



**COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y RESISTENCIA A LA DEGRADACIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS POR SINTERIZACIÓN DE FIBRAS
DE CARBURO DE SILICIO**

Memoria presentada por:

M^a del Carmen Vera García

Licenciada en Física

Para optar al grado de doctor por la Universidad de Sevilla

Directores:

Dr. D. Julián Martínez Fernández

Dr. D. Joaquín Ramírez Rico

Departamento de Física de la Materia Condensada

Universidad de Sevilla

Sevilla, Enero 2016

A Nagi, por quererme.

Agradecimientos.

Al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, por su financiación a través de las Ayudas para contratos predoctorales de Formación del Profesorado Universitario (FPU).

A mis directores de tesis, Julián Martínez Fernández, por confiar en mí y darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, y Joaquín Ramírez Rico, por todo lo que me ha enseñado.

Al Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla por la acogida recibida de todos sus miembros, empezando por nuestra directora Clara Conde. A los profesores con los que he compartido asignatura, en especial a M^a Carmen Lemos, M^a Dolores Estrada, Antonio Muñoz, Alberto Criado y Javier Blázquez por su paciencia, apoyo y respeto. A nuestro técnico de laboratorio, José Hidalgo, por su ayuda y amabilidad.

Al profesor Jay Singh, por su interés por nuestro trabajo a lo largo de toda la tesis y sus valiosos consejos. A Ube Industries, Ltd. de Japón, por proporcionarme los materiales cerámicos estudiados en este trabajo.

A todas y cada una de las personas del grupo liderado por Mónica Ferraris del Politécnico de Turín, Milena Salvo, Valentina Casalegno, Stefano Rizzo, Auristela de Miranda, y todos los demás, por su colaboración en mi trabajo con las uniones de materiales y por su acogida tan humana en mi estancia en Italia.

A los técnicos de los servicios generales de investigación de la Universidad de Sevilla. A Paco Varela, Cristina Vaquero, Consuelo Cerrillos, Asunción Fernández, José M^a Sanabria y Juan Luis Ribas, de Microscopía. A Javier Quispe, de Caracterización Funcional. A Agustín Cota, Alberto Ortega, Santiago Media, Francisco Rodríguez, de Rayos X. Gracias por vuestra paciencia y vuestra dedicación.

A los miembros del taller de la facultad de Física, José Luis Benjumea, Pablo Cano y Enrique Rodríguez, por su ayuda en la fabricación de piezas y reparación de los equipos.

A Felipe Gutiérrez y Juan Carlos Sánchez por su ayuda y sus consejos con la tribología.

A mis compañeros del grupo de investigación, Manuel Jiménez Melendo, Vicente Barbosa, Javier Quispe, Alfonso Bravo, Fredy Huamán, Antonio Gutiérrez, Rafael

Cabezas, Aurora Gómez, Pilar Orihuela, por su ayuda en el laboratorio y su apoyo personal. Javier, gracias por las mil horas arreglando los hornos, tardes, noches y festivos. Antonio, Fredy, después de todo hemos llegado al final. Sin vuestra compañía y amistad habría sido más difícil. Alfonso, gracias por venir a desayunar con los becarios y no olvides compartir cuando algún día te toque la quiniela. Aurora, tu ayuda ha sido esencial en el último tramo, pero aún más tu apoyo y ánimos. Rafa, eres el siguiente, ánimo.

A mis compañeras de despacho, Ana Morales, Rosalía Poyato y Ángela Gallardo, por compartir risas, bombones, pestiños, etc. Echaré de menos vuestra compañía.

Gracias a...

Mis amigos. Agustín, por enseñarme a buscar en el lugar adecuado donde estaba el bosón. Tenemos que ir a buscarlo otra vez, y Padi tú te vienes, no se vaya a perder. Ana Calleja por su ayuda dentro y fuera de la facultad. Pedro, Juan, Maribel y Pablo por su cariño. Rosario y Valle por las noches locas.

Mis compañeros de fatigas, Josemi, Juan, Carlos, Noé, Florencio y Paco, ya falta menos para que podamos cambiar el nombre de grupo de WhatsApp. Armando, Miguel, Lay,... por los nachos y las largas partidas de risk.

Javier García, por la prosa y la poesía compartida.

José Joaquín y Toñi, mis profesores de baile, y mis compañeras del grupo de bulerías, por acompañarme en la risa.

M^a Dolores Alba, por ser un motivo para mantener mi fe en las personas.

Javier Romero gracias por confiar en mí más que yo misma y perdón por los malos ratos compartidos.

Bienve, por enseñarme cuáles son los doce postulados de la vida y por sonreír.

Mi padre, Emilio, por ser un ejemplo de que con fe en el trabajo se puede conseguir cualquier ilusión. A mi madre, Eufrasia, por su paciencia y apoyo. Nunca os he escuchado quejaros a pesar del trabajo excesivo. A mis hermanos, Emilio y Pedro, por su cariño. A mis abuelos, Carmen y Teófilo, por cuidar de mí.

Mi marido, Nagi, por quererme y vivir conmigo siempre, bajo cualquier circunstancia.

Resumen.

Los cerámicos compuestos obtenidos por sinterización de fibras se han revelado como materiales prometedores en aplicaciones estructurales de alta temperatura dado su buen comportamiento termomecánico y la estabilidad de su microestructura. En particular, los constituidos por fibras de SiC permiten operar a más alta temperatura que aquellos con fibras de óxidos metálicos. En esta tesis se han estudiado dos compuestos obtenidos por prensado en caliente de telas cerámicas constituidas por las fibras Tyranno-SA y Tyranno Lox M respectivamente, fabricados por Ube Industries Ltd. (Japón). Se han evaluado su microestructura, comportamiento mecánico a alta temperatura, respuesta tribológica y comportamiento ante la unión consigo mismo y con metales refractarios.

El material constituido por las fibras SA, SA-Tyrannohex, muestra fibras de sección poligonal conectadas entre sí por una interfase de C según estudio de microscopía electrónica de barrido. Se ha observado un gradiente en la concentración de C residual, siendo ésta mayor en el interior de las fibras, donde se observa también un menor tamaño de grano de SiC. Tratamientos térmicos en vacío a temperaturas de hasta 2000 °C han permitido determinar la alta estabilidad de esta microestructura.

El Tyrannohex está constituido por las fibras Tyranno Lox M de sección circular y los intersticios están rellenos por SiO₂, principalmente en fase amorfa. Al igual que en el compuesto anterior, las fibras están rodeadas de una capa de C turbostrático de espesor 20-40 nm, según observación con microscopía electrónica de transmisión, que se espera juegue un papel determinante en el comportamiento a fractura de estos materiales.

La resistencia a la flexión se ha estudiado realizando ensayos de 4 puntos - 1/4 punto a temperaturas de hasta 1400 °C en aire, en barras de los materiales recibidos, y a temperatura ambiente en muestras tras ser sometidas a choque térmico. Los materiales mantienen su resistencia a la flexión hasta la más alta temperatura, muestra de la estabilidad térmica de su microestructura. Tras ser sometidos a choque térmico de con una diferencia de 1400 °C respecto a la temperatura ambiente siguen conservando el 90 % de su resistencia inicial a la flexión. Esto puede atribuirse a la presencia de la interfase de C que rodea a las fibras de SiC en ambos compuestos y a la buena resistencia mecánica de las fibras Tyranno. Se presenta un estudio preliminar del comportamiento ante fluencia en compresión llevado a cabo en distintas condiciones de

carga, 150 - 400 MPa, y temperatura, 1400-1500 °C. Estas condiciones de partida se han determinado con estudios previos de compresión a alta temperatura y baja velocidad de acuerdo con la aparición de posible plasticidad.

Se ha realizado un estudio de la respuesta tribológica del SA-Tyrannohex usando como material de contacto una bola de Si_3N_4 . Aunque el coeficiente de fricción es algo menor al de materiales sinterizados de SiC gracias a la presencia de la interfase de C entre las fibras que actúa como lubricante sólido, la contrapartida es una velocidad de desgaste mayor, $\sim 100 \text{ mm}^3/\text{MJ}$, debido a la microfractura y desunión de las fibras. Se ha determinado la dependencia de estos parámetros con la carga aplicada y la velocidad de deslizamiento.

Se han implementado uniones del cerámico SA-Tyrannohex consigo mismo y con metales. Para la unión cerámico-metal se ha empleado una aleación de relleno Ag-Cu-Ti disponible comercialmente que se ha calentado por encima de su punto de fusión. Se ha unido el compuesto a un metal refractario, Cu-Mo-Cu, pensando en posibles aplicaciones de intercambio de calor. En lo referente a la unión cerámico-cerámico se ha evaluado el uso de vidrios cerámicos basados en SiO_2 y Al_2O_3 fabricados en el Politécnico de Turín (Italia), de cara a aplicaciones a alta temperatura. Se analiza la morfología de las uniones obtenidas y se lleva a cabo un estudio preliminar de su resistencia mecánica. En el caso de las uniones con el metal también se evalúa su conductividad térmica. En todos los casos se han obtenido uniones continuas libres de defectos.

Abstract.

Advanced SiC-based ceramics and fiber reinforced composites are promising candidates as structural materials for a wide variety of high-temperature applications because of their excellent thermomechanical properties and thermal stability. The microstructure, mechanical properties at high temperature, wear resistance and joining response of sintered SiC fiber bonded ceramics were studied. Two materials, composed of hot-pressed woven Tyranno Lox M and Tyranno-SA SiC-fibers, manufactured by Ube Industries (Japan), were assessed.

The microstructure of the SA-Tyrannohex material, composed of Tyranno-SA fibers, shows fibers with polygonal cross sections connected to one another by a C interface, as observed with scanning electron microscopy. The fibers cores were found to have higher residual C content than their surroundings and a smaller size of SiC grains. The high stability of this microstructure has been probed by means of thermal treatments in vacuum and temperatures up to 2000°C.

The Tyrannohex material is made of Tyranno Lox M fibers of circular cross section. The interstices are packed by SiO₂ (mainly amorphous). As in the previous composite, an interfacial turbostratic C layer, 20-40 nm, around the fibers exists, as observed with transmission electron microscopy. This layer is expected to be essential in the fracture mechanism of the composites.

Flexural strength of the as received materials was studied performing 4 point bending tests in air at temperatures up to 1400 °C. No degradation in the flexural strength with temperature was observed, due to the high thermal stability of the microstructure. The thermal shock behavior of the composites was studied through methods of retained flexural strength after quenching into silicone oil of 25°C with the temperature differences between 0 and 1400°C. The results indicate no significant loss in the flexural strength. After a temperature gradient of 1400°C materials retain 90 % of its strength when compared with the strength value for composites in the as-fabricated condition. High thermal shock resistance is explained according to interfacial C layer around the fibers, that allows for preferential crack propagation, and high mechanical strength of Tyranno fibers. A preliminary evaluation of compressive creep behavior of composites under nominal loads in the range 150 - 400 MPa, and temperatures between

1400-1500 °C, is included. These initial conditions were set by previous compression studies at high temperature and low crosshead velocity, according to the appearance of plasticity.

The tribological response of the SA-Tyrannohex material when sliding against a Si₃N₄ ball was investigated. The friction coefficient is slightly lower than that of sintered SiC, due to the interfacial C layer around the fibers acts as a solid lubricant, but the counterpart is a larger wear rate, ~100 mm³/MJ, due to microfracture and debonding of the fibers. The influence of the applied load and the sliding speed on the friction coefficient and wear rate was evaluated.

The SA-Tyrannohex was brazed to itself and to a metal. Active metal brazing of the composite to a refractory metal, Cu-clad Mo, was carried out using a Ti-containing active braze Ag-Cu alloy (Cusil-ABA), for thermal management applications. Two glass-ceramic based on SiO₂ and Al₂O₃, fabricated in Politécnico de Turín (Italy), were investigated for the ceramic-ceramic joints, thinking of high temperature applications. The morphology of the final joints and its mechanical strength were studied. For the ceramic-metal joints thermal conductivity was also measured. Continuous and defect-free joints were obtained in all cases.

Índice general.

Comportamiento mecánico y resistencia a la degradación de materiales compuestos obtenidos por sinterización de fibras de Carburo de Silicio.

Capítulo 1. Introducción y objetivos.

1.1. Introducción.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Descripción de la memoria.	2
1.4. Referencias.....	4

Capítulo 2. Antecedentes.

2.1. Materiales compuestos de matriz cerámica.	5
2.2 Materiales cerámicos laminados o fibrosos.	7
2.3. Materiales compuestos obtenidos por sinterización de fibras.....	8
2.3.1. Comportamiento termomecánico.....	8
2.3.1.1. Resistencia al choque térmico.	9
2.3.1.2. Comportamiento en fluencia.	9
2.3.1.3. Respuesta tribológica.....	11
2.3.2. Tecnologías de unión e integración.	11
2.3.2.1. Unión cerámico-cerámico mediante el uso de vidrios cerámicos.	13
2.3.2.2. Unión cerámico-metal.	13
2.4. Referencias.....	14

Capítulo 3. Fabricación de los materiales.

3.1. Introducción.	21
3.2. Fabricación del SA-Tyrannohex.	21
3.2.1. Obtención del precursor polimérico	22
3.2.2. Síntesis de la fibra Si-Al-C-O amorfa.....	22

3.2.3. Preparación de las telas cerámicas.....	23
3.2.4. Prensado en caliente de las telas cerámicas .	23
3.3. Fabricación del Tyrannohex.	24
3.3.1. Obtención del precursor polimérico.	25
3.3.2. Obtención de la fibra Si-Ti-C-O.	25
3.3.3. Preparación de las telas cerámicas.....	26
3.3.4. Prensado en caliente de las telas cerámicas.....	26
3.4. Referencias.....	26

Capítulo 4. Caracterización microestructural y resistencia a la degradación a alta temperatura.

4.1. Introducción.....	28
4.2. Materiales y métodos experimentales.....	29
4.2.1. Materiales.....	29
4.2.2. Técnicas experimentales de caracterización y preparación de muestras.	29
4.2.3. Procedimiento de evaluación de la estabilidad térmica de la microestructura.	33
4.3. Resultados experimentales y discusión.....	33
4.3.1. Microestructura del SA-Tyrannohex.	33
4.3.1.1. Descripción de la microestructura.	33
4.3.1.2. Estabilidad térmica de la microestructura.	38
4.3.2. Microestructura del Tyrannohex.....	40
4.4. Resumen de las características microestructurales.....	44
4.5. Referencias.....	45

Capítulo 5. Comportamiento mecánico.

5.1. Introducción.....	47
5.2. Resistencia a la flexión.	49
5.2.1. Materiales y procedimiento experimental.....	49
5.2.1.1. Materiales.	49
5.2.1.2. Ensayos de flexión en cuatro puntos.	50
5.2.2.3. Choque térmico.	52
5.2.2.4. Medida del módulo de Young.	52
5.2.2. Resultados experimentales y discusión.....	53

5.2.2.1. Resistencia a la flexión a alta temperatura de los materiales recibidos..	53
5.2.2.2. Resistencia a la flexión a temperatura ambiente de los materiales tras ser sometidos a choque térmico.	57
5.3. Resistencia en compresión.....	61
5.3.1. Materiales y procedimiento experimental.....	61
5.3.1.1. Materiales.	61
5.3.1.2. Ensayos de compresión a velocidad de travesía constante y alta temperatura.	62
5.3.2. Resultados experimentales y discusión.....	63
5.4. Comportamiento en fluencia.....	69
5.4.1. Materiales y procedimiento experimental.....	69
5.4.1.1. Materiales.	69
5.4.1.2. Ensayos de fluencia.	70
5.4.1.3. Determinación de los parámetros de fluencia.....	70
5.4.2. Resultados experimentales y discusión.....	71
5.4.2.1. Comportamiento en fluencia del Tyrannohex.	71
5.4.2.2. Comportamiento en fluencia del SA-Tyrannohex.....	74
5.5. Conclusiones	74
5.6. Referencias.....	76

Capítulo 6. Respuesta tribológica del SA-Tyrannohex.

6.1. Introducción.	79
6.2. Materiales y métodos experimentales.....	80
6.2.1. Materiales.....	80
6.2.2. Ensayos de tribología.....	81
6.2.3. Caracterización del desgaste de las muestras ensayadas.....	82
6.3. Resultados experimentales y discusión.....	82
6.3.1. Dependencia con la carga.	88
6.3.2. Dependencia con la velocidad.	92
6.4. Conclusiones.....	93
6.5. Referencias.....	93

Capítulo 7. Uniones del SA-Tyrannohex.

