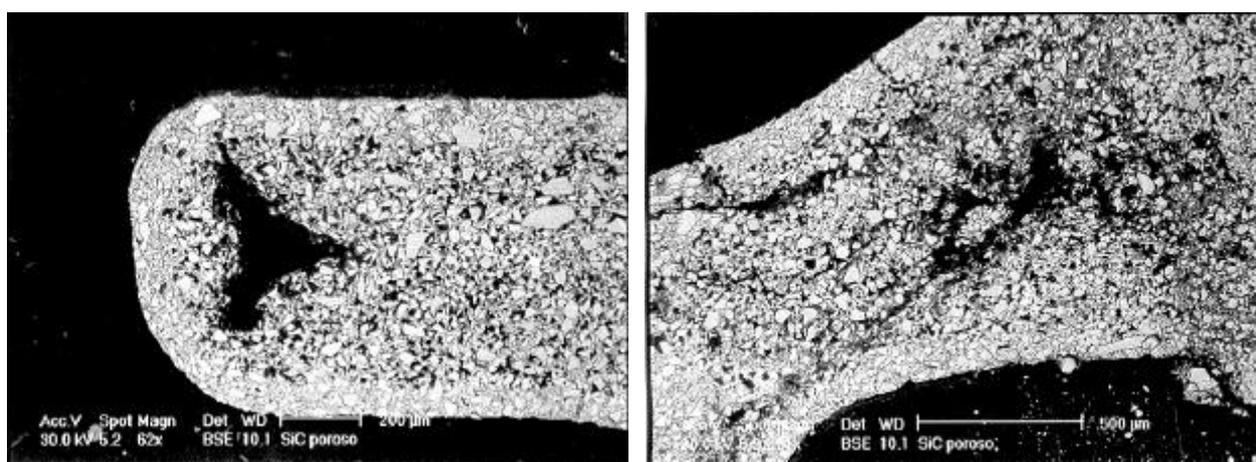


Figura 3. Imágenes MEB. (a) Hueco triangular en un vértice. (b) Sección de una arista.

Al observar la microestructura (Figura 3 (b)) de las aristas, se constata que la porosidad que presentan no es homogénea, teniendo una mayor densidad la zona externa que la zona interna. Este hecho concuerda con el método de fabricación ya que la espuma de poliuretano

se impregna de la mezcla acuosa que contiene SiC granular, Al₂O₃ y SiO₂ coloidal, por inmersión, lo que favorece la mejor absorción en la zona más externa y por tanto una mayor densidad. El tamaño medio de los granos, determinado mediante análisis de imágenes de MEB es de 9.5±1.0 μm.

3.2. Propiedades mecánicas.

Las curvas tensión-deformación a distintas temperaturas (Figura 4) nos muestran un primer tramo de deformación elástica que lleva hasta un valor máximo de deformación aproximadamente del 0.3%. Para deformaciones superiores, se produce un ablandamiento del material. Se realizó el ensayo de compresión a temperatura ambiente obteniéndose un valor de resistencia en compresión de 319 kPa. Los valores de resistencia en compresión a altas temperaturas son: 558 kPa a 1150°C, 369 kPa a 1250°C y 388 kPa a 1400°C, lo que pone de manifiesto una dependencia poco marcada entre la resistencia en compresión y la temperatura.

