

## MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE SiC BIOMÓRFICO A PARTIR DE MADERA DE JARA

R.Sepúlveda, F. M. Varela - Fera , J. Martínez - Fernández, A. Ramírez de Arellano López

Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, Apdo. 1065, 41080 Sevilla, España

### RESUMEN

Se ha sintetizado SiC biomórfico mediante infiltración reactiva de silicio fundido en preformas de carbón obtenidas por medio de pirólisis de ramas de jara, de diámetro típico 5 mm. Debido a la especial microestructura de esta madera, el producto final es un tubo de SiC de densidad  $2.40\text{g/cm}^3$  (25% de la sección) relleno de carbón sin reaccionar. Se realizaron ensayos de resistencia a rotura a velocidad de compresión constante de  $5\ \mu\text{m/min}$  para temperaturas entre 1150 y 1350°C, obteniéndose tensiones de rotura entre 600 y 1000 MPa y deformaciones a rotura menores del 2%. Los resultados promedio presentan un buen acuerdo con la extrapolación de los obtenidos para SiC biomórfico con densidades menores, y los de carburo de silicio formado por reacción (RF-SiC) de densidades mayores.

### Palabras Claves

SiC, Biomórficos, Infiltración Reactiva, Propiedades Mecánicas, Altas Temperaturas.

### 1. INTRODUCCION

Los materiales de microestructura biomórfica se han convertido en los últimos años en objetivos de investigación por parte de varios grupos, incluyendo el nuestro. Las cerámicas biomórficas tienen una gran potencialidad de uso en aplicaciones a elevadas temperaturas [1]. La estructura biológica, jerarquizada, desarrollada y optimizada por los procesos evolutivos, le confieren una relación entre su microestructura y sus propiedades mecánicas muy favorable [2,3]. El SiC fabricado a partir de infiltración reactiva es un claro ejemplo de ello. El producto final reproduce la microestructura de la madera precursora [4,5], así las propiedades que presente el precursor son transmitidas y mejoradas en la cerámica final [6]. Los productos resultantes se obtienen tras un procesado rápido y de bajo coste, y pueden tener formas complejas. Ejemplos de aplicaciones son filtros y porta-catalizadores, que se pueden obtener a partir de maderas de baja densidad, con alta porosidad. En el extremo opuesto, las maderas de alta densidad pueden tener aplicaciones estructurales, por ejemplo, como reforzantes.

El objetivo de este estudio es evaluar a la madera de jara (*cistus ladanifer*) como precursor para la fabricación de reforzantes de SiC, muy adecuados para altas temperaturas. La jara es un arbusto de la familia de las cistáceas muy abundante en la Península Ibérica, cuyas ramas son delgadas y leñosas. Su forma es por tanto ideal para la obtención de los productos finales que se desean.

Se caracterizará el proceso de infiltración, las microestructuras del precursor y del producto final, y se comparará su comportamiento mecánico a alta temperatura con el de otros SiC biomórficos fabricados en nuestro Grupo.

### 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La madera de jara fue sometida a un proceso de secado previo en una estufa de laboratorio Relpé, durante 5 días a 60°C, para reducir su humedad. A continuación se pirolizó bajo flujo continuo de argón a 1000°C durante 90 minutos en un horno Thermolyne modelo

21100, utilizando una velocidad de calentamiento de 1°C/min. La infiltración se llevo acabo en un horno tubular Thermolyne modelo 59300 en atmósfera de vacío a 1550°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y de 15°C/min para el enfriamiento. Para todas las infiltraciones se empleó un exceso de silicio en relación molar 3Si:2C para asegurar la reacción completa del carbón.

La densidad de las preformas y el SiC biomórfico fue calculada según el método de Arquímedes, las muestras fueron recubiertas con papel de aluminio para calcular el volumen exterior. Para el análisis microestructural fueron empleadas imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) empleando un equipo Philips XL 30 en señal de electrones secundarios. Para la cuantificación de la porosidad y la infiltración se empleo el análisis de imágenes MEB usando el Software Image Pro.