7.1. Introducción.....	96
------------------------	----

7.2. Unión cerámico-metal.....	97
7.2.1. Materiales y métodos experimentales.....	97
7.2.1.1. Materiales.	97
7.2.1.2. Proceso de unión.....	98
7.2.1.3. Evaluación de las propiedades de la unión.....	100
7.2.1.3.1. Estudio de la morfología.	100
7.2.1.3.2. Estudio de la resistencia mecánica.....	100
7.2.1.3.3. Estudio de la conductividad térmica.	101
7.2.2. Resultados experimentales y discusión.....	103
7.2.2.1. Morfología de las uniones obtenidas.....	103
7.2.2.2. Resistencia mecánica de las uniones.	112
7.2.2.3. Propiedades térmicas de los materiales y la unión.	115
7.3. Unión cerámico-cerámico.....	118
7.3.1. Materiales y métodos experimentales.....	118
7.3.1.1. Materiales.	118
7.3.1.2. Proceso de unión.....	119
7.3.1.3. Evaluación de las propiedades de la unión.....	120
7.3.1.3.1. Estudio de la morfología.....	120
7.3.1.3.2. Estudio de la resistencia mecánica.....	120
7.3.2. Resultados experimentales y discusión.....	121
7.3.2.1. Uniones cerámico-cerámico empleando como material de unión el vidrio SAY (SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3).	121
7.3.2.2. Uniones cerámico-cerámico empleando como material de unión el vidrio CA ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$).....	124
7.4. Conclusiones.....	125
7.5. Referencias.....	127
Capítulo 8. Conclusiones generales.....	129
Conclusions.....	135

Capítulo 1. Introducción y objetivos.

Capítulo 1. Introducción y objetivos.....	1
1.1. Introducción.	1
1.2. Objetivos.	2
1.3. Descripción de la memoria.....	2
1.4. Referencias.	4

1.1. Introducción.

El presente trabajo pretende avanzar en el conocimiento de los materiales cerámicos para aplicaciones estructurales a alta temperatura. Para ello, los materiales compuestos obtenidos por sinterización de fibras se han revelado como una alternativa menos costosa a los materiales compuestos de matriz cerámica. En particular, el estudio se centra en dos materiales altamente novedosos desde el punto de vista tecnológico, el SA-Tyrannohex [1] y el Tyrannohex [2], obtenidos por Ube Industries Ltd. (Japón) mediante prensado en caliente de telas cerámicas constituidas por fibras de SiC. Por sus propiedades se espera puedan utilizarse en aplicaciones de alto impacto, por ejemplo como componentes en turbinas de gas [3, 4] o en aplicaciones aeroespaciales [5].

A pesar de sus excelentes cualidades, quedan numerosas incógnitas respecto a su comportamiento que han merecido a nuestro juicio ser estudiadas en esta tesis. Por ejemplo, no existen aún estudios acerca del comportamiento a fluencia de los materiales monolíticos, aunque sí de las fibras individuales [6]. Tampoco se han determinado parámetros relevantes como su comportamiento tribológico, el impacto del choque térmico en las propiedades mecánicas del material o la implementación de tecnologías de unión e integración.

Aunque el estudio se ha centrado en estos materiales, obtenidos mediante prensado isostático de fibras Tyranno, los resultados obtenidos abrirán la vía a materiales obtenidos a partir de otras fibras con distinta composición o con una segunda fase introducida en las interfases fibra/fibra con objeto de modificar sus propiedades mecánicas.

1.2. Objetivos.

El objetivo fundamental de este trabajo es realizar una caracterización microestructural y termomecánica de materiales compuestos obtenidos por sinterización de fibras de SiC, más concretamente del SA-Tyrannohex y el Tyrannohex.

Este objetivo general se refleja en los siguientes objetivos específicos:

- Realizar una caracterización microestructural de ambos compuestos, tratando de determinar parámetros relevantes de su estructura interna que tienen influencia en las propiedades macroscópicas finales.
- Evaluar el comportamiento mecánico de estos materiales a alta temperatura en aire, en particular su resistencia a la flexión y su comportamiento en fluencia. Estudiar cómo esa resistencia a la flexión se degrada al someter a los materiales a choque térmico.
- Estudiar la resistencia que presenta el SA-Tyrannohex al desgaste, consecuencia de verse sometido a rozamientos con otros materiales.
- Implementar uniones del SA-Tyrannohex consigo mismo, de cara a aplicaciones estructurales a alta temperatura, y con un metal refractario, para su uso en aplicaciones de intercambio de calor o gestión térmica.

1.3. Descripción de la memoria.

La presente memoria está estructurada en ocho capítulos. En este primero se exponen de forma resumida los objetivos del trabajo realizado y se hace una breve descripción del contenido de las demás secciones.

En el segundo capítulo se presenta una revisión bibliográfica acerca de las ventajas y posibles aplicaciones de materiales compuestos de matriz cerámica y materiales obtenidos por sinterización de fibras, en particular los constituidos por fibras de SiC. Asimismo, se revisan los avances alcanzados hasta la fecha en el estudio de los materiales constituidos por las fibras Tyranno.

El capítulo tres se describen los pasos seguidos en el procesado de los compuestos estudiados.

Una caracterización microestructural exhaustiva de estos materiales, junto con una descripción de las distintas técnicas experimentales empleadas para ello, se recoge en el cuarto capítulo. Se trata de relacionar esta microestructura con las características del

procesado de los materiales y se analizan parámetros como el diámetro de las fibras, el tamaño de grano de SiC, la cristalinidad, la densidad y porosidad, que serán relevantes en las propiedades macroscópicas finales, siguiendo el paradigma clásico “procesado-microestructura-propiedades” de la Ciencia de Materiales.

El capítulo cinco está dedicado al estudio del comportamiento mecánico de ambos compuestos. En una primera sección se estudia la resistencia a la flexión de barras de estos cerámicos, a temperaturas de hasta 1400 °C, y se analiza el efecto que el choque térmico tiene en esta resistencia a la flexión a temperatura ambiente. En una segunda sección se presentan los resultados de someter a las muestras a ensayos de compresión a velocidad de deformación constante en el rango de temperaturas 1200 °C-1450 °C, para, de acuerdo con la aparición de plasticidad, obtener los valores de partida para los ensayos de fluencia. Finalmente, se presenta un estudio del comportamiento ante fluencia en compresión llevado a cabo en distintas condiciones de carga y temperatura. Este estudio mecánico se complementa con una caracterización microestructural de las muestras ensayadas, que ayuda a entender los mecanismos físicos que rigen el comportamiento mecánico de estos materiales.

En el capítulo seis se exponen y analizan los resultados de estudios de tribología llevados a cabo sobre el compuesto SA-Tyrannohex usando como material de contacto Si₃N₄. Se ha medido el coeficiente de rozamiento y el desgaste de ambos materiales bajo diferentes condiciones de carga y de velocidad de deslizamiento entre ambos. Así mismo, se ha realizado una caracterización microestructural del compuesto cerámico tras los ensayos para tratar de determinar el mecanismo causante de su desgaste.

El capítulo siete presenta el estudio de tecnologías de unión e integración para este tipo de compuestos. En particular, se han estudiado uniones del SA-Tyrannohex con un metal refractario y consigo mismo. Para la unión con el metal se ha empleado el método de la soldadura fuerte usando una aleación de Ag-Cu-Ti [7] disponible comercialmente. En lo referente a la unión cerámico-cerámico se ha evaluado el uso de vidrios cerámicos basados en SiO₂ y Al₂O₃ [8, 9]. Así pues en la primera sección de este capítulo se describe el proceso llevado a cabo para obtener la unión cerámico-metal, se analiza la morfología, resistencia mecánica y conductividad térmica de las uniones obtenidas. En la segunda parte se presenta el estudio de las uniones cerámico-cerámico mediante el uso de dos vidrios cerámicos analizando el proceso de unión, la morfología y una caracterización mecánica preliminar de las uniones finales. Gran parte de este trabajo se

ha desarrollado en el Politécnico de Turín (Italia) en colaboración con el grupo de investigación liderado por Mónica Ferraris.

El último capítulo recoge las conclusiones a las que se ha llegado en todos los anteriores.

1.4. Referencias.

1. Ishikawa, T., et al., *A tough, thermally conductive silicon carbide composite with high strength up to 1600 degrees C in air*. Science, 1998. **282**(5392): p. 1295-1297.
2. Kajii, S., et al., *A new type of fiber-bonded-ceramic material synthesized from pre-oxidized Si-Ti-C-O fiber*. Advanced Performance Materials, 1994. **1**(2): p. 145-155.
3. Evans, A., *Ceramics and Ceramic Composites as High-Temperature Structural Materials: Challenges and Opportunities [and Discussion]*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1995. **351**(1697): p. 511-527.
4. Corman, G.S., et al., *Rig and engine testing of melt infiltrated ceramic composites for combustor and shroud applications*. Journal of engineering for gas turbines and power, 2002. **124**(3): p. 459-464.
5. Krenkel, W. and F. Berndt, *C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **412**(1-2): p. 177-181.
6. Ishikawa, T., *Advances in inorganic fibers*. Polymeric and Inorganic Fibers, 2005. **178**: p. 109-144.
7. Mizuhara, H. and E. Huebel, *Joining ceramic to metal with ductile active filler metal*. Welding journal, 1986. **65**: p. 43-51.
8. Ferraris, M., et al., *Effects of neutron irradiation on glass ceramics as pressure-less joining materials for SiC based components for nuclear applications*. Journal of Nuclear Materials, 2012. **429**(1): p. 166-172.
9. Salvo, M., et al., *Glasses and glass-ceramics as brazing materials for high-temperature applications*. 2013.

Capítulo 2. Antecedentes.

Capítulo 2. Antecedentes.....	5
2.1. Materiales compuestos de matriz cerámica.....	5
2.2 Materiales cerámicos laminados o fibrosos.....	7
2.3. Materiales compuestos obtenidos por sinterización de fibras.	8
2.3.1. Comportamiento termomecánico.....	8
2.3.1.1.Resistencia al choque térmico.	9
2.3.1.2. Comportamiento en fluencia.	9
2.3.1.3. Respuesta tribológica.....	11
2.3.2. Tecnologías de unión e integración.	11
2.3.2.1. Unión cerámico-cerámico mediante el uso de vidrios cerámicos.....	13
2.3.2.2. Unión cerámico-metal.	13
2.4. Referencias.	14

2.1. Materiales compuestos de matriz cerámica.

El desarrollo de nuevos sistemas de generación de energía y transporte, así como la mejora de las tecnologías actuales, requiere del diseño e implementación de nuevos materiales. Los cerámicos en particular, gracias a su baja densidad, alto punto de fusión y buen comportamiento mecánico a alta temperatura, jugarán un papel destacado en la próxima generación de sistemas de producción de energía, en aplicaciones que van desde las turbinas de gas natural [1] a los reactores nucleares. Carburos y nitruros en particular, con su elevado punto de fusión y excelentes propiedades termomecánicas, están siendo extensamente estudiados en la actualidad para este tipo de aplicaciones.

Uno de los principales inconvenientes de los materiales cerámicos es su baja tenacidad, lo que en la práctica se manifiesta en su comportamiento frágil y su tendencia a fallar catastróficamente. Existen varias estrategias de diseño microestructural que permiten paliar este inconveniente fundamental; la más utilizada es el uso de reforzantes en forma de fibras cerámicas, que se apilan hasta obtener las dimensiones deseadas y se infiltran posteriormente con una matriz también cerámica que rellena los huecos y poros entre las fibras. Los materiales resultantes, llamados Compuestos de Matriz Cerámica (CMC), presentan una curva tensión/deformación no-lineal similar a la de los metales y que da

lugar a un efecto de redistribución de tensiones que hace que su fractura sea “grácil” y no catastrófica. Esto ocurre porque las grietas que puedan aparecer en el material son desviadas en la interfase fibra/matriz, dando lugar a un comportamiento “tenaz” [2, 3].

Los materiales compuestos de matriz cerámica (CMCs) son objeto de gran interés debido a sus numerosas aplicaciones potenciales como elementos estructurales sujetos a temperaturas extremas, por ejemplo como componentes en turbinas [4]. Sus posibilidades de aplicación en áreas relacionadas con la producción de energía y la mejora de la eficiencia energética son numerosas, por ejemplo en dispositivos de gestión térmica [5], filtración de gas a altas temperaturas en procesos de gasificación o en reactores de fusión nuclear [6-9], gracias a su resistencia al choque térmico superior a los cerámicos convencionales. El interés por los materiales cerámicos en general y los CMC en particular es especialmente relevante en la industria aeronáutica, gracias a su alta tenacidad y buena relación resistencia mecánica/densidad. Estos materiales se usan en la actualidad en aplicaciones estratégicas tales como componentes estructurales en zonas calientes de turbinas de combustión de gas [10] y aerjets [11], sistemas de protección térmica en vehículos aeroespaciales (como del vehículo de reentrada X-38 [12]) y sistemas de fricción avanzados tales como discos de freno en vehículos comerciales o sistemas de frenado de emergencia en ferrocarriles [13].

El éxito de los CMC está determinado por su diseño microestructural que los hace tolerantes a la presencia de grietas y defectos, pero también por las propiedades individuales de la fibra y matriz que componen el material. Es posible, mediante la selección adecuada de ambas, obtener compuestos con propiedades específicas para aplicaciones concretas. Por ejemplo, los CMC con fibras y matriz de óxido son resistentes a la oxidación, pero sus propiedades a temperaturas superiores a los 1200°C son relativamente pobres debido a la presencia de fenómenos de plasticidad y crecimiento subcrítico de grietas [14-17]. Para operar a temperaturas más altas, es necesario utilizar fases no oxídicas como el grafito o el SiC. Los compuestos más estudiados contienen fibras de carbono en una matriz carbono (C/C) o de SiC (C/SiC) o bien fibras de SiC en una matriz de SiC (SiC/SiC) [11]. Adicionalmente, puede seleccionarse una tercera fase que se distribuya en la interfase fibra/matriz y aumente la tenacidad del material [18]. Los compuestos de C/C retienen sus propiedades a muy alta temperatura (>2000°C) pero no pueden utilizarse en ambientes oxidantes. Los compuestos de SiC/SiC, sin embargo, son relativamente resistentes a la oxidación ya

que la capa de óxido inicial que se forma actúa como barrera difusional, y por esta razón han recibido gran atención.

El desarrollo de los CMC de SiC/SiC ha ido paralelo a la aparición de nuevas fibras cerámicas con las que obtener compuestos con propiedades mejoradas. En la actualidad existe una amplia gama de fibras sin oxígeno disponibles [1, 19]. De ellas, destacan por sus propiedades las fibras Tyranno-SA, producidas por Ube Industries (Tokio, Japón). Estas fibras, desarrolladas por Ishikawa a principios de los noventa, son altamente cristalinas, lo que redundará en una mejora de sus propiedades mecánicas, y son resistentes a la oxidación y a la contaminación por partículas vítreas y alcalinas [20]. Los CMCs fabricados con fibras Tyranno-SA presentan propiedades superiores a los que contienen otras fibras como Nicalon, Hi-Nicalon o Sylramic [6, 8].

2.2 Materiales cerámicos laminados o fibrosos.

Aunque los CMC son materiales muy prometedores para las aplicaciones antes mencionadas, su elevado coste de producción limita su uso en la práctica. Una alternativa a los materiales compuestos de matriz cerámica son los cerámicos laminados o fibrosos. Estos materiales han recibido una atención considerable desde los primeros trabajos de Clegg *et al.*[21], que demostraron que era posible obtener cerámicos laminados, por ejemplo de SiC/Grafito, con alta tenacidad y curva tensión/deformación no-lineal, mediante una técnica de sinterización de polvos convencional con un coste de producción significativamente menor al de los CMC. Para ello, se alternan láminas gruesas (~200µm) de SiC producido a partir de polvos con láminas delgadas de grafito que tienen baja resistencia a la cizalla. De esta forma, las grietas que se producen en el material durante su uso tienden a propagarse paralelas a estas interfases y no a través de ellas, lo que produce un aumento de la tenacidad [22, 23]. Estos materiales laminados son ortótropos, debido a la configuración plana de las interfases. Es posible obtener materiales transversalmente isótropos produciendo microestructuras fibrosas. Su proceso de fabricación comienza con la mezcla de un polvo cerámico de la composición deseada con polímeros termoplásticos para producir una pasta a la que se le da forma de fibras gruesas mediante un proceso de extrusión. Estas fibras “en verde” se recubren de una segunda fase que proporcionará el efecto de tenacidad, se apilan y se prensan en caliente, dando lugar a un monolito fibroso [24-28] con excelentes propiedades mecánicas, por ejemplo alta resistencia al choque térmico [29], buena resistencia a la

deformación plástica [30], buena respuesta tribológica [31] y alta resistencia a la propagación de grietas [32].

2.3. Materiales compuestos obtenidos por sinterización de fibras.

A medio camino entre los CMC convencionales y los monolitos fibrosos producidos por sinterización de polvos se encuentran los materiales producidos por sinterización de fibras, objeto de estudio en esta tesis. Ejemplos de este tipo son el SA-Tyrannohex y el Tyrannohex, obtenidos mediante prensado en caliente de telas cerámicas fabricadas con las fibras Tyranno [33, 34]. El proceso de fabricación de estos compuestos se describe en detalle en el Capítulo 3 de esta memoria. Estos materiales presentan numerosas ventajas con respecto a ambos. Por ejemplo, son significativamente más económicos que los CMC puesto que su fabricación implica un número menor de pasos de procesado, y es posible producir componentes monolíticos con formas y geometrías relativamente complejas mediante el uso de moldes durante el prensado.