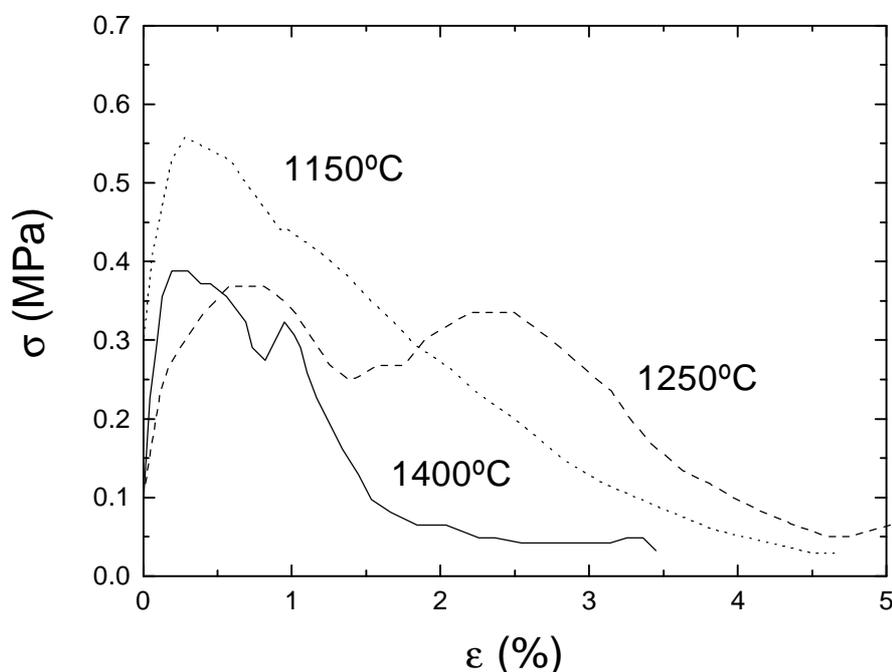


Figura 4. Ejemplos de curvas tensión-deformación para distintas temperaturas.

La rotura macroscópica de cerámicas de estructura celular abierta está controlada en su inicio por la rotura en flexión de una o más de las aristas que conforman la estructura. El modelo de sólidos celulares de Gibson y Ashby [4], para densidades menores del 30%, propone una sencilla dependencia potencial entre la resistencia en compresión y la densidad relativas:

$$\frac{\sigma_{\max,c}}{\sigma_{\max,a}} = C \left(\frac{\rho_c}{\rho_a} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

donde $\sigma_{\max,c}$ es la resistencia máxima y ρ_c es la densidad del material celular, $\sigma_{\max,a}$ es la resistencia máxima y ρ_a es la densidad del material del que están formadas las aristas, y C es

una constante. En principio, esta expresión es independiente de la temperatura, haciendo la hipótesis razonable de que $\sigma_{\max,c}$ y $\sigma_{\max,a}$ dependen de la temperatura de la misma forma. También es independiente del material que forma las aristas siempre que la estructura celular sea análoga. Eventuales diferencias en la misma se manifiestan en el valor de C.

Esta expresión ha sido contrastada para algunos material cerámicos, en un rango amplio de temperaturas. Goretta et al. [6] proponen para el Al_2O_3 de estructura celular abierta la siguiente expresión:

$$\frac{\sigma_{\max,c}}{\sigma_{\max,a}} = 0.08 \left(\frac{\rho_c}{\rho_a} \right)^{1.4} \quad (2)$$

en la que la regresión se hace en el rango de densidades relativas del 9-24%. Las aristas de óxido de aluminio tenían una densidad del 95%, y el tamaño de celda era del orden 1.5 mm. Por medio de un ingenioso sistema de medida, Brezny et al. [1], del mismo equipo de investigadores, determinaron la tensión de rotura en flexión de las aristas individuales, obteniendo un valor promedio de 333 MPa. Este valor resulta aceptable para un cerámico denso, como es el caso del Al_2O_3 de las aristas del estudio que se cita.

En la Figura 5 hemos representado la ecuación 2 (línea discontinua). Los resultados de nuestro estudio sobre SiC estarían en un buen acuerdo con lo del estudio de Goretta et al. si la resistencia en flexión de las aristas de SiC fuese del orden de $\sigma_{\max,a} = 45$ MPa (ver Figura 5). Por simplicidad en esta discusión hemos supuesto que la dependencia de este valor con la temperatura es débil.