Los ensayos de resistencia a la rotura se realizaron a velocidad de compresión constante de 5  $\mu\text{m}/\text{min}$ . a temperaturas de 1150°C, 1250°C y 1350°C, empleándose un equipo Instron 1185. Las muestras empleadas fueron cilindros de aproximadamente 3.5 mm de alto por 2.5 mm de diámetro. Se registra como tensión máxima la previa a la primera caída brusca de carga para mantener la velocidad de compresión constante. Las muestras no rompen de forma catastrófica.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de secado al que fueron sometidas las maderas de jara (figura 1), parte de una humedad inicial del 11%. Se observa que la mayor cantidad de agua se pierde durante las primeras 24h del proceso. Hasta alcanzar un valor estable menor al 1% tras 80h.

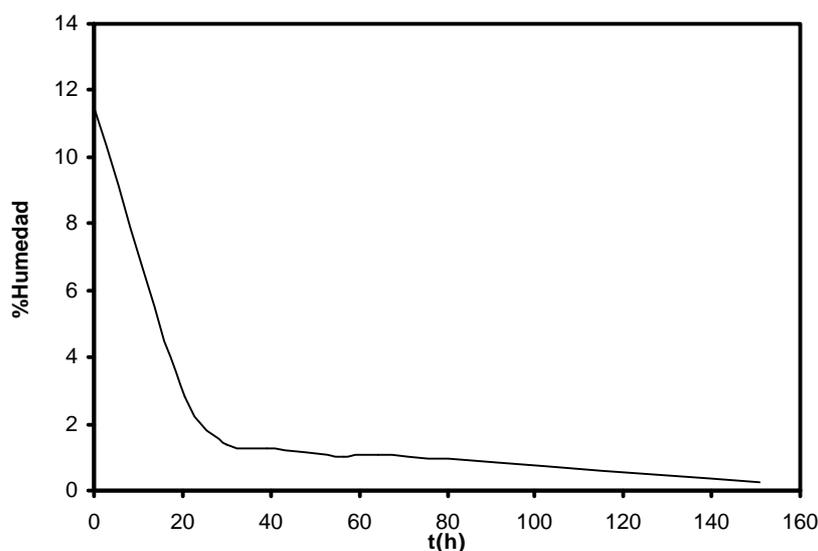


Figura 1. Gráfico de la humedad en función del tiempo de secado.

La densidad de la madera seca es  $0.97 \pm 0.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Una vez secadas, las piezas se pirolizaron a 1000°C a fin de lograr una preforma de carbón porosa, que resulta de evaporar los biopolímeros que constituyen la madera. La densidad de la preforma es  $0.86 \pm 0.05 \text{ g}/\text{cm}^3$ , con una significativa reducción de peso y de volumen: de diámetros iniciales en torno a 5 mm se pasa a diámetros en la preforma de 2.5 mm aproximadamente. A partir de las imágenes MEB (figura 2.a) de secciones transversales de las preformas se estimó el tamaño y distribución de los poros. El 42% de la porosidad corresponde a poros en torno a 2  $\mu\text{m}$  de diámetro. La porosidad esta formada por canales paralelos al eje de crecimiento de la madera interconectados por conductos, como se observa en la figura 2.b, lo que resulta crítico en el proceso de infiltración.

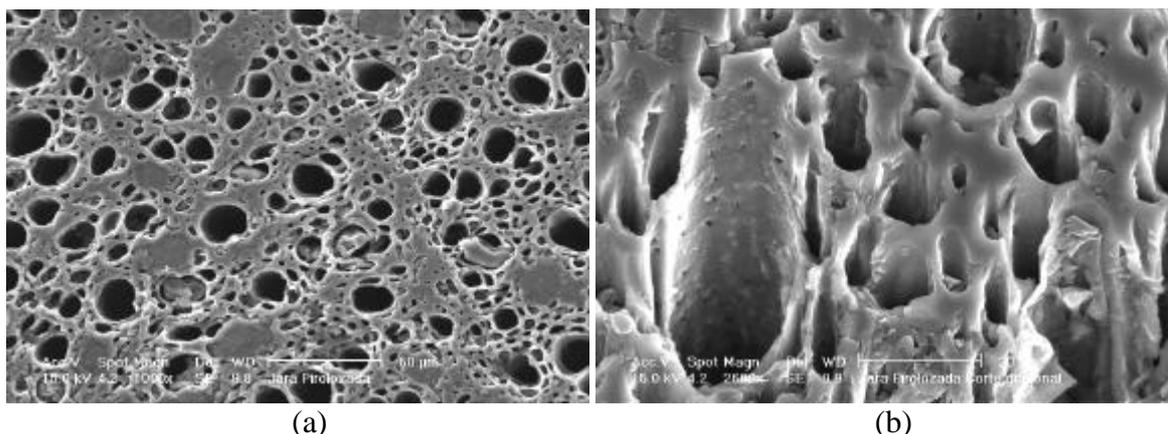


Figura 2. Imágenes MEB de la preforma de carbón, se presentan los cortes, (a) transversal y (b) oblicuo.