2.3.1. Comportamiento termomecánico.

Cabe esperar que la ausencia de defectos tales como micro o macroporos, el pequeño diámetro de las fibras de estos compuestos y la existencia de una interfase de C estrictamente definida rodeando a las fibras de SiC les confiera muy alta resistencia mecánica.

Existen diversos trabajos en los que se estudian diferentes aspectos del comportamiento mecánico de estos materiales, como el estudio que Matsunaga et al. [35] realizan del tiempo de vida de estos compuestos bajo condiciones de tensión en flexión a alta temperatura en aire. Encuentran que para el caso del Tyrannohex el límite de tensión bajo el que soporta más de 1000 h es de 175 MPa en el rango de temperatura 500-1150 °C. En el caso del SA-Tyrannohex, este límite estaría en 225 MPa en el mismo rango, decreciendo a un valor de 175 MPa para temperaturas por encima de los 1300 °C. La resistencia a ensayos de flexión en 3 puntos en aire hasta temperaturas de 1500 °C se evalúa para el Tyrannohex fabricado bajo distintas condiciones de procesado en el trabajo de Kajii et al. [34]. Sin embargo, quedan muchas incógnitas respecto a su comportamiento termomecánico que merecen a nuestro juicio ser estudiadas.

2.3.1.1. Resistencia al choque térmico.

En aplicaciones a alta temperatura los materiales en ocasiones se ven sometidos a diferencias de temperatura que originan tensiones térmicas en ellos, pudiendo causar un deterioro en sus propiedades mecánicas. Un estudio de su comportamiento ante el choque térmico podría ayudar a una selección adecuada del material según la aplicación final deseada o a proponer modificaciones en la ruta de procesado del material que mejorasen esa resistencia al choque.

Schneider [36] analiza diversos tipos de ensayo para evaluar la resistencia al choque térmico de los materiales, como son experimentos de enfriamiento en un baño frío de agua o aceite o el método de irradiación de disco, comparando sus ventajas y desventajas. Existen diversos estudios más específicos según la aplicación final buscada. Por ejemplo, Yin et al. evalúan la resistencia al choque térmico de compuestos C/SiC calentando las muestras en una atmósfera de combustión generada por una llama durante unos segundos para después enfriarlas en aire [37]. Levine et al. [38] estudian la resistencia al choque térmico de cerámicos de ultra alta temperatura calentando en una cámara de combustión con distintos ratios de H:O, lo que permite alcanzar diferentes temperaturas de la llama, en repetidos ciclos, de cara a posibles aplicaciones en sistemas de aeropropulsión.

En general, los materiales compuestos presentan una mayor resistencia al choque térmico que los materiales monolíticos debido a que su diseño microestructural previene de un fallo catastrófico a causa de las microgrietas generadas por las tensiones térmicas [39]. En estos materiales no sólo las propiedades de la fibra y la matriz determinan su resistencia al choque térmico, sino también la orientación de las fibras, haciendo que compuestos con una mayor densidad presenten mayor resistencia al choque [40]. Cabe esperar que los compuestos estudiados en este trabajo presenten una alta resistencia al choque térmico dada su baja porosidad y su alta densidad de fibras y de interfases.

2.3.1.2. Comportamiento en fluencia.

En la implementación de piezas estructurales para aplicaciones a alta temperatura es esencial conocer el comportamiento en fluencia de los materiales, ya que una deformación plástica podría causar modificaciones significativas en sus propiedades.

Snead et al. [41] analizan datos de estudios de fluencia llevados a cabo en distintos tipos de SiC, principalmente obtenidos por deposición química en fase vapor, enfatizando la

dependencia de estos resultados con la relación entre la dirección de aplicación de la carga y la orientación cristalográfica de los granos de SiC.

Ramírez-Rico et al. [42] describen los diferentes mecanismos de deformación por fluencia que tienen lugar en cerámicos policristalinos. Comparan ejemplos de diversos materiales interesantes desde un punto de vista tecnológico, entre ellos, materiales basados en SiC. Las propiedades mecánicas de estos materiales dependen del tipo de procesado de los mismos y de las condiciones de medida empleadas en los ensayos mecánicos. Recopilan estudios de fluencia realizados en compresión para α -SiC sinterizado [43]. Los resultados de estos estudios son compatibles con un mecanismo de deformación por deslizamiento de fronteras de grano. En ellos se observa un cambio en el valor de la energía de activación a temperaturas en torno a los 1600 °C que se atribuye a un cambio en el mecanismo de acomodación de ese deslizamiento de fronteras de grano con la temperatura, pasando de una difusión de estas fronteras y algo de dislocaciones, a una difusión de la mayor parte del material y gran actividad de dislocaciones. La resistencia a fluencia en tensión de estos materiales es superior a la de materiales comerciales de SiC obtenidos por reacción (RFSC).

Respecto a los compuestos de SiC/SiC los estudios muestran que la fluencia primaria está determinada por el daño que sufre la matriz mientras que la fluencia secundaria, si aparece, y la deformación máxima antes de la fractura están determinadas por las propiedades de las fibras [44].

No existen estudios del comportamiento en fluencia de estos compuestos, aunque sí de algunas de las fibras Tyranno individuales. Ishikawa [19] compara la resistencia a la fluencia de las fibras Tyranno-SA, con diferentes cantidades de C residual en su interior, con la de otras fibras como las Hi-Nicalon-S o las Sylramic, todas ellas fibras cristalinas con una composición de SiC casi estequiométrica. Se comparan ensayos de fluencia en tensión a 1300 y 1400 °C. Todas estas fibras presentan una alta resistencia siendo su valor en orden decreciente: Hi-Nicalon-S>Tyranno-SA con poco C residual>Sylramic>Tyranno-SA con mucho C residual. Esto puede atribuirse a la menor presencia de O residual en la fibra Hi-Nicalon, mientras que los elementos que actúan como ayuda de sinterización en las fibras Tyranno y Sylramic mejoran las velocidades de difusión en las fronteras de grano incrementando por tanto la velocidad de fluencia. La ventaja de las fibras Tyranno-SA respecto a las demás es su menor coste de producción, dado que el elemento que actúa como ayuda de sinterización, el Al, está

presente en el polímero de partida, no es necesario un paso adicional para añadirlo, y el proceso de curado de la fibra se realiza a temperaturas relativamente bajas.

2.3.1.3. Respuesta tribológica.

Un elevado número de las aplicaciones potenciales de estos materiales conllevan condiciones de rozamiento. Para evitar que se produzca un desgaste severo a causa de esta fricción, es necesario tener en cuenta tanto las propiedades de las fibras como las de la matriz. Krenkel et al.[13] encontraron que la adición de fibras de C mejoraba la resistencia al desgaste causado por fricción respecto a la de los materiales monolíticos de SiC, mientras que una matriz de SiC mejoraba la resistencia al desgaste obtenida para compuestos de C/C.

Fischer et al. [45, 46] estudian la resistencia al desgaste por fricción de diversos cerámicos como Si_3N_4 y $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y encuentran que la microfractura es el principal mecanismo de desgaste en ambiente seco, mientras que en ambiente relativamente húmedo también intervienen reacciones químicas. Por tanto, cabe esperar que un material con alta tenacidad, dada su alta densidad de interfases, y con probada resistencia a la oxidación hasta alta temperatura [47] como el SA-Tyrannohex, presente alta resistencia al desgaste. Otro factor importante a tener en cuenta es la conductividad térmica relativamente alta que tiene este compuesto a temperaturas por encima de los 1000 °C, en la dirección de prensado y en la dirección de los planos de fibras, en comparación con otros compuestos de SiC/SiC (CVI), Al_2O_3 y algunos metales [19]. Khedkar et al. [48] encontraron que compuestos con mayor capacidad de absorción del calor mostraban una mayor resistencia al desgaste.

2.3.2. Tecnologías de unión e integración.

La producción de componentes monolíticos de CMCs con formas y geometrías complejas es difícil con las técnicas de mecanizado conocidas y además conlleva un alto coste económico. El desarrollo de tecnologías de unión cobra gran importancia ya que puede permitir la fabricación de piezas complicadas empezando por las unidades geoméricamente simples que se integran entre sí para crear los componentes de mayor complejidad y tamaño. Además, en muchas de sus aplicaciones, estos materiales necesitan ser ensamblados a otros materiales entre ellos metales. Por lo tanto, un aspecto crítico en el uso de materiales cerámicos avanzados como el SA-Tyrannohex es

el estudio de su comportamiento ante la unión, no sólo ante la unión cerámico-cerámico, sino también ante la unión cerámico-metal.

Comúnmente se usan diversos métodos, como la unión por difusión o la soldadura por fricción entre otros [49], para realizar uniones de materiales cerámicos entre sí y de éstos con metales. Los compuestos de SiC/SiC, al no tener una fase que funda, no se pueden unir por soldadura por fusión convencional. La unión por difusión tampoco es posible, ya que la interdifusión del SiC es muy lenta, incluso a altas temperaturas. Otros métodos que se han empleado para unir cerámicos basados en SiC son por ejemplo la unión por láser que utiliza esta radiación para fundir el material de unión, basado en óxidos de Si, Al e Y [50], unión mediante un polímero que se transforma en cerámico mediante pirólisis [51, 52], o la unión reactiva [53, 54], entre otros. Ferraris et al. [55, 56] revisan distintos métodos de unión empleados en materiales basados en SiC. Se obtienen resultados prometedores con un método de unión por prensado en caliente, que utiliza polvos de SiC de tamaño nanométrico con ciertos aditivos de sinterización [57, 58]. El inconveniente es que se requieren altas temperaturas, 1700-1900 °C, y presiones, 15-30 MPa. La soldadura fuerte (similar a la soldadura pero para fundir el metal de relleno se usan temperaturas más altas, se calienta por encima del punto de fusión) es una tecnología ya probada con éxito en uniones cerámicas y es un método muy extendido dada su simpleza y rentabilidad. Existen diversos estudios de esta técnica en uniones de cerámicos como Si₃N₄ [59, 60], sin embargo las uniones de SiC no se han investigado ampliamente.

Tan sólo existen unos trabajos recientes [61, 62] en los que se estudian uniones del SA-Tyrannohex mediante soldadura fuerte. La aleación de relleno empleada es una aleación Ag-Cu-Ti escogida por su alta ductilidad, bajo punto de fusión y su conocida alta capacidad de mojado con el SiC [63]. En estos trabajos se muestra que pueden obtenerse uniones robustas de este cerámico con este método y se miden la dureza y resistencia mecánica de dichas uniones. Recientemente [64] estudian uniones del SA-Tyrannohex utilizando estas y otras aleaciones de relleno basadas en Ti, Ni y Pd, y polvos de diferentes eutécticos compuestos por Si y Ti, Cr, Y, Ta, respectivamente. Obtienen desde uniones robustas hasta uniones parciales dependiendo del material de relleno. Concluyen que las uniones obtenidas mediante aleaciones Ag-Cu-Ti podrían tener un uso limitado en aplicaciones estructurales de alta temperatura, dada su

relativamente baja resistencia interfacial. Para tales aplicaciones, sería mejor emplear eutécticos Si-Ti y aleaciones Si-Cr, según estos resultados preliminares.

Se está estudiando uniones de SiC obtenido por deposición química en fase vapor usando como aleación de relleno Ag-Cu-Ti reforzada con partículas de SiC [65]. La adición de estas partículas permite controlar la expansión térmica de la soldadura reduciendo las tensiones térmicas y mejorando por tanto la resistencia mecánica de la unión. En general, partículas finas mejoran la resistencia mecánica pero disminuyen la tenacidad. Para mejorar la tenacidad es necesario usar partículas de mayor tamaño. No se han hecho estudios análogos en cerámicos avanzados como el SA-Tyrannohex.

2.3.2.1. Unión cerámico-cerámico mediante el uso de vidrios cerámicos.

En lo referente a la unión cerámico-cerámico, sería interesante evaluar el uso de vidrios cerámicos basados en SiO_2 y Al_2O_3 en lugar de las aleaciones pues es un mecanismo de unión que podría dar lugar a uniones para aplicaciones a alta temperatura. Estos vidrios cerámicos no se ven afectados por la oxidación al ser combinaciones de distintos óxidos y a temperaturas por encima del punto de reblandecimiento vítreo pueden sellar grietas o defectos [66], lo que resultaría beneficioso en la resistencia mecánica de la unión a alta temperatura. Otra ventaja que presentan estos vidrios como materiales de unión son unas propiedades térmicas y mecánicas fácilmente modificables cambiando su composición, lo que redundaría en una modificación de las propiedades de las uniones obtenidas. La incorporación de nanotubos de C en los vidrios podría mejorar la resistencia mecánica de las uniones finales por ejemplo. Además, este método de unión resulta menos costoso que otros al no requerir de la aplicación de altas presiones sobre los materiales a unir. Ferraris et al. han evaluado uniones entre distintos tipos de cerámicos, entre ellos SiC [67, 68] mediante el empleo de estos vidrios y los resultados han sido prometedores. Se está extendiendo mucho su estudio de cara a aplicaciones nucleares [56, 69, 70].

2.3.2.2. Unión cerámico-metal.

En numerosas aplicaciones como por ejemplo pilas de combustible de electrolito sólido (SOFCs: solid oxide fuel cells) [71], componentes en turbinas o en componentes de alto flujo de calor en máquinas de fusión [72] se requiere de la integración de un material cerámico con un metal.

En particular, se han estudiado uniones de un metal, Cu-clad-Mo, con cerámicos como Si_3N_4 [73] para sistemas que requieren una conductividad térmica relativamente alta, o compuestos cerámicos de ultra alta temperatura [74] para aplicaciones aeroespaciales avanzadas. Dada la facilidad para modificar la conductividad térmica de este metal, controlando el porcentaje de Cu y Mo, es muy usado en aplicaciones de intercambio de calor. Su alta densidad puede resultar un inconveniente en sistemas ligeros, por lo que su unión a cerámicos menos densos, sin detrimento considerable de las propiedades térmicas, ha sido evaluada en diversos trabajos [75-77].

El método de la soldadura fuerte es ampliamente empleado en este tipo de uniones ya que no se prevé sean empleadas a muy alta temperatura. Otro ejemplo sería el trabajo de Xiong et al. [78] en el que compuestos de SiC reforzados con fibras de C se unen a aleaciones de Ti-Al-V usando como aleación de relleno una aleación de Ag-Cu-Ti.

2.4. Referencias.

1. Baldus, P., M. Jansen, and D. Sporn, *Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications*. Science, 1999. **285**(5428): p. 699-703.
2. Evans, A.G. and D.B. Marshall, *Overview no. 85 the mechanical behavior of ceramic matrix composites*. Acta Metallurgica, 1989. **37**(10): p. 2567-2583.
3. Evans, A. and F. Zok, *The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites*. Journal of Materials science, 1994. **29**(15): p. 3857-3896.
4. Evans, A., *Ceramics and Ceramic Composites as High-Temperature Structural Materials: Challenges and Opportunities [and Discussion]*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1995. **351**(1697): p. 511-527.
5. Marshall, D.B. and B.N. Cox, *Integral textile ceramic structures*. Annu. Rev. Mater. Res., 2008. **38**: p. 425-443.
6. Kotani, M., A. Kohyama, and Y. Katoh, *Development of SiC/SiC composites by PIP in combination with RS*. Journal of nuclear materials, 2001. **289**(1): p. 37-41.
7. Hirohata, Y., et al., *Gas permeability of SiC/SiC composites as fusion reactor material*. Fusion engineering and design, 2002. **61**: p. 699-704.
8. Dong, S., Y. Katoh, and A. Kohyama, *Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing, Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(1): p. 26-32.
9. Katoh, Y., S. Dong, and A. Kohyama, *Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process*. Fusion Engineering and Design, 2002. **61**: p. 723-731.

10. Corman, G.S., et al., *Rig and engine testing of melt infiltrated ceramic composites for combustor and shroud applications*. Journal of engineering for gas turbines and power, 2002. **124**(3): p. 459-464.
11. Naslain, R., *Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(2): p. 155-170.
12. Krenkel, W. and F. Berndt, *C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **412**(1): p. 177-181.
13. Krenkel, W., B. Heidenreich, and R. Renz, *C/C-SiC Composites for Advanced Friction Systems*. Advanced Engineering Materials, 2002. **4**(7): p. 427-436.
14. Zok, F.W., *Developments in oxide fiber composites*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(11): p. 3309-3324.
15. Levi, C.G., et al., *Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(8): p. 2077-2086.
16. Levi, C.G., et al., *Performance and Processing of an All-Oxide Ceramic Composite*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(8): p. 2077-86.
17. Zawada, L.P., et al., *Characterization and High-Temperature Mechanical Behavior of an Oxide/Oxide Composite*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**.
18. Faber, K., *Ceramic composite interfaces: properties and design*. Annual review of materials science, 1997. **27**(1): p. 499-524.
19. Ishikawa, T., *Advances in inorganic fibers*. Polymeric and Inorganic Fibers, 2005. **178**: p. 109-144.
20. Ishikawa, T., et al., *High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200 degrees C*. Nature, 1998. **391**(6669): p. 773-775.
21. Clegg, W., et al., *A simple way to make tough ceramics*. Nature, 1990. **347**(6292): p. 455-457.
22. Calvert, P., et al., *Toughness in synthetic and biological multilayered systems*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2002. **360**(1791): p. 199-209.
23. Chan, H.M., *Layered ceramics: processing and mechanical behavior*. Annual review of materials science, 1997. **27**(1): p. 249-282.
24. Baskaran, S., et al., *Fibrous monolithic ceramics: I, fabrication, microstructure, and indentation behavior*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(9): p. 2209-2216.
25. Baskaran, S. and J.W. Halloran, *Fibrous monolithic ceramics: II, flexural strength and fracture behavior of the silicon carbide/graphite system*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(9): p. 2217-2224.