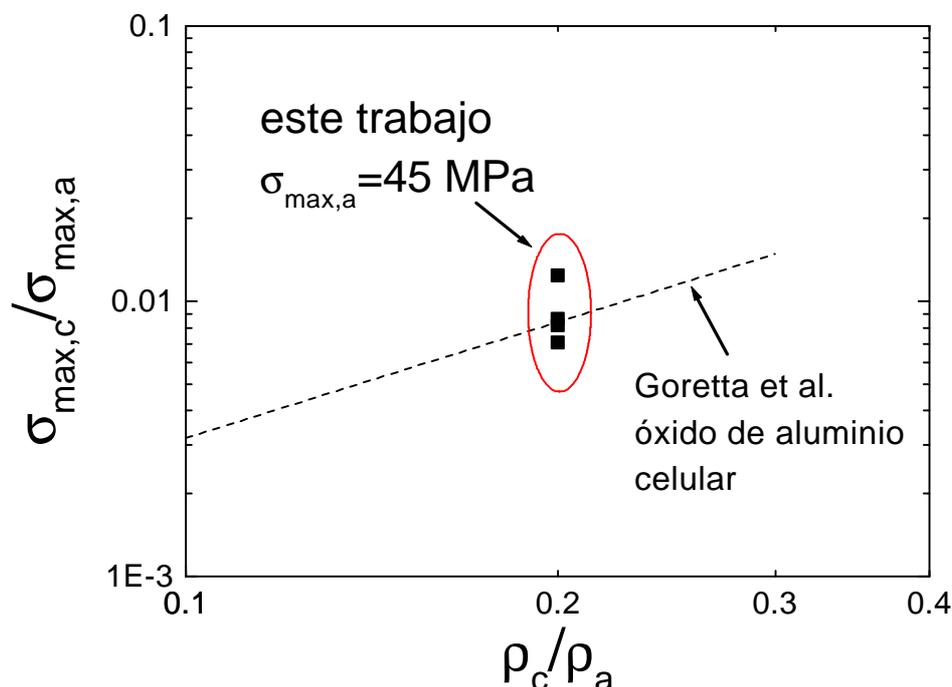


Figura 5.- Tensión relativa frente a densidad relativa. Comparación con trabajos previos en óxido de aluminio celular

El orden de magnitud de $\sigma_{\max,a}$ es una aceptable resistencia en flexión para SiC con un 80% de densidad y con fase vítrea intergranular, de calidad comercial [11], tal como se puede comprobar en los catálogos de diversos fabricantes. Un análisis en más profundidad del

problema requeriría el estudio de varias densidades, y la realización de experimentos directos sobre resistencia en flexión de las aristas, etc.

CONCLUSIONES

Se puede concluir que el material celular en estudio se comporta de forma adecuada a las propiedades del cerámico del que están formadas sus aristas, por lo que una mejora de las propiedades mecánicas del material celular debe orientarse a la mejora de la calidad de éstas: aumento de su densidad y homogeneización de su porosidad.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. R. A. Olson de *Selee Corporation* por proporcionarnos el material de SiC y por muchas y enriquecedoras discusiones. El trabajo realizado en el *Argonne National Laboratory* fue costado por el *U.S Department of Energy*, a través del contrato W-31-109-Eng-38 y en la Universidad de Sevilla mediante una Ayuda de Transferencia Tecnológica de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

1. R. Brezny, D. J. Green, C. Q. Dam. Evaluation of Strut in Open-cell Ceramics. *J. Am Ceram. Soc.*, 72, 885, 1989.
2. J. E. Dore, J. C. Yarwood, R. K. Preuss, U.S. Patent 4,024,212, 17 May 1977.
3. J. W. Brockmeyer, L. S. Aubrey, J. E. Dore, U. S. Patent 4, 975,191, 4 Dic 1990.
4. L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, Pergamon, Oxford, 1988.
5. F. Cabannes, K. Dembinski, Y. Bigay, *J. Phys. (Paris) 2*, Colloq. C1 649, 1986.
6. K.C. Goretta, R. Brezny, C. Q. Dam, D. J. Green, A. R. de Arellano-López, A. Domínguez-Rodríguez. High Temperature Mechanical Behavior of Porous Open –cell Al₂O₃, *Mater. Sci. Eng. A124* 151, 1990.
7. R. O. Olson, Selee Corporation, Herdersonville, NC, USA, personal comunicación, 2002.
8. C. E. Ramberg and W. L. Worrell. Oxygen Transport in silica at High Temperatures: Implications of Oxidation Kinetics, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 2607-2616, 2001.
9. A. R. Arellano-López, J. J. Meléndez-Martínez, J. L. Routbort, T. A. Cruse, R. E. Koritala, K. C. Goretta. Deformación plástica de compuestos mullita/óxido de itrio. *Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio* 40 215, 2001.
10. C373-88(1999) Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.
11. Anna Werk, High-Technology Ceramics, <http://www.annawerk.de/>