Tras la infiltración con silicio, la microestructura del producto final se muestra en la figura 3. En ella se observa que la infiltración del carbono no es completa, ocurre una infiltración parcial debido al tipo de porosidad que presenta la preforma y al mecanismo de infiltración. El silicio penetra en los tubos de la preforma y los canales de interconexión reaccionando con las paredes de carbono. Dicha conversión a SiC implica un aumento de volumen del 50% que produce un efecto de ahorcamiento de los canales (choking-off effect) [6], por lo que el tamaño medio mínimo de los poros debe ser mayor a  $5\mu\text{m}$  para lograr una infiltración completa [7]. Además, el centro de la preforma no posee canales interconectados debido al tipo de madera que se empleó, lo que dificulta el paso del silicio. Así, solo un 25% del área radial se transforma en SiC, quedando la parte central de la pieza sin reaccionar. La densidad de la cerámica una vez retirado el carbón remanente mediante calentamiento en aire a  $600^\circ\text{C}$ , es  $2.40 \pm 0.10 \text{ g/cm}^3$ . Estudios previos [7] han establecido una buena correlación entre la densidad de la madera precursora y el producto final:

$$\rho_{\text{SiC}} = (2.40 \pm 0.01)\rho_{\text{madera}} \quad R^2 = 0.99 \quad (1)$$

Esta ecuación predice una densidad final del SiC de  $2.33 \text{ g/cm}^3$  para la madera de jara, lo que se encuentra dentro del error experimental de la densidad determinada en el material de este estudio. Por otro lado, si todo el carbón de la preforma reacciona con silicio para formar SiC, la densidad final esperada hubiese sido  $2.9 \text{ g/cm}^3$ . Sin duda, la discrepancia es debida a que, como se ha dicho, a que la reacción es sólo parcial. En todo caso, podemos considerar que este material tiene una cantidad poco importante de Si sin reaccionar, y que en términos efectivos su densidad relativa a la del SiC monolítico ( $3.21 \text{ g/cm}^3$ ) es de aproximadamente el 75%.

Los ensayos de compresión realizados (figura 4) resultan en tensiones de rotura entre 600 y 1000 MPa. La sección de referencia efectiva para calcular estas tensiones es la de la capa exterior cilíndrica de SiC. Estas elevadas tensiones son debidas a la alta conectividad de la estructura de SiC. De hecho, las muestra no fracturan bruscamente, sino que comienza a resquebrajarse progresivamente.

No se observa una correlación aparente entre la tensión de rotura y la temperatura. Sí se observa, sin embargo, una correlación entre la deformación y la tensión a rotura. Cuanto mayor ha sido la deformación, más alta ha sido la tensión de rotura. A temperaturas más bajas, el material resulta más frágil.

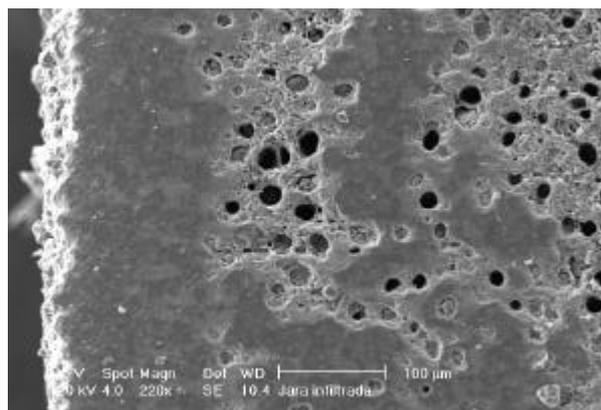


Figura 3. Corte transversal del SiC biomórfico producido por infiltración.