26. Baskaran, S. and J.W. Halloran, *Fibrous monolithic ceramics: III, mechanical properties and oxidation behavior of the silicon carbide/boron nitride system*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(5): p. 1249-1255.
27. Baskaran, S., S.D. Nunn, and J.W. Halloran, *Fibrous Monolithic Ceramics: IV, Mechanical Properties and Oxidation Behavior of the Alumina/Nickel System*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(5): p. 1256-1262.
28. Kovar, D., et al., *Fibrous monolithic ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(10): p. 2471-2487.
29. Koh, Y.-H., et al., *Thermal shock resistance of fibrous monolithic Si₃N₄/BN ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(8): p. 2339-2347.
30. de Arellano-López, A.R., et al., *Plastic deformation of silicon nitride/boron nitride fibrous monoliths*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(2): p. 245-250.
31. Goretta, K., et al., *Si₃N₄/BN fibrous monoliths: Mechanical properties and tribological responses*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **412**(1): p. 146-152.
32. McNulty, J.C., M.R. Begley, and F.W. Zok, *In-Plane Fracture Resistance of a Crossply Fibrous Monolith*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(2): p. 367-75.
33. Ishikawa, T., et al., *A tough, thermally conductive silicon carbide composite with high strength up to 1600 degrees C in air*. Science, 1998. **282**(5392): p. 1295-1297.
34. Kajii, S., et al., *A new type of fiber-bonded-ceramic material synthesized from pre-oxidized Si-Ti-C-O fiber*. Advanced Performance Materials, 1994. **1**(2): p. 145-155.
35. Matsunaga, T., et al., *Thermomechanical Performance of Si-Ti-C-O and Sintered SiC Fiber-Bonded Ceramics at High Temperatures*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(2): p. 273-281.
36. Schneider, G.A., *Thermal shock criteria for ceramics*. Ceramics international, 1991. **17**(6): p. 325-333.
37. Yin, X., et al., *Thermal shock behavior of 3-dimensional C/SiC composite*. Carbon, 2002. **40**(6): p. 905-910.
38. Levine, S.R., et al., *Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(14): p. 2757-2767.
39. Singh, R.N. and H. Wang, *Thermal shock behavior of fiber-reinforced ceramic matrix composites*. Composites Engineering, 1995. **5**(10-11): p. 1287-1297.
40. Wang, H., R. Singh, and R. Lowden, *Thermal shock behaviour of unidirectional, 0/90, and 2-D woven fibre-reinforced CVI SiC matrix composites*. Journal of materials science, 1997. **32**(12): p. 3305-3313.
41. Snead, L.L., et al., *Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*. Journal of nuclear materials, 2007. **371**(1): p. 329-377.

42. Ramírez-Rico, J., Martínez-Fernández, M., *High-Temperature Mechanical Behaviour of Hard Ceramics*, in *Comprehensive Hard Materials*. 2014, Elsevier Ltd. p. 321-324.
43. Lane, J.E., C.H. Carter, and R. Davis, *Kinetics and Mechanisms of High-Temperature Creep in Silicon Carbide: III, Sintered α -Silicon Carbide*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988. **71**(4): p. 281-295.
44. Gilbert, F., Pascal R., *Mechanical behaviour of SiC fiber reinforced ceramic matrix composites*, in *Comprehensive Hard Materials*. 2014, Elsevier Ltd.
45. Fischer, T.E. and H. Tomizawa, *Interaction of Tribochemistry and Microfracture in the Friction and Wear of Silicon-Nitride*. *Wear*, 1985. **105**(1): p. 29-45.
46. Fischer, T.E., M.P. Anderson, and S. Jahanmir, *Influence of Fracture-Toughness on the Wear-Resistance of Yttria-Doped Zirconium-Oxide*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. **72**(2): p. 252-257.
47. Ramírez-Rico, J., J. Martínez-Fernández, and M. Singh, *Effect of oxidation on the compressive strength of sintered SiC-fiber bonded ceramics*. *Materials Science and Engineering: A*, 2012. **534**: p. 394-399.
48. Khedkar, J., I. Negulescu, and E.I. Meletis, *Sliding wear behavior of PTFE composites*. *Wear*, 2002. **252**(5-6): p. 361-369.
49. Schwartz, M.M., *Joining of composite-matrix materials(Book)*. Materials Park, OH: ASM International, 1994., 1994.
50. Lippmann, W., et al., *Laser joining of silicon carbide - A new technology for ultra-high temperature resistant joints*. *Nuclear Engineering and Design*, 2004. **231**(2): p. 151-161.
51. Colombo, P., et al., *Joining of SiC/SiCf ceramic matrix composites for fusion reactor blanket applications*. *Journal of Nuclear Materials*, 2000. **278**(2): p. 127-135.
52. Henager Jr, C.H., et al., *Coatings and joining for SiC and SiC-composites for nuclear energy systems*. *Journal of Nuclear Materials*, 2007. **367-370 B**(SPEC. ISS.): p. 1139-1143.
53. Singh, M., *A reaction forming method for joining of silicon carbide-based ceramics*. *Scripta Materialia*, 1997. **37**(8): p. 1151-1154.
54. Singh, M., *Joining of sintered silicon carbide ceramics for high-temperature applications*. *Journal of Materials Science Letters*, 1998. **17**(6): p. 459-461.
55. Ferraris, M., et al., *Joining and integration issues of ceramic matrix composites for nuclear applications*. *Ceram. Trans*, 2010. **220**: p. 173-186.
56. Ferraris, M., et al., *Joining of SiC-based materials for nuclear energy applications*. *Journal of Nuclear Materials*, 2011. **417**(1): p. 379-382.
57. Jung, H.C., et al., *R&D of joining technology for SiC components with channel*. *Journal of Nuclear Materials*, 2009. **386-388**(C): p. 847-851.

58. Hinoki, T., et al. *Development of joining and coating technique for SiC and SiC/SiC composites utilizing nitride processing*. in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2005.
59. Singh, M., et al., *Microstructural and mechanical evaluation of a Cu-based active braze alloy to join silicon nitride ceramics*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011. **31**(7): p. 1309-1316.
60. Singh, M., et al., *Interfacial characterization of silicon nitride/silicon nitride joints brazed using Cu-base active metal interlayers*. *Ceramics International*, 2012. **38**(4): p. 2793-2802.
61. Matsunaga, T., et al. *Microstructure and mechanical properties of joints in sintered SiC fiber-bonded ceramics*. in *Key Engineering Materials*. 2011. Trans Tech Publ.
62. Singh, M., et al., *Microstructure and mechanical properties of joints in sintered SiC fiber-bonded ceramics brazed with Ag–Cu–Ti alloy*. *Materials Science and Engineering: A*, 2012. **557**: p. 69-76.
63. Mizuhara, H. and E. Huebel, *Joining ceramic to metal with ductile active filler metal*. *Welding journal*, 1986. **65**: p. 43-51.
64. Asthana, R., et al., *Joining of SiC Fiber-Bonded Ceramics using Silver, Copper, Nickel, Palladium, and Silicon-Based Alloy Interlayers*. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013. **10**(5): p. 801-813.
65. Halbig, M.C., et al., *Characterization of silicon carbide joints fabricated using SiC particulate-reinforced Ag–Cu–Ti alloys*. *Ceramics International*, 2013. **39**(4): p. 4151-4162.
66. Ferraris, M., et al., *Glass-ceramic joining and coating of SiC/SiC for fusion applications*. *Journal of nuclear materials*, 1998. **258**: p. 1546-1550.
67. Salvo, M., et al., *Glasses and glass-ceramics as brazing materials for high-temperature applications*. 2013.
68. Ferraris, M., et al., *Effects of neutron irradiation on glass ceramics as pressure-less joining materials for SiC based components for nuclear applications*. *Journal of Nuclear Materials*, 2012. **429**(1): p. 166-172.
69. Ferraris, M., et al., *Joining of machined SiC/SiC composites for thermonuclear fusion reactors*. *Journal of Nuclear Materials*, 2008. **375**(3): p. 410-415.
70. Katoh, Y., et al., *Radiation-tolerant joining technologies for silicon carbide ceramics and composites*. *Journal of Nuclear Materials*, 2014. **448**(1): p. 497-511.
71. Lin, K.-L., M. Singh, and R. Asthana, *Interfacial characterization of YSZ-to-steel joints with Ag–Cu–Pd interlayers for solid oxide fuel cell applications*. *Ceramics International*, 2012. **38**(3): p. 1991-1998.
72. Casalegno, V., et al., *Non-destructive characterization of carbon fiber composite/Cu joints for nuclear fusion applications*. *Fusion Engineering and Design*, 2008. **83**(5-6): p. 702-712.
73. Asthana, R. and M. Singh, *Evaluation of Pd-based brazes to join silicon nitride to copper-clad-molybdenum*. *Ceramics International*, 2009. **35**(8): p. 3511-3515.

74. Singh, M. and R. Asthana, *Joining of ZrB₂-Based Ultra-High-Temperature Ceramic Composites to Cu-Clad-Molybdenum for Advanced Aerospace Applications*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009. **6**(2): p. 113-133.
75. Singh, M. and R. Asthana, *Characterization of brazed joints of C C composite to Cu-clad-Molybdenum*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(14): p. 3010-3019.
76. Singh, M., R. Asthana, and T. Shpargel, *Brazing of carbon-carbon composites to Cu-clad molybdenum for thermal management applications*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **452**: p. 699-704.
77. Singh, M., et al., *Integration of Cu-clad-Mo to high conductivity graphite foams*. Current Applied Physics, 2012. **12**: p. S116-S123.
78. Xiong, J.H., et al., *Brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 using Ag-Cu-Ti active brazing alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(4): p. 1096-1101.

Capítulo 3. Fabricación de los materiales.

Capítulo 3. Fabricación de los materiales.	20
3.1. Introducción.	21
3.2. Fabricación del SA-Tyrannohex.	21
3.2.1. Obtención del precursor polimérico	22
3.2.2. Síntesis de la fibra Si-Al-C-O amorfa.....	22
3.2.3. Preparación de las telas cerámicas.	23
3.2.4. Prensado en caliente de las telas cerámicas. .	23
3.3. Fabricación del Tyrannohex.	24
3.3.1. Obtención del precursor polimérico.....	25
3.3.2. Obtención de la fibra Si-Ti-C-O.	25
3.3.3. Preparación de las telas cerámicas.	26
3.3.4. Prensado en caliente de las telas cerámicas.	26
3.4. Referencias.	26

3.1. Introducción.

Los materiales cerámicos estudiados en esta tesis, TyrannohexTM y SA-TyrannohexTM, han sido fabricados por Ube Industries, Ltd., de Japón, mediante prensado en caliente de telas cerámicas. Dichas telas están compuestas por las fibras Tyranno, Lox M y SA, respectivamente. Las propiedades de éstas y otras fibras representativas de SiC han sido recopiladas por Ishikawa et al. [1] tal como se recoge en la Tabla 3.1. En este capítulo se exponen, de manera resumida, los pasos seguidos en el procesado de los dos compuestos. La información se ha tomado de los diferentes trabajos de Ishikawa et al. que se citan a lo largo de esta sección.

	Fibras de SiC							
	Nicalon			Tyranno				Sylramic
	NL-200	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon-s	Lox M	ZM	ZE	SA*	
Composición (at.)	SiC _{1,34} O _{0,38}	SiC _{1,28} O _{0,01}	SiC _{1,05}	SiTi _{0,02} C _{1,37} O _{0,32}	SiZr _{0,01} C _{1,44} O _{0,24}	SiZr _{0,01} C _{1,32} O _{0,05}	SiC _{0,9} Al _{0,008}	SiCTi _{0,02} B _{0,03} O _{0,02}
Resistencia en tensión (GPa)	3,0	2,8	2,6	3,3	3,4	3,5	2,8	3,0
Módulo en tensión (GPa)	220	270	410	187	200	233	410	420
Elongación (%)	1,4	1,0	0,6	1,8	1,7	1,5	0,7	0,7
Densidad (g/cm ³)	2,55	2,74	3,10	2,48	2,48	2,55	3,02	>3,1
Diámetro (µm)	14	14	12	8 & 11	8 & 11	11	8 & 10	10
Resistividad específica (Ω cm)	10 ³ -10 ⁴	1,4	0,1	30	2,0	0,3	-	-
CTE (10 ⁻⁶ /K)	3,2 (25-500°C)	3,5 (25-500°C)	-	3,1	4,0	-	4,5 (20-1320°C)	-
Conductividad térmica (W/mK)	2,97 (25°C) 2,20 (500°C)	7,77 (25°C) 10,1 (500°C)	18,4 (25°C) 16,3 (500°C)	-	2,52	-	64,8	40-45

Tabla 3.1 Comparativa de la composición y propiedades de las fibras Tyranno y otras fibras de SiC [1]. Las columnas con color de fondo anaranjado corresponden a fibras con una composición de SiC casi estequiométrica. Se representan en negrita los valores de las fibras Tyranno con que se han fabricado los materiales estudiados en este trabajo.*Valores tomados de [2].

3.2. Fabricación del SA-Tyrannohex.

En la Figura 3.1 se muestra la secuencia de pasos seguidos en la fabricación del compuesto SA-Tyrannohex [1]. A continuación se describen brevemente cada uno de estos pasos.

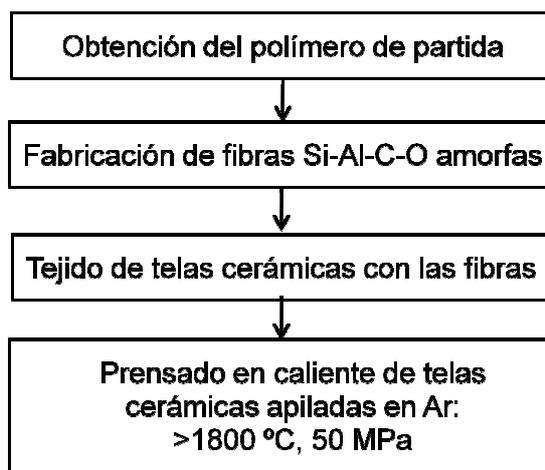


Figura 3.1 Representación esquemática de los principales pasos seguidos en el procesado del material SA-Tyrannohex.

3.2.1. Obtención del precursor polimérico [2, 3] .

Un polímero orgánico basado en Si se prepara a partir de la reacción de policarbosilano con acetilacetato de aluminio (III). Esta reacción tiene lugar a 300 °C en una atmósfera de N₂ y consiste en la reacción de condensación de los enlaces Si-H presentes en el policarbosilano y los ligandos del acetilacetato de aluminio (III) acompañada de la evolución de acetilacetona [4], produciéndose el incremento del peso molecular por la reacción de entrecruzamiento que da lugar a la formación de los enlaces Si-Al-Si.

3.2.2. Síntesis de la fibra Si-Al-C-O amorfa [2, 3].

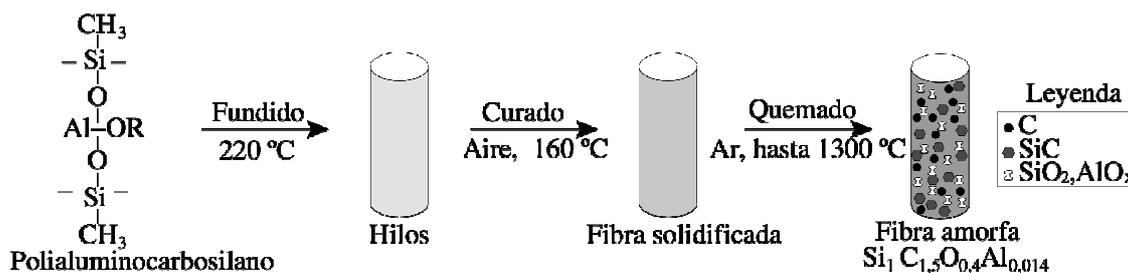


Figura 3.2 Representación esquemática de la fabricación de la fibra Si-Al-C-O amorfa a partir del polímero de partida [2, 3].

El poli-aluminocarbosilano es hilado mediante fundido a 220 °C y la fibra resultante se cura en aire a 160 °C. Esta fibra solidificada se quema de forma continua en gas inerte, Ar, hasta 1300 °C hasta obtener la fibra amorfa Si₁C_{1,5}O_{0,4}Al_{0,014}. Esta fibra contiene un exceso de C y O no estequiométricos, que constituyen aproximadamente el 12% de su peso. La secuencia de estos pasos se recoge en la Figura 3.2.

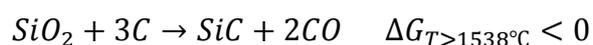
3.2.3. Preparación de las telas cerámicas.

A partir de las fibras Si-Al-C-O amorfas se tejen telas cerámicas. Hay distintos tipos de tejido. El empleado en los materiales objeto de estudio en este trabajo es el llamado 8HS (8-harness satin) . Estas telas se cortan y se apilan dentro de los moldes necesarios para obtener el material monolito final tras su prensado en caliente.

3.2.4. Prensado en caliente de las telas cerámicas. [1, 3, 5].

Durante el prensado en caliente de las telas cerámicas tienen lugar dos procesos simultáneamente: una transición estructural de la fibra amorfa Si-Al-C-O a la fibra sinterizada SA, y un cambio en la morfología de estas fibras, pasando de una forma cilíndrica a una forma de prisma hexagonal, como se puede ver en la Figura 3.3.

La transición de la fibra intermedia $\text{Si}_1\text{C}_{1,5}\text{O}_{0,4}\text{Al}_{0,014}$ a la fibra sinterizada final, la fibra SA, consiste en un proceso de descomposición a temperaturas entre 1500 °C y 1700 °C en el que tiene lugar la liberación de CO gas mediante la reacción:



seguido de un proceso de sinterización a temperaturas por encima de 1800 °C. En este proceso el Al juega un papel importante actuando como ayuda a la sinterización. Es importante que la cantidad de este elemento se mantenga por debajo del 1% en peso para obtener una estructura densificada y una fibra resistente [1]. Cabe destacar que este Al forma parte del polímero de partida, con lo que no es necesario añadirlo durante el procesado. Además, esta fibra muestra mayor resistencia a la oxidación en ambientes alcalinos que otras fibras de SiC que usan B como ayuda de sinterización [1]. Finalmente la fibra SA tiene una composición casi estequiométrica de SiC.

La presión, $\sim 50 \text{ MPa}$, aplicada durante el proceso de sinterización origina la difusión de materia que causa el cambio en la sección transversal de las fibras de una forma circular a una forma hexagonal. El exceso de C proveniente del polímero de partida que queda sin reaccionar, se difunde hacia la superficie externa de las fibras. De este modo y sin necesidad de un paso de procesado adicional, aparece una fina capa de C en la interfase entre las fibras de SiC.

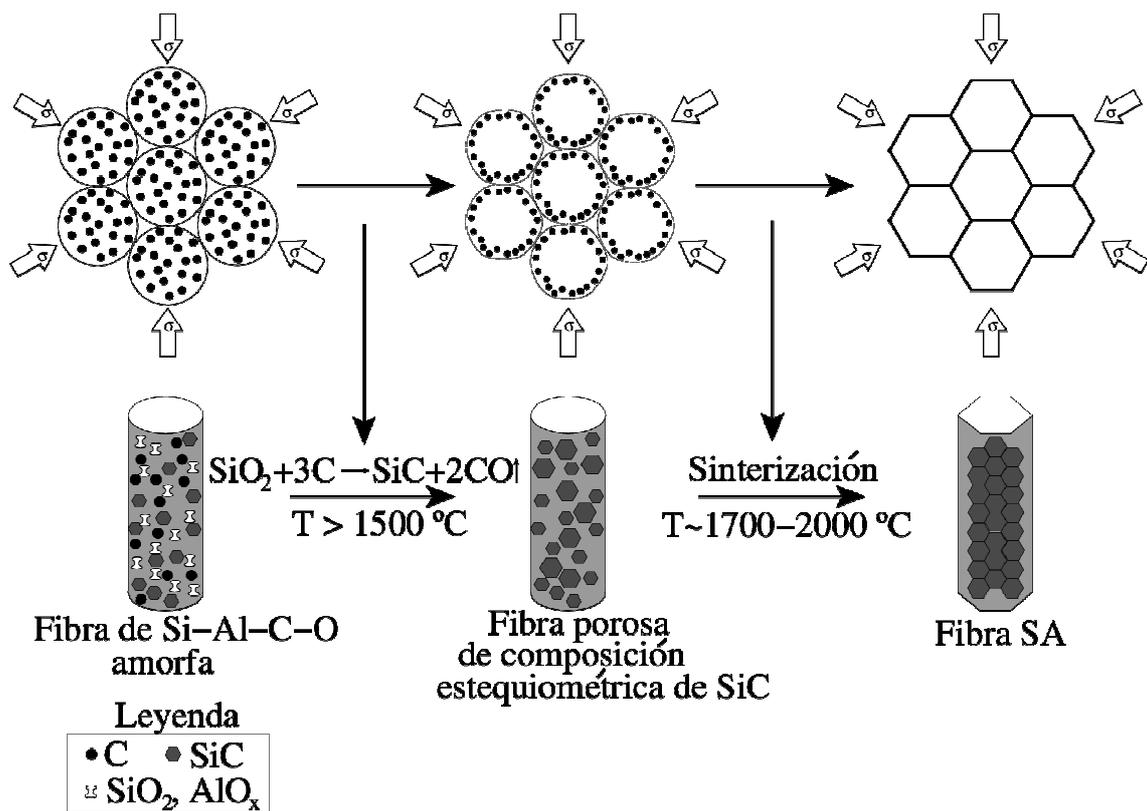


Figura 3.3 Transición estructural de la fibra amorfa Si-Al-C-O a la fibra sinterizada SA mientras se produce la deformación de las fibras que da lugar a una estructura compacta. Los puntos de color negro representan el C en exceso moviéndose hacia la interfase entre las fibras. Figura adaptada de [1].

3.3. Fabricación del Tyrannohex.

En la Figura 3.4 se presentan los principales pasos seguidos en el procesado del compuesto Tyrannohex [6]. A continuación se hace una descripción breve de estos pasos.

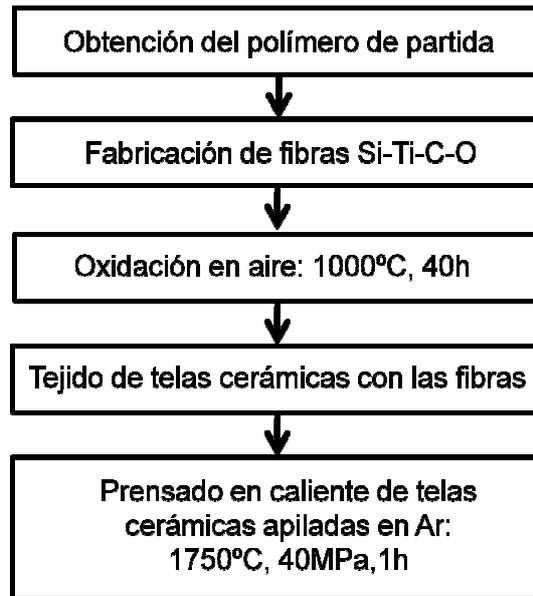


Figura 3.4 Representación esquemática de los principales pasos seguidos en el procesado del material Tyrannohex.

3.3.1. Obtención del precursor polimérico.

Las fibras continuas Si-Ti-C-O se sintetizan a partir de un precursor polimérico, el polititanocarbosilano. [7, 8]. La síntesis de este polímero se realiza mezclando 100 kg de polidimetilsilano con 3 kg de poliborodipentilsiloxano y 10 kg de tetraisopropóxido de Ti. Esta mezcla se calienta a 340 °C en una atmósfera inerte de N₂ durante 12 h y se obtiene el polititanocarbosilano (PTC). Este polímero aumenta su peso molecular tras someterse a un proceso de concentración a 320 °C bajo un flujo de N₂ durante 2 h.

3.3.2. Obtención de la fibra Si-Ti-C-O.[9]

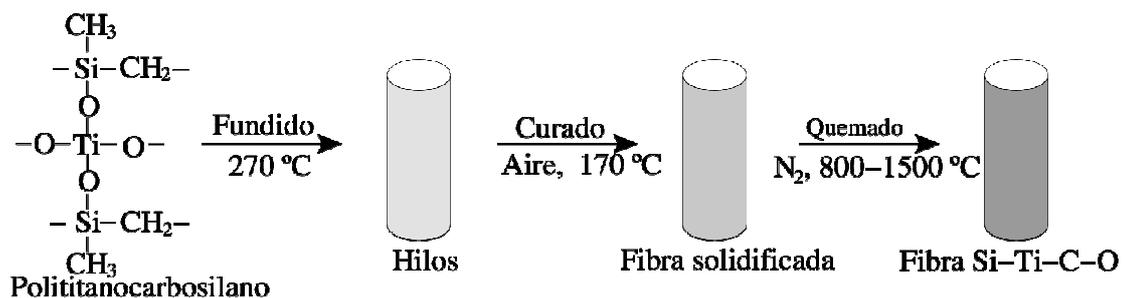


Figura 3.5 Representación esquemática de la fabricación de la fibra Si-Ti-C-O a partir del polímero de partida.

El polímero anterior es hilado mediante fundido a ≈ 270 °C y la fibra resultante se cura en aire a 170 °C. Esta fibra solidificada se quema de forma continua en gas inerte, N₂, en el rango de temperatura de 800 a 1500 °C hasta obtener la fibra continua Si-Ti-C-O. La secuencia de estos pasos se representa esquemáticamente en la Figura 3.5.

3.3.3. Preparación de las telas cerámicas.[10]

Las fibras Si-Ti-C-O se oxidan en aire a 1000-1100 °C durante 40 h originándose sobre ellas una capa de SiO₂ de espesor ~ 400 – 600 nm que dará lugar a la matriz entre las fibras de SiC en el compuesto. Posteriormente se tejen telas cerámicas (8-HS). Dichas telas preoxidadas se cortan y apilan dentro del molde necesario para, sometiéndolas a prensado en caliente, obtener el monolito final.

3.3.4. Prensado en caliente de las telas cerámicas.

El prensado en caliente se realiza en atmósfera inerte de Ar a 1750 °C durante 1 h bajo una presión de 40-50-70 MPa [6, 10]. La máquina que se usa para el prensado en caliente es Fujidempa Co. Ltd, type EVHP-R-50. Durante este prensado en caliente, una fina capa de C se forma entre la superficie de las fibras y la capa de SiO₂ producto de su preoxidación. Se cree que este C proviene del exceso de este elemento contenido en las fibras. [9]

3.4. Referencias.

1. Ishikawa, T., *Advances in inorganic fibers*. Polymeric and Inorganic Fibers, 2005. **178**: p. 109-144.
2. Ishikawa, T., et al., *High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200 degrees C*. Nature, 1998. **391**(6669): p. 773-775.
3. Ishikawa, T., et al., *A tough, thermally conductive silicon carbide composite with high strength up to 1600 degrees C in air*. Science, 1998. **282**(5392): p. 1295-1297.
4. Yamamura, T., Ishikawa, T. and Shibuya, M., *Cross-linked polymer and its production process*. 1992: Japan. p. Patent No. 1699835
5. Ishikawa, T., *Crack-resistant fiber-bonded ceramic*. Advanced Engineering Materials, 1999. **1**(1): p. 59-61.
6. Matsunaga, T., et al., *Thermomechanical Performance of Si-Ti-C-O and Sintered SiC Fiber-Bonded Ceramics at High Temperatures*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(2): p. 273-281.
7. Yamamura, T., et al., *Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor*. Journal of Materials Science, 1988. **23**(7): p. 2589-2594.
8. Ishikawa, T., T. Yamamura, and K. Okamura, *Production mechanism of polytitanocarbosilane and its conversion of the polymer into inorganic materials*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(24): p. 6627-6634.

9. Kajii, S., et al., *A new type of fiber-bonded-ceramic material synthesized from pre-oxidized Si-Ti-C-O fiber*. *Advanced Performance Materials*, 1994. **1**(2): p. 145-155.
10. Ishikawa, T., et al., *Structure and properties of Si-Ti-C-O fibre-bonded ceramic material*. *Journal of Materials Science*, 1995. **30**(24): p. 6218-6222.

Capítulo 4. Caracterización microestructural y resistencia a la degradación a alta temperatura.

Capítulo 4. Caracterización microestructural y resistencia a la degradación a alta temperatura.....	28
4.1. Introducción.	28
4.2. Materiales y métodos experimentales.	29
4.2.1. Materiales.	29
4.2.2. Técnicas experimentales de caracterización y preparación de muestras.....	29
4.2.3. Procedimiento de evaluación de la estabilidad térmica de la microestructura.....	33
4.3. Resultados experimentales y discusión.	33
4.3.1. Microestructura del SA-Tyrannohex.	33
4.3.1.1. Descripción de la microestructura.	33
4.3.1.2. Estabilidad térmica de la microestructura.....	38
4.3.2. Microestructura del Tyrannohex.....	40
4.4. Resumen de las características microestructurales.	44
4.5. Referencias.	45

4.1. Introducción.

Una caracterización microestructural exhaustiva de los compuestos cerámicos estudiados en este trabajo es de gran importancia puesto que, por un lado, las características microestructurales están íntimamente relacionadas con las condiciones de fabricación y, por otro, definen las propiedades macroscópicas de los materiales. Así pues, en este capítulo se realiza una caracterización microestructural de los dos materiales compuestos que se van a estudiar, tratando de relacionar esta microestructura con las características de su proceso de fabricación. Siguiendo el paradigma clásico “procesado-microestructura-propiedades” de la Ciencia de Materiales, a lo largo de la memoria se prestará especial atención al efecto que la estructura interna de los materiales tiene en las propiedades macroscópicas finales, con objeto de elaborar modelos predictivos. Conocido el impacto de la microestructura en las propiedades, será posible proponer modificaciones a la ruta de procesado para obtener microestructuras que optimicen las propiedades deseadas.

Este capítulo incluye en primer lugar una descripción de las técnicas y procesos experimentales empleados en la caracterización microestructural. A continuación se analizan los resultados experimentales de dicha caracterización, obteniendo parámetros microestructurales como el diámetro equivalente promedio de las fibras o el espesor de las interfases. Hecha esta primera caracterización microestructural en la que se ha encontrado un gradiente de concentración en el interior de las fibras SA, se plantea la idea de que someter al material a alta temperatura activaría procesos de difusión de materia. Se ha realizado un estudio de la estabilidad térmica de la microestructura del SA-Tyrannohex a alta temperatura en vacío, hasta temperaturas de 2000°C, y los resultados encontrados se analizan en esta sección.

4.2. Materiales y métodos experimentales.

4.2.1. Materiales.

Los materiales cerámicos estudiados en esta tesis han sido proporcionados por Industrias Ube Ltd. (Yamaguchi, Japón) en forma de lingotes comerciales de SA-TyrannohexTM y TyrannohexTM de diferentes dimensiones. En el Capítulo 3 de esta memoria se ha descrito en detalle el proceso de fabricación empleado. Estos lingotes se han cortado con una cortadora de baja velocidad (*ISOMET Low speed saw*, Buehler, EEUU) con cuchilla de diamante en paralelepípedos de las dimensiones necesarias para cada uno de los estudios llevados a cabo.

4.2.2. Técnicas experimentales de caracterización y preparación de muestras.

Los equipos empleados en la caracterización de estos materiales, salvo el picnómetro de Helio que pertenece al grupo de investigación GMBM, pertenecen al Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Toda la información detallada sobre estos equipos puede encontrarse en su página web¹. A continuación se da una breve descripción de los mismos y de los procesos experimentales seguidos en la caracterización microestructural y preparación de muestras en cada uno de los casos.

¹<http://investigacion.us.es/scisi/sgi>

-Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés):

Para la observación de las muestras de esta tesis se han empleado un microscopio electrónico de barrido convencional *Jeol 6460-LV*, y otro microscopio de alta resolución *Hitachi S-5200*, equipados con un sistema de microanálisis EDAX de espectroscopía de energía de rayos X dispersados (EDS). Las micrografías obtenidas con el detector de electrones secundarios (SEI por sus siglas en inglés) nos dan información sobre la morfología de la superficie observada, dependiendo el contraste de la imagen de la inclinación de la superficie sobre la que inciden los electrones. Las imágenes obtenidas con el detector de electrones retrodispersados (BEC), debido a la variación de la sección eficaz de retrodispersión de electrones con el número atómico de los átomos que constituyen el material, nos da un contraste composicional [1]. Además, los espectros energéticos de rayos X dispersados (EDS) permiten obtener una información cuantitativa complementaria sobre la composición química del material con resolución espacial.

La preparación de las muestras para observación con microscopía electrónica de barrido se ha basado en técnicas metalográficas convencionales. Esto es, pulido mecánico con papel abrasivo de SiC y posteriormente con pasta de diamante de 9, 6, 3 y 1 μm . Al tratarse de muestras conductoras no ha sido necesario depositar sobre ellas ningún recubrimiento para su observación.