La tabla 1 muestra los valores de tensión máxima alcanzados ( $\sigma_{max}$ ). Una comparación con los resultados obtenidos en este estudio, con los obtenidos para otros SiC porosos se puede hacer usando en primera instancia el modelo de sólidos celulares de Gibson y Ashby [8]. La ecuación 2 se deduce en este modelo como una aproximación válida para densidades por debajo del 30% de la teórica, y establece que la resistencia a la rotura en un material celular relativa a la del material denso presenta una dependencia potencial con la densidad relativa. El valor del exponente  $r$  depende del modo de carga y del tipo y geometría de la porosidad. Para valores de la densidad más elevados, se precisa un corrección con términos potenciales sucesivos en la densidad relativa. En todo caso, y como primera aproximación, esta expresión simplificada permite un comparación entre resultados.

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{maxT}} = C_i \left( \frac{r}{r_T} \right)^r \quad (2)$$

Donde  $\sigma_{maxT}$  es la tensión máxima del SiC calidad comercial totalmente densificado para las distintas temperaturas, que hemos obtenido en estudios previos [9], en idénticas condiciones a las de éste trabajo, e incluimos en la tabla 1.

Tabla 1. Tensiones a rotura para SiC denso y poroso para las distintas temperaturas

Temperatura (°C)	$\sigma_{maxT}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\sigma_{max}/\sigma_{maxT}$
1150	3600	625	0.17
1250	2700	739	0.27
1350	1800	1051	0.58

El valor promedio de las tensiones relativas vs. la densidad relativa del SiC a partir de madera de jara se ha incluido en la figura 5 junto a valores obtenidos en trabajos previos con SiC biomórfico de distintas densidades, fabricado con diferentes maderas [7,10-12]. Se puede comprobar que la resistencia rotura del SiC biomórfico es fuertemente anisotrópica para densidades bajas. El material cargado en la misma dirección del crecimiento de la madera (dirección axial) es hasta un orden de magnitud más resistente que cuando la carga es en la dirección perpendicular a la anterior (dirección radial) para el material fabricado a partir de pino, cuya densidad relativa es sólo del 35% [7]. Se observa que el nivel de anisotropía disminuye al aumentar la densidad [12], para densidades superiores al 80%, como es caso de

SiC fabricado por reacción (RF-SiC) el material se comporta de manera isotrópica [6]. Se comprueba también que en términos promedios, el SiC a partir de jara presenta una resistencia a rotura predecible a partir de su densidad.

Los resultados presentados en la figura 5 implican unos exponentes,  $r$ , que no coinciden con las predicciones del modelo simplificado de Gibson y Ashby. Sin embargo, se ordenan creciendo de la forma prevista por el modelo, lo que sugiere que mediante las correcciones que previstas en el mismo, los resultados pueden ser explicados de forma más precisa.

En todo caso, mediante las ecuaciones 1 y 2 podemos disponer de leyes empíricas sencillas que permiten una eficaz selección de precursores y una adecuada predicción de las resistencias a rotura en compresión para temperaturas elevadas.

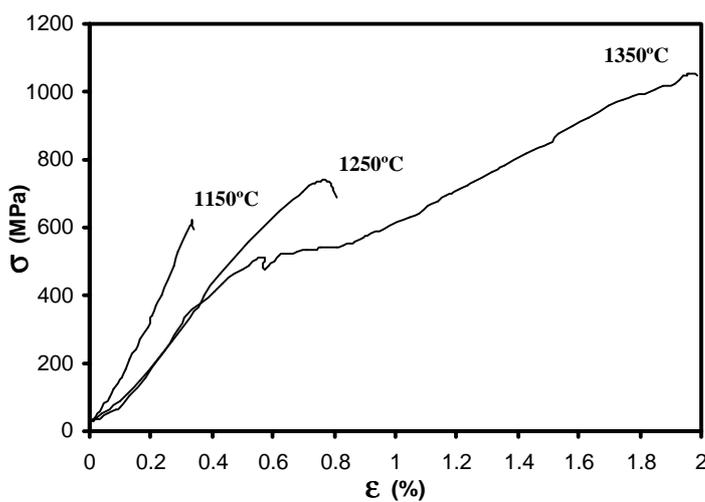


Figura 4. Curvas de tensión – deformación a velocidad de deformación constante de 5  $\mu\text{m}/\text{min}$