El análisis de las imágenes SEM se ha llevado a cabo con el software ImageJ. Para estimar el valor del diámetro de las fibras, sobre una imagen en la que aparecen las secciones transversales de 100 fibras, se han calculado los siguientes parámetros²:

- Diámetro plano equivalente (D planar): Es el diámetro de un círculo con igual área que el área medida de la sección de la fibra, esto es, $D_{planar} = \sqrt{4 * Area/\pi}$

-Relación de aspecto (AR por sus siglas en inglés): Es el cociente entre el eje mayor y el menor de la elipse que mejor se ajusta a la forma de la sección de las fibras. Este parámetro nos dará una idea de la circularidad de la sección estudiada, siendo su forma más próxima a la circular cuanto más cercano a 1 sea el valor de este parámetro.

-Diámetro Feret (FD): Es la máxima distancia que hay entre dos puntos cualesquiera del borde de la sección de la fibra. También se calcula la mínima distancia entre dos puntos cualesquiera del borde, esto es FD_min. Ángulo Feret es el ángulo que forma con la

² <http://imagej.nih.gov/ij/docs/guide>.

horizontal de la imagen la línea de mayor longitud entre dos puntos del borde. Este parámetro nos da idea de si existe alguna orientación preferente.

-Microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés):

En este trabajo se han usado dos microscopios electrónicos de transmisión, un *Hitachi H-800* y un *Philips CM-200* equipado con una unidad de microanálisis EDS.

La preparación de muestras en este caso consistió en cortar secciones de los materiales de aproximadamente 1 mm de espesor, que posteriormente se adelgazaron a unas 100 μm puliendo mecánicamente con papel abrasivo de granos de SiC. Seguidamente un adelgazamiento mecánico en un *GATAN DIMPLE* reduce a unas decenas de μm su espesor. Finalmente un adelgazamiento iónico con el *GATAN Duo Ion Mill* y/o *GATAN PIPS* hace que iones Ar^+ arranquen material en nuestra muestra adelgazada permitiendo obtener una zona de la muestra transparente al haz de electrones.

Esta técnica convencional no nos permitió obtener imágenes TEM para el caso del Tyrannohex. La interfase entre las fibras se adelgazaba muy fácilmente, llegando a desaparecer antes de que las fibras fuesen transparentes a los electrones. Para preparar lamelas de este material se ha recurrido a un microscopio electrónico *Dual Beam* (de *Carl Zeiss*, modelo *AURIGA*) que dispone de un cañón FIB .

- Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés):

Mediante un difractómetro de polvo *D8 Advance A25*, de *Bruker*, se ha determinado la cristalinidad de las muestras. Las medidas que se llevaron a cabo usando radiación $\text{K}\alpha$ del Cu de longitud de onda $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ y filtro de Ni, en una configuración de Bragg-Brentano, en un tubo de 40 kV de tensión y 30 mA de intensidad. El barrido angular se ha realizado a un paso de ángulo de $0,03^\circ$ a un tiempo por paso de 0,1 s.

Las muestras irradiadas no requieren preparación alguna salvo cortarlas con las dimensiones adecuadas al portamuestras del equipo.

La identificación de las fases cristalinas presentes en cada material, así como la cuantificación de las mismas, se realizó con el software *Diffra. EVA 1.4* (*Bruker*). La base de datos con la que se han comparado los difractogramas problema es la PDF2. La estructura cristalina de la fase $\beta\text{-SiC}$, en la que se ha encontrado que cristalizan los granos en las fibras de los compuestos estudiados, está representada en la Figura 4.1.

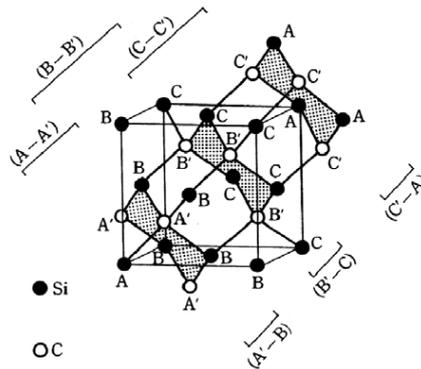


Figura 4.1 Estructura cristalina del β -SiC. El parámetro reticular a temperatura ambiente es $a = 0,4358 \text{ nm}$. [2]

-Picnometría de Helio:

La densidad de los compuestos se ha medido con un equipo *Ultrapyc 1200e*, de *Quantachrome Instruments*. El radio atómico del He es tan pequeño que este gas penetra en la porosidad abierta de las muestras permitiendo determinar el volumen de las mismas con una precisión elevada. Dividiendo la masa de las muestras medida con una balanza por el valor de este volumen tenemos la densidad.

Paralelepípedos de unos pocos mm de lado se introducen en el portamuestras del picnómetro, rellenando al menos un 75 % del volumen del mismo, con objeto de minimizar errores en las medidas. El software del equipo permite realizar medidas sucesivas de la misma muestra para conseguir una purga completa del sistema. Esta repetición se lleva a cabo hasta obtener una desviación estándar igual o inferior a 0.005 g/cm^3 .

Para estimar la fracción de porosidad abierta de los materiales se ha usado la expresión [3]:

$$(1) \quad p = 100 * \frac{\rho_{pyc} - \rho_{dim}}{\rho_{pyc}}$$

donde ρ_{pyc} es la densidad medida por el picnómetro y ρ_{dim} es el cociente entre la masa de una muestra del material medida con una balanza y su volumen medido con un calibre. La densidad dimensional o geométrica se ha calculado como la media de los valores obtenidos para siete muestras y se ha tomado la desviación estándar de estas medidas como su error.

4.2.3. Procedimiento de evaluación de la estabilidad térmica de la microestructura.

Para evaluar la estabilidad térmica de la microestructura del SA-Tyrannohex se han cortado paralelepípedos de dimensiones $(5 \times 5 \times 5)$ mm³ y estas muestras se han sometido a tratamientos térmicos en vacío de rotatoria, a temperaturas entre 1400 y 2000 °C, durante periodos de tiempo entre 5 y 30 h, en un horno *Nabertherm VHT08/22 GR* con cámara de grafito. Tras los tratamientos, se ha estudiado el impacto de los mismos en la microestructura del cerámico mediante difracción de rayos X y observación con microscopía electrónica de barrido de la superficie externa de las muestras.

4.3. Resultados experimentales y discusión.

4.3.1. Microestructura del SA-Tyrannohex.

4.3.1.1. Descripción de la microestructura.

La Figura 4.2 muestra dos secciones transversales del material SA-Tyrannohex recibido. Las micrografías (a) y (b) corresponden a una sección que contiene a la dirección de prensado del material, mientras que las (c) y (d) representan una sección perpendicular a ésta. En las imágenes de baja magnificación (a) y (c), para ambas secciones, se observan claramente las fibras en dos direcciones perpendiculares. Con mayor magnificación (b) se observa que estas fibras presentan una sección transversal poligonal resultado del proceso de fabricación. El contraste observado en el núcleo de las fibras es indicativo de la existencia de un gradiente de concentración en ellas. Resultados de EDS muestran que las fibras son ricas en carbono en esa zona más oscura en la imagen. Este gradiente de concentración podría aparecer durante el proceso de sinterización de las fibras como consecuencia de las diferencias en la difusividad de las especies involucradas, C y SiC.

Los parámetros incluidos en la Tabla 4.1 nos dan idea del valor del diámetro de las fibras. Como se explicó anteriormente, estos parámetros se han hallado sobre micrografías SEM estudiando las secciones transversales de ≈ 100 fibras. De ser circulares, las secciones de las fibras tendrían un diámetro de 5 - 7 μm . Los diámetros Feret y la relación de aspecto nos indican que la sección poligonal de las fibras es aproximadamente el doble de larga que de ancha. Teniendo en cuenta que en las imágenes analizadas la horizontal coincide con la dirección de prensado del material,

como por ejemplo en la Figura 4.2 (b), el ángulo Feret cercano a 90 ° indica que las secciones transversales de las fibras se alargan en la dirección perpendicular a la de prensado, lo que se explica fácilmente por ser ésta la dirección preferente para la difusión de materia como consecuencia de la presión aplicada. Por otro lado, la desviación estándar de este parámetro es muy elevada, lo que refleja que este comportamiento no es extendido a todas las fibras.

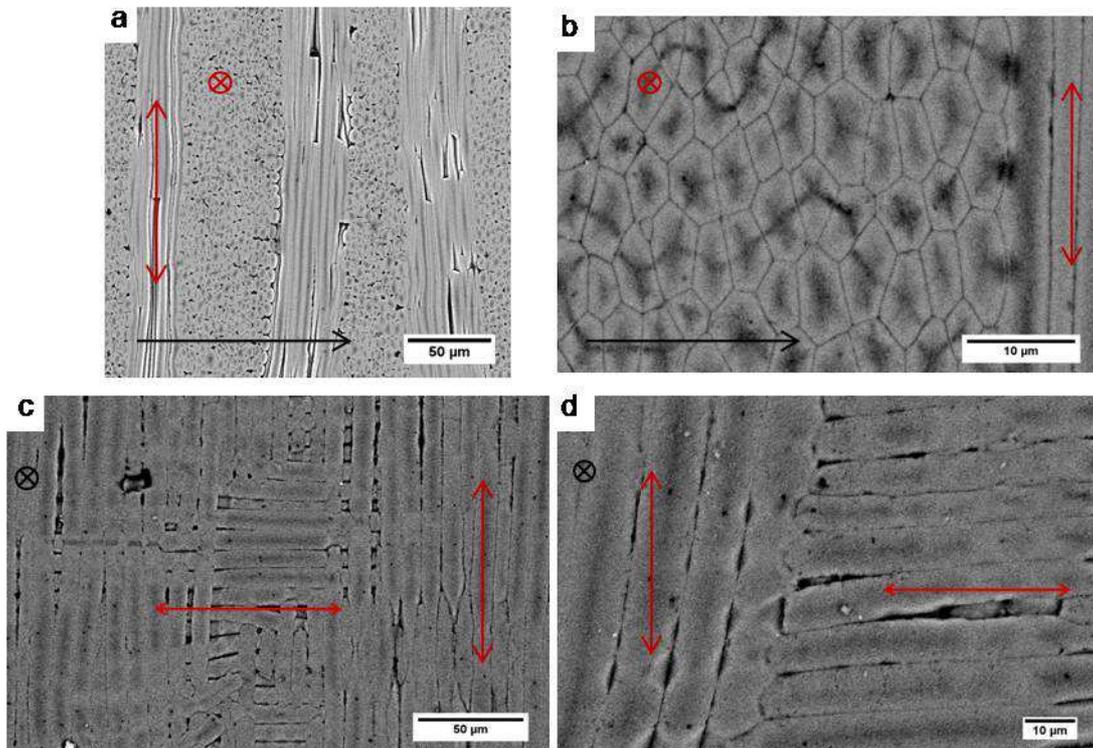


Figura 4.2 Micrografías obtenidas mediante SEM ((a) SEI, (b-d) BEC) de dos secciones transversales del material SA-Tyrannohex recibido. a) y c) Imágenes de baja magnificación en las que se observan las fibras que constituyen el material en dos direcciones perpendiculares. b) y d) Imágenes de alta magnificación en las que se aprecia un gradiente de concentración en el interior de las fibras. Las flechas y aspas en color negro representan la dirección de prensado del material mientras que las de color rojo señalan la dirección de las fibras.

Aunque se observan pequeños poros o zonas vacías en algunos de los puntos triples en alguna de las imágenes SEM, con este proceso de fabricación se consigue un material compuesto de fibras de SiC altamente densificado. La densidad del material se ha medido con un picnómetro de He y se ha obtenido el valor de ρ_{pyc} (SA-Tyrannohex) = $(3.0687 \pm 0,0009)$ g/cm³. La diferencia entre este valor y el valor teórico de la densidad del β -SiC, $\rho(\beta\text{-SiC}) = 3,21$ g/cm³[2], se debe más a la presencia de la interfase de C

entre las fibras que a la existencia de poros en el material. La porosidad abierta se ha estimado a partir de los valores medidos con picnometría y de densidad dimensional o geométrica, ρ_{dim} (SA-Tyrannohex) = $(3,105 \pm 0,013) \text{ g/cm}^3$, usando la ecuación (1) y se ha obtenido un valor del $\approx 1\%$. De acuerdo con la regla de las fases, teniendo en cuenta que Biscoe et al. [4] calcularon una densidad para el grafito de $\rho(\text{C}) = 2,262 \text{ g/cm}^3$ a partir de los valores de rayos X, el 87,5% del volumen estaría constituido por fibras de SiC, con lo que el 11,5 % restante sería la interfase de C.

Material	D planar (μm)	AR	FD (μm)	FD_min (μm)	Ángulo Feret ($^\circ$)
SA-Tyrannohex	6 ± 1	$2,0 \pm 0,3$	$9,5 \pm 1,7$	$4,8 \pm 0,8$	79 ± 80
Tyrannohex	$7,8 \pm 1,2$	$1,09 \pm 0,06$	$8,5 \pm 1,2$	$7,6 \pm 1,2$	93 ± 50

Tabla 4.1 Valores de los parámetros microestructurales que caracterizan el diámetro de las fibras para los dos materiales estudiados. De izquierda a derecha, diámetro plano equivalente, relación de aspecto, diámetro Feret máximo y mínimo y ángulo Feret. Los valores representan el valor medio calculado sobre los 100 valores medidos y el error la desviación estándar.

La Figura 4.3 muestra puntos triples e interfases entre las fibras del material. En la interfase se observan granos cristalinos de SiC con diferentes orientaciones. En el núcleo de las fibras se encuentran aglomeraciones de C. La microscopía de alta resolución confirma la escasa presencia de poros en el compuesto.

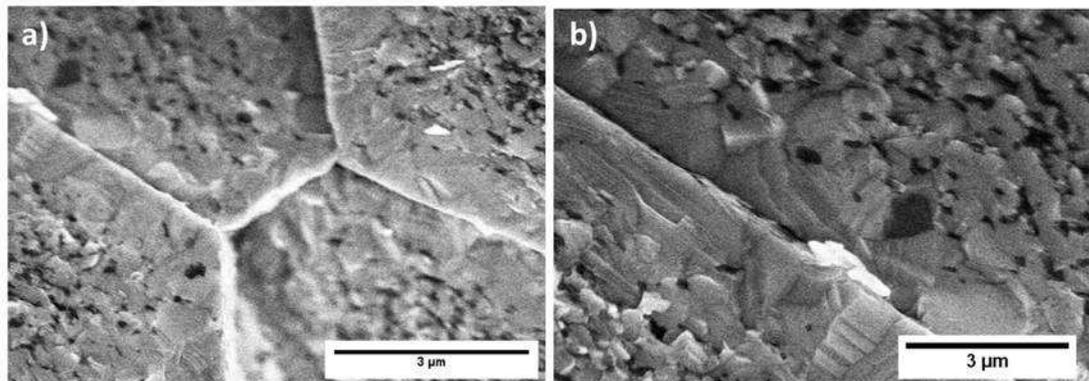


Figura 4.3 Micrográficas SEM (BEC) de alta resolución que muestran puntos triples (a) y una interfase (b) entre las fibras del SA-Tyrannohex. Se observan granos de SiC en las interfases y granos de C en el núcleo de las fibras (color oscuro).

La microestructura de las fibras Tyranno-SA que componen el material se ha caracterizado mediante observación con TEM. Dicha microestructura, como se muestra en la Figura 4.4, consiste en granos cristalinos de SiC con diámetros de $\sim 200 - 500 \text{ nm}$, siendo el tamaño de los granos de SiC en el núcleo de las fibras menor, debido

probablemente a que la presencia de C libre en esa zona influye en el proceso de crecimiento de grano. Queda por determinar cómo afecta el tamaño de estos granos a las propiedades mecánicas del material macroscópico. Las líneas de diferente contraste observadas en el interior de algunos de los granos se deben a los defectos de apilamiento típicos del SiC. En la Figura 4.4 (c) se puede ver la capa de C entre fibras que tiene un espesor de 30 - 40 nm. Algunos autores han encontrado, mediante observación con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, que se trata de C turbostrático con los planos grafiticos orientados paralelamente a la superficie de las fibras [5]. La estructura del C turbostrático consiste básicamente en planos grafiticos no ordenados, esto es, desplazados o rotados respecto de sus planos vecinos [6]. Analizando el interior de una fibra Tyranno-SA en la Figura 4.5 se observa algo de C pirolítico libre en algunos de los puntos triples entre granos de SiC, principalmente en el núcleo de la fibra. Aun así, la cristalinidad del material es alta como puede verse en estas micrografías.