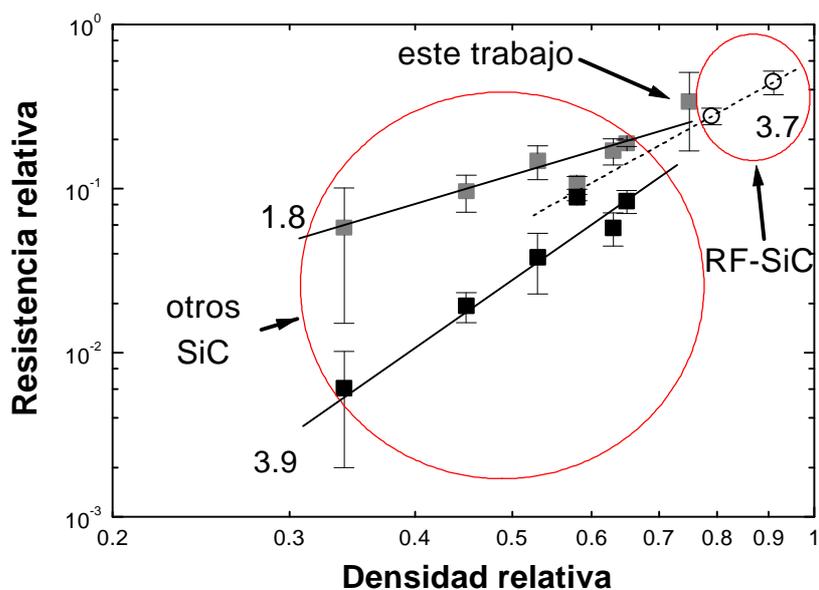


Figura 5. Comparación de la resistencia a rotura de SiC biomórficos para compresión longitudinal (puntos grises) y radial (puntos negros).

#### 4. CONCLUSIONES

La madera de jara resulta un precursor adecuado para la fabricación de SiC biomórfico de alta densidad y resistencia a la rotura en compresión, por lo que, en principio, resulta un buen candidato para la fabricación de reforzantes cerámicos de SiC.

Este trabajo, corrobora y extiende nuestra anterior comprensión de las propiedades microestructurales y mecánicas del SiC biomórfico.

#### 5. REFERENCIAS

1. J. E. Mark, P. D. Calvert, Biomimetic, Hybrid and In-Situ Composites, *Mater. Sci and Eng. C1*, 159, 1994.
2. P. Greil, T. Lifka, A. Kindl, Biomorphic Cellular SiC Ceramics from Woo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1961, 1998.
3. M. Singh, Environment Concious Ceramics (Ecoceramics), *Ceram. Sci. Eng. Proc.*, 21 [4], 39, 2000.
4. J. Martínez – Fernández, F. M. Valera – Feria, A. R. de Arellano López, M. Singh, Patente en Tramitación por la Universidad de Sevilla.
5. J. Martínez – Fernández, F. M. Valera – Feria, M. Singh, High – Temperature compressive mechanical behavior of biomorphic silicon carbide based ceramics, *Scripta Mater.*, 43, 813, 2000
6. D. R. Behrendt, M. Sigh, Effect of carbon perform pore volume and infiltrants on the Composition of Reaction-Formed Silicon Carbide Materials, *J. of Mater. Synts. and Proc*, 2, 2, 1994
7. F. M. Valera – Feria, J. Martínez – Fernández, A. R. de Arellano López, M. Singh, Low Density Biomorphic Silicon Carbide: Microstructure and Mechanical Properties, en imprenta en el *Journal of the European Ceramic Society*.
8. L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structures and Properties*, Pergamon Press, 1988.
- A. Muñoz, J. Martínez – Fernández, A. Domínguez – Rodríguez, M. Singh, High Temperature Compressive Strength of Reaction Formed Silicon Carbide (RFSC) Ceramics, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 65-68, 1998.
9. J. Martínez – Fernández, F. M. Valera – Feria, M. Singh, Microstructure and Thermomechanical Characterization of Biomorphic Silicon Carbide-Based Ceramics, *Scripta Mater.*, 43, 813-818, 2000.
10. F. M. Valera – Feria, S. López Pombero, J. Martínez – Fernández, A. R. de Arellano López, M. Singh, Creep Resistant Biomorphic Silonc-Carbide Based Ceramics, *Ceram. Engg. Sci. Proc.*, 22-3, 135-145, 2001
11. F. M. Valera – Feria, S. López Pombero, R. de Arellano López, J. Martínez – Fernández, Maderas Cerámicas: fabricación y propiedades del carburo de silicio biomórfico, en imprenta *Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio*, 2002.