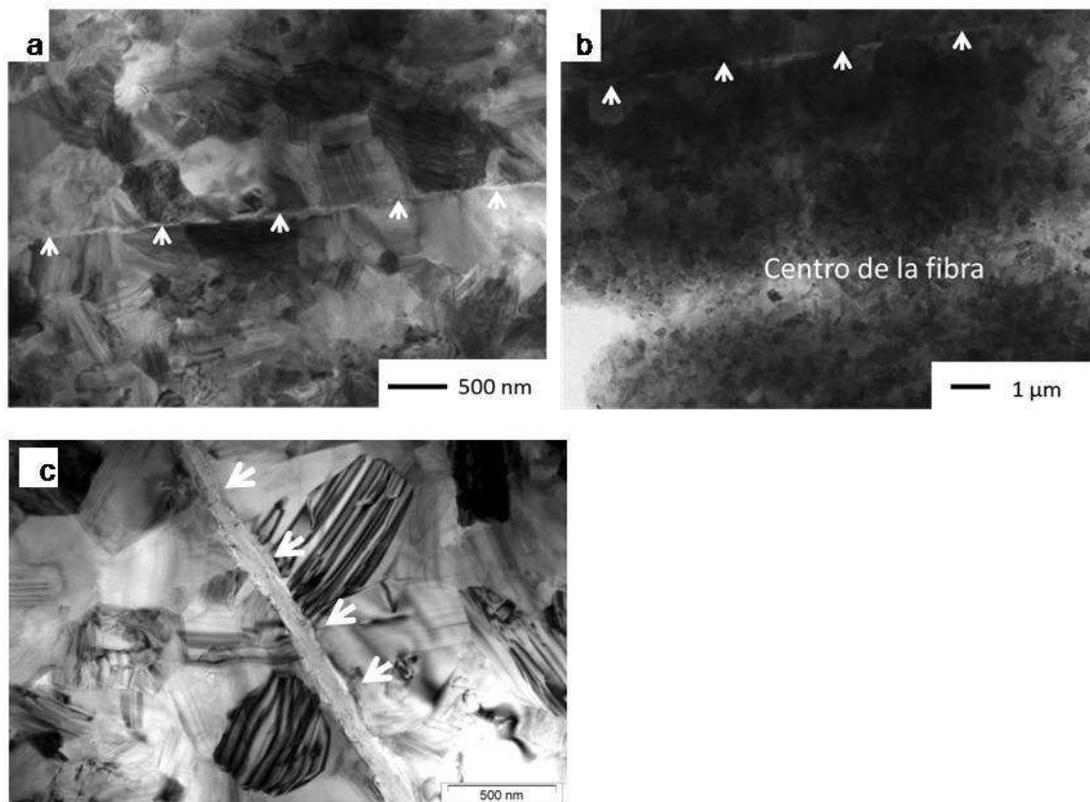


Figura 4.4 Imágenes TEM que muestran la interfase entre dos fibras Tyranno-SA. Las flechas señalan dicha interfase. Se observa que el tamaño de los granos de SiC es menor en el núcleo de las fibras.

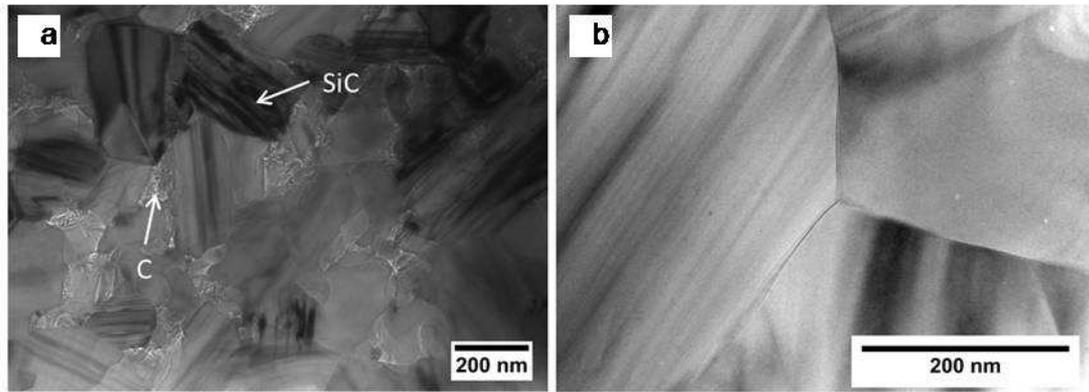


Figura 4.5 Imágenes TEM del interior de una fibra Tyranno-SA: a) Se observan los granos de SiC y pequeñas cantidades de C entre ellos. b) Punto triple entre tres granos de SiC.

La Figura 4.6. recoge los diagramas de difracción de rayos X de dos secciones transversales del SA-Tyrannohex, las mismas secciones recogidas en la Figura 4.2 a) (in plane) y c) (out of plane). Se confirma que el material es altamente cristalino, como queda patente por la anchura de los picos de difracción. La fase cristalina de los granos de SiC se corresponde con β -SiC. Se observa un pico de α -grafito de poca intensidad y cierta anchura. La presencia de este pico puede deberse al C turbostrático que hay entre las fibras y en el núcleo de las mismas. Que la intensidad de este pico sea mayor para una de las orientaciones se debe a mayor presencia de interfases entre fibras en esa superficie. La diferencia en la intensidad relativa de los picos para ambas orientaciones podría indicar la existencia de cierta textura cristalográfica.

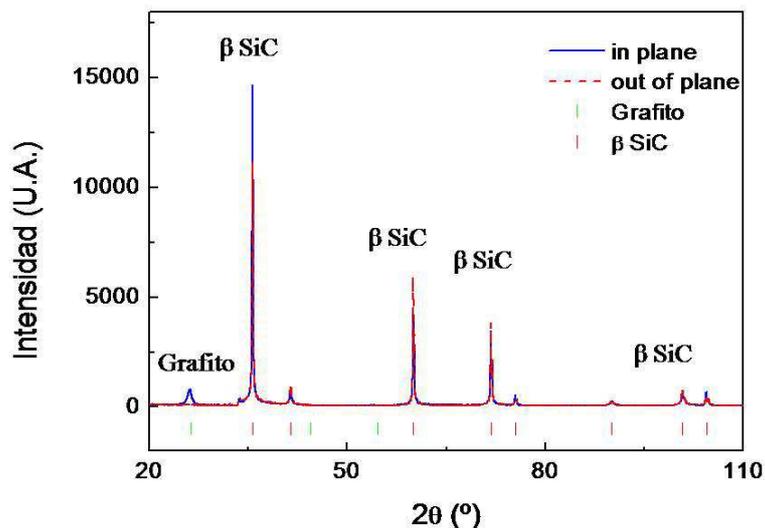


Figura 4.6 Diagramas de difracción de rayos X de dos secciones del SA-Tyrannohex, paralela (in plane) y perpendicular (out of plane) a la dirección de prensado. La diferencia en la intensidad relativa de los picos de difracción para ambas orientaciones podría indicar la existencia de cierta textura cristalográfica.

4.3.1.2. Estabilidad térmica de la microestructura.

La estabilidad térmica de la microestructura del material se ha estudiado después de exponerlo en vacío de rotatoria a temperaturas entre 1400 y 2000 °C durante periodos de tiempo entre 5 y 30 h. La Figura 4.7 muestra los diagramas de difracción del SA-Tyrannohex recibido y tras ser expuesto durante 5 horas a las distintas temperaturas (arriba) y a una misma temperatura, 2000 °C, durante diferentes tiempos (abajo). Se representan por separado a izquierda y derecha en la imagen el análisis de una cara perpendicular a la dirección de prensado (out of plane) y otra paralela a ella (in plane). Para poder establecer una comparación, se han normalizado los diagramas de modo que en todos ellos sean iguales las alturas del pico principal del β -SiC.

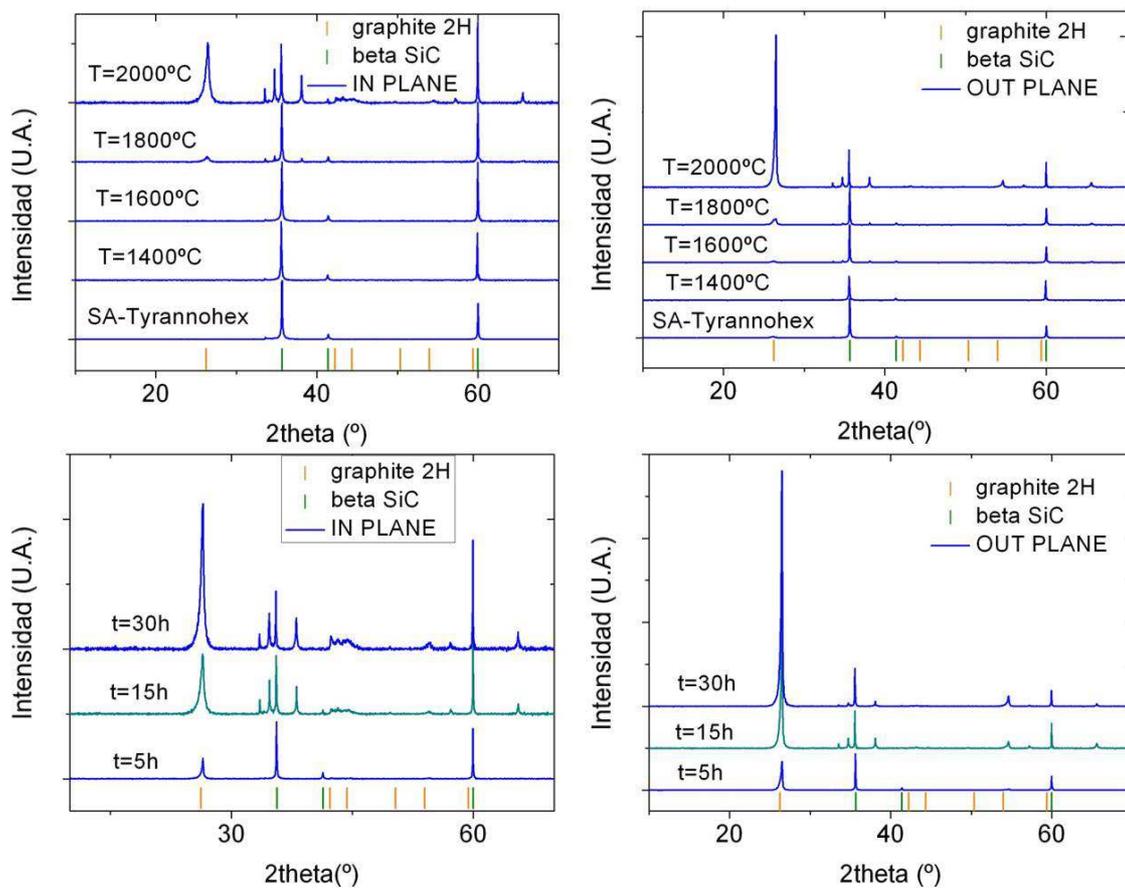


Figura 4.7 Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de SA-Tyrannohex después de tratamientos térmicos de 5 h a diferentes temperaturas (arriba) y a 2000°C durante diferentes tiempos (abajo). Se han estudiado las dos orientaciones de las fibras, paralela y perpendicular a la dirección de prensado del material (izquierda y derecha). Con el aumento en la temperatura y en el tiempo del tratamiento se hace más notable la presencia de grafito en los diagramas.

Los picos de grafito que aparecen en el diagrama del material tratado térmicamente a partir de 1800 °C muestran un cambio en la microestructura a causa de dicho tratamiento. La intensidad relativa del pico principal del grafito respecto al resto de picos aumenta con la temperatura del tratamiento y para los tratamientos a 2000 °C aumenta con el tiempo de tratamiento. Los rayos X revelan además la aparición de algunos picos de otras politipos cristalinas de SiC, principalmente α -SiC. Las transformaciones de politipos en el SiC han sido ampliamente estudiadas [7].

Los resultados de la caracterización microestructural hecha con microscopía electrónica de barrido de la superficie externa de las muestras tratadas térmicamente se recogen en la Figura 4.8. En estas micrografías puede verse una capa de composición uniforme, principalmente C según confirma un análisis de EDS, sobre la superficie de las muestras tratadas térmicamente. Esto junto con los resultados de XRD nos lleva a pensar que esta capa es de grafito. No se han observado otros cambios en la microestructura del material debido al tratamiento térmico. En las imágenes SEM de las muestras tratadas a 2000 °C durante 30 h, Figura 4.8 c) y d) se observa cierto deterioro de la capa de C entre las fibras, probablemente debido a cierta oxidación o a que parte de ese C forma parte de la capa superficial que se ha formado.

La formación de esta capa superficial de grafito puede deberse a que la alta temperatura aplicada en el tratamiento térmico activa la difusión del C libre en el núcleo de las fibras hacia el exterior del material. La descomposición del SiC a grafito a alta temperatura es otra posibilidad [8]. Pensamos que esta capa puede actuar como lubricante natural mejorando la respuesta tribológica del material a alta temperatura.

Ishikawa et al. [9] estudian la estabilidad de las fibras Tyranno-SA en gas inerte hasta temperaturas de 2200 °C. Observan que las fibras experimentan una ligera disminución de peso, $\approx 1,8$ %, a la más alta temperatura, que atribuyen al desprendimiento de CO gaseoso a temperaturas por encima de los 1500 °C o a la vaporización de SiO por encima de 1300 °C. Este O presente en la fibra es un resto del polímero de partida y se piensa que se encuentra unido al Si como SiO o SiO₂. Atribuyen la alta estabilidad térmica de las fibras a su alta densidad y a su composición casi estequiométrica de SiC. Matsunaga et al. [10] observan un crecimiento de granos de SiC, especialmente en el núcleo de las fibras, a partir de 1300 °C en aire. Atribuyen dicha formación de SiC a la reacción del SiO con el C residual del corazón de la fibra. Sería necesario un estudio

profundo con microscopía electrónica de transmisión para determinar si esto está ocurriendo en nuestros tratamientos.

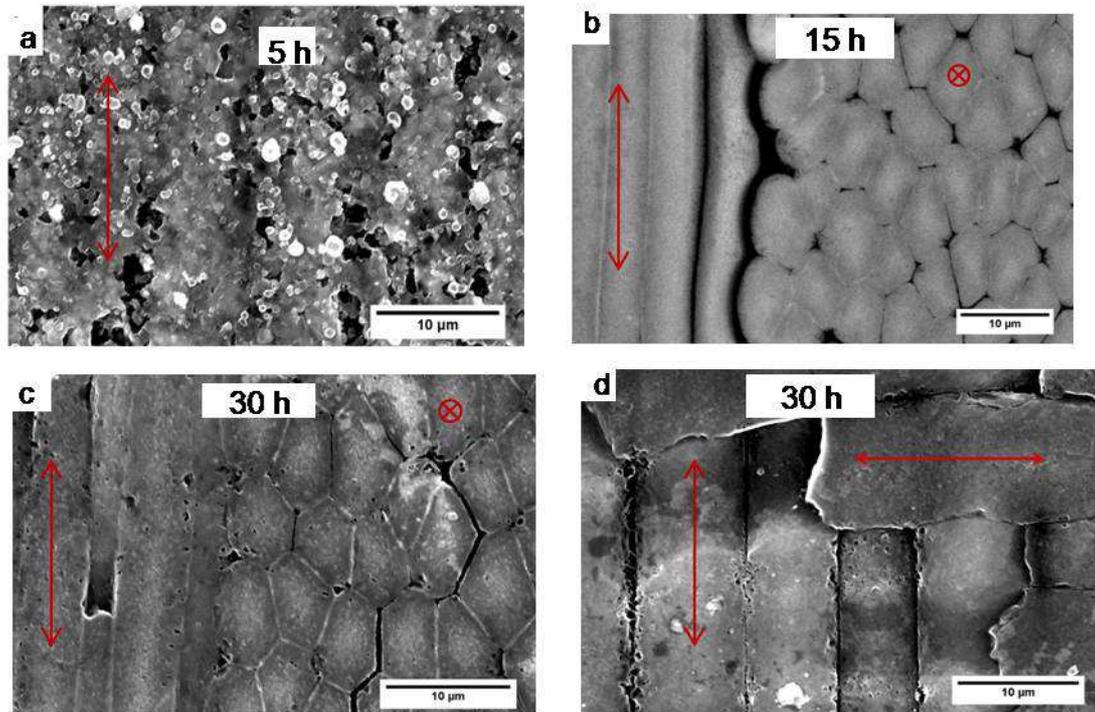


Figura 4.8 Micrografías SEM de la superficie externa de muestras del material SA-Tyrannohex tras exposición a 2000°C durante diferentes periodos de tiempo. a) Imagen de electrones secundarios de una sección de la superficie en la que se aprecian 5 fibras y una capa sobre ellas. Se observan algunos depósitos sobre el material, probablemente caídos del horno. b) Imagen de electrones retrodispersados en la que se observa ausencia de contraste indicativa de una composición uniforme. Análisis de EDS confirman que se trata de C. c) y d) Imágenes (SEI) de muestras tratadas durante 30 h en las que se aprecia cierto deterioro de la interfase entre las fibras. Las flechas y aspas rojas indican la dirección de las fibras.

Figura 4.9

4.3.2. Microestructura del Tyrannohex.

La microestructura del material Tyrannohex recibido, al igual que la del SA-Tyrannohex, es típica de materiales de prensado como queda patente en las micrografías SEM. En la Figura 4.9 observamos dos secciones transversales del material, una que contiene a la dirección de prensado y otra perpendicular a la misma. En ambas orientaciones se observan fibras, de diámetro ligeramente superior a las fibras SA, 7 - 9 μm , en dos direcciones perpendiculares. En la primera de estas micrografías, la que contiene a la dirección de prensado, el apilamiento de telas cerámicas se aprecia con claridad. La Figura 4.10 (a) es una imagen de mayor magnificación de esta misma

sección del material. En ella podemos apreciar la sección transversal circular de las fibras, a diferencia de la sección poligonal que encontrábamos en el SA-Tyrannohex. La relación de aspecto (Tabla 4.1) en este caso es 1, dejando patente esta circularidad de la sección transversal de las fibras. Las fibras a la temperatura empleada en el prensado del material se deforman muy levemente. Un mapping (EDS) del área enmarcada dentro del recuadro negro en esta imagen muestra que las fibras contienen C y Si y que entre ellas encontramos una interfase o matriz compuesta de Si y O. El proceso de fabricación del material conduce a la obtención de unas fibras de SiC en una matriz de SiO₂, resultado del proceso de oxidación de las telas cerámicas antes del prensado.

En este caso también es baja la fracción de poros del material, como queda patente en las imágenes de SEM. La densidad medida con el picnómetro de He del material Tyrannohex resulta $\rho_{\text{pyc}}(\text{Tyrannohex}) = (2,338 \pm 0,005) \text{ g/cm}^3$, mientras que la dimensional resulta $\rho_{\text{dim}}(\text{Tyrannohex}) = (2,40 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$. Nuevamente, procediendo del mismo modo que en el caso anterior a partir de la ecuación (1), obtenemos un volumen de poros de 2,6 %. Para determinar el volumen ocupado por las fibras de SiC no hacemos uso de la densidad teórica del β -SiC, ya que la composición de estas fibras no es estequiométrica. Tenemos en cuenta la densidad de las fibras Tyranno LoxM, 2,48 g/cm³ [11], y la densidad de la SiO₂, 2,27 g/cm³, y la regla de las fases nos da que un 60 % del volumen está ocupado por fibras.

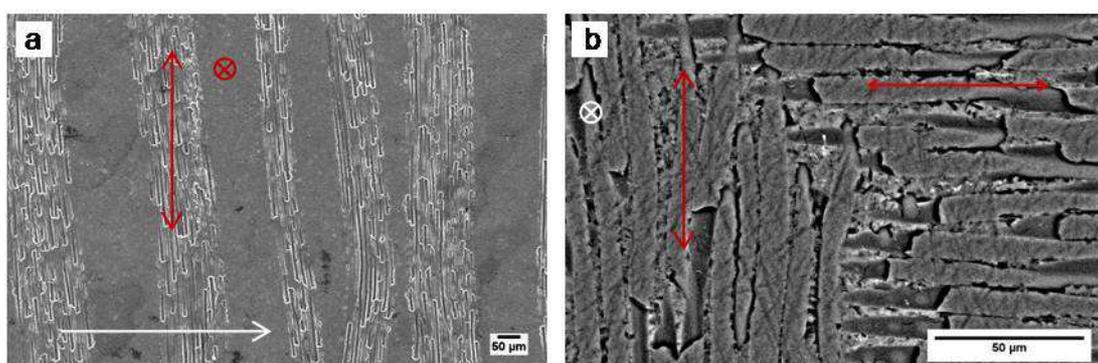


Figura 4.9 Micrografías obtenidas mediante SEM de dos secciones transversales del material Tyrannohex recibido. (a) Electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados. Imágenes de baja magnificación en las que se observan las fibras que constituyen el material en dos direcciones perpendiculares. Las flechas y aspas en color blanco representan la dirección de prensado del material mientras que las de color rojo señalan la dirección de las fibras.

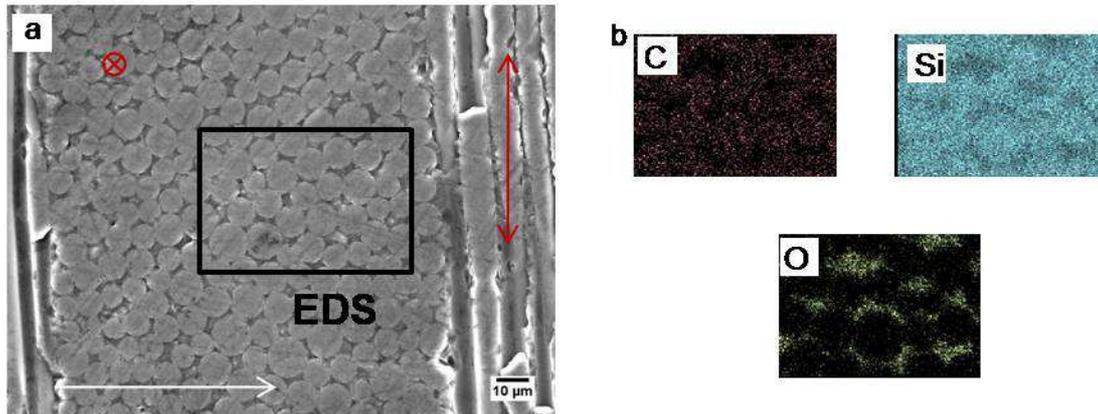


Figura 4.10 a) Micrografía SEM (SEI) de mayor magnificación en la que se muestra la sección transversal circular de las fibras. La flecha en color blanco representa la dirección de prensado del material mientras que la de color rojo y el aspa señalan la dirección de las fibras. b) Mapping (EDS) del área enmarcada en el recuadro negro. Los resultados de EDS confirman que las fibras de SiC se encuentran rodeadas de una interfase compuesta de SiO₂.

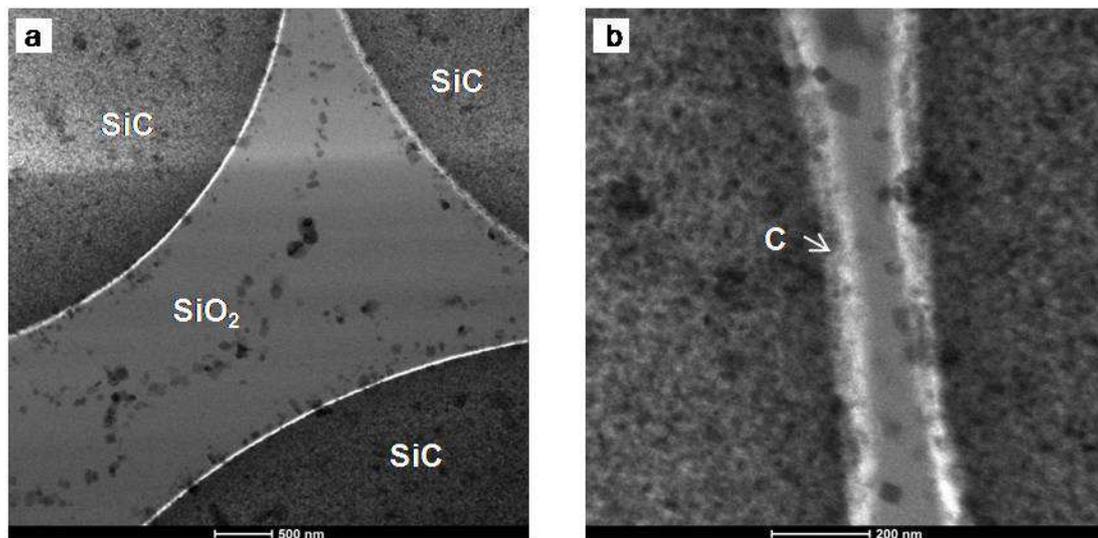


Figura 4.11 Imágenes TEM del TyrannoHex. a) Secciones transversales de tres fibras de SiC y SiO₂ entre ellas. La línea de color blanquecino que rodea a las fibras es la interfase de C. b) Imágen de mayor magnificación en la que se observa con más detalle la interfase de C que rodea a las fibras.

Con microscopía electrónica de transmisión se han obtenido las imágenes de la Figura 4.11. Se observa en ellas la presencia de una capa de C, de espesor $\approx 20 - 40$ nm, rodeando a las fibras. Ishikawa et al. [12] encuentran que esta capa de C tiene estructura turbostrática. Pensamos que, al igual que en el caso del SA-TyrannoHex, esta capa de C se forma alrededor de las fibras durante el prensado en caliente, resultado del exceso de C proveniente del polímero de partida. Ishikawa [13] identifica las partículas de color oscuro que vemos dispersas en la matriz de SiO₂ como partículas de TiC. Creen que estas partículas se forman durante el prensado a partir de la reacción entre el TiO₂,

presente en la superficie de las fibras resultado de su preoxidación, y el exceso de C existente en las fibras.

Para tratar de determinar el grado de cristalinidad del material se ha realizado un estudio por difracción de rayos X. Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos de dos secciones transversales del Tyrannohex quedan recogidos en la Figura 4.12. La fase en la que han cristalizado los granos de SiC en las fibras es de nuevo β -SiC pero el grado de cristalinidad no es tan elevado como en el caso de las fibras SA, como queda patente por la anchura de los picos. La matriz de SiO₂ es principalmente amorfa con pequeñas cantidades de cristobalita. Los picos de TiC coinciden con los del β -SiC por lo que es difícil determinar la presencia de esta otra fase cristalina mediante esta técnica.

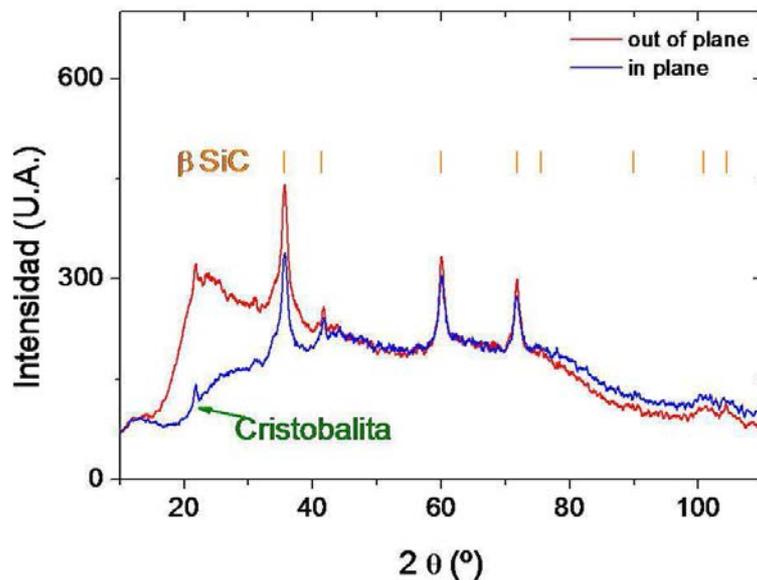


Figura 4.12 Diagramas de difracción de rayos X de dos secciones transversales del Tyrannohex, paralela (in plane) y perpendicular (out of plane) a la dirección de prensado. La fase cristalina presente en el interior de las fibras es β -SiC y la interfase entre ellas es principalmente amorfa.

4.4. Resumen de las características microestructurales.

Se ha estudiado la microestructura de dos compuestos cerámicos obtenidos por sinterización de fibras de SiC, fabricados por UBE Industries (Japón) mediante prensado en caliente de telas cerámicas. La microestructura de ambos materiales es típica de materiales de prensado, en la que se observa el apilamiento de telas cerámicas en la dirección de prensado. Dichas telas contienen fibras, Tyranno-SA y Tyranno-Lox M respectivamente, en dos direcciones perpendiculares, resultado del tipo de tejido empleado (8HS). Ambos compuestos son altamente densos, presentando un 1-2 % de porosidad.

La microestructura del material constituido por las fibras SA, SA-Tyrannohex, muestra fibras de sección poligonal conectadas entre sí por una interfase de C. Las fibras constituyen el 87,5 % del volumen del material. Se ha observado un gradiente en la concentración de C residual, siendo ésta mayor en el interior de las fibras, donde se observa también un menor tamaño de grano de SiC. Las fibras son altamente cristalinas siendo β -SiC la fase encontrada. La densidad del compuesto es de $3,07 \text{ gcm}^{-3}$. La estabilidad de esta microestructura se ha estudiado mediante tratamientos térmicos en vacío a temperaturas de hasta $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Se ha observado que el efecto de estos tratamientos es la segregación de una capa de grafito hacia el exterior del material, produciéndose una redistribución del carbono residual. Esta capa de grafito puede tener un efecto beneficioso para la aplicación del material, puesto que podría servir como lubricante en procesos de fricción a alta temperatura, dando así lugar a un material autolubricante. Además se ha observado la aparición de cierta cantidad de α -SiC consecuencia de las más altas temperaturas.

El Tyrannohex presenta una microestructura constituida por fibras de SiC, 60 % del volumen, de sección circular, embebidas en una matriz de SiO_2 , principalmente amorfa, resultado del proceso de preoxidación a que se someten las fibras antes del prensado en caliente. Dispersas en la fase oxídica se encuentran algunas partículas de TiC. La fase cristalina de los granos de SiC es β -SiC. La densidad de este material es de $2,34 \text{ gcm}^{-3}$. Al igual que en el compuesto anterior, las fibras están rodeadas de una capa de C turbostrático de espesor 20-40 nm, que se espera sea esencial en el comportamiento a fractura de los materiales.

4.5. Referencias.

1. Brandon, D. and W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*. 2008: Wiley.
2. Snead, L.L., et al., *Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*. Journal of Nuclear Materials, 2007. **371**(1-3): p. 329-377.
3. Benaqqa, C., et al., *Morphology, physical, thermal and mechanical properties of the constitutive materials of diesel particulate filters*. Applied Thermal Engineering, 2014. **62**(2): p. 599-606.
4. Biscoe, J. and B.E. Warren, *An X-ray study of carbon black*. Journal of Applied Physics, 1942. **13**(6): p. 364-371.
5. Ishikawa, T., *Crack-resistant Fiber-bonded Ceramic*. Advanced Engineering Materials, 1999. **1**(1): p. 59-61.
6. Biscoe, J. and B. Warren, *An X-Ray Study of Carbon Black*. Journal of Applied Physics, 1942. **13**(6): p. 364-371.
7. Jepps, N. and T. Page, *Polytypic transformations in silicon carbide*. Progress in crystal growth and characterization, 1983. **7**(1): p. 259-307.
8. Drowart, J., G. Demaria, and M.G. Inghram, *Thermodynamic Study of Sic Utilizing a Mass Spectrometer*. Journal of Chemical Physics, 1958. **29**(5): p. 1015-1021.
9. Ishikawa, T., et al., *High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200 C*. Nature, 1998. **391**(6669): p. 773-775.
10. Matsunaga, T., et al., *Thermomechanical Performance of Si-Ti-C-O and Sintered SiC Fiber-Bonded Ceramics at High Temperatures*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(2): p. 273-281.
11. Ishikawa, T., *Advances in inorganic fibers*, in *Polymeric and Inorganic Fibers*. 2005, Springer. p. 109-144.
12. Ishikawa, T., et al., *Structure and properties of Si-Ti-CO fibre-bonded ceramic material*. Journal of materials science, 1995. **30**(24): p. 6218-6222.
13. Ishikawa, T., et al., *Microstructure and properties of Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramics*. Japan Society of Materials Science, Journal, 1996. **45**(6): p. 593-598.

Capítulo 5. Comportamiento mecánico.

Capítulo 5. Comportamiento mecánico.....	46
5.1. Introducción.....	47
5.2. Resistencia a la flexión.....	49
5.2.1. Materiales y procedimiento experimental.....	49
5.2.1.1. Materiales.....	49
5.2.1.2. Ensayos de flexión en cuatro puntos.....	50
5.2.2.3. Choque térmico.....	52
5.2.2.4. Medida del módulo de Young.....	52
5.2.2. Resultados experimentales y discusión.....	53
5.2.2.1. Resistencia a la flexión a alta temperatura de los materiales recibidos.....	53
5.2.2.2. Resistencia a la flexión a temperatura ambiente de los materiales tras ser sometidos a choque térmico.....	57
5.3. Resistencia en compresión.....	61
5.3.1. Materiales y procedimiento experimental.....	61
5.3.1.1. Materiales.....	61
5.3.1.2. Ensayos de compresión a velocidad de travesía constante y alta temperatura.....	62
5.3.2. Resultados experimentales y discusión.....	63
5.4. Comportamiento en fluencia.....	69
5.4.1. Materiales y procedimiento experimental.....	69
5.4.1.1. Materiales.....	69
5.4.1.2. Ensayos de fluencia.....	70
5.4.1.3. Determinación de los parámetros de fluencia.....	70
5.4.2. Resultados experimentales y discusión.....	71
5.4.2.1. Comportamiento en fluencia del Tyrannohex.....	71
5.4.2.2. Comportamiento en fluencia del SA-Tyrannohex.....	74

5.5. Conclusiones	74
5.6. Referencias	76

5.1. Introducción.

Tras la caracterización microestructural inicial de los compuestos cerámicos expuesta en el Capítulo 4, se ha realizado una caracterización termomecánica de los mismos. Es fundamental conocer el comportamiento mecánico a alta temperatura, estudiando fenómenos como la plasticidad o la fractura, para determinar las condiciones de servicio a las que podrán someterse estos materiales de cara a sus posibles aplicaciones como componentes estructurales a alta temperatura.

Este capítulo está dividido en tres secciones principales en las que se presentan y analizan, respectivamente, los resultados de la resistencia a la flexión, compresión y comportamiento en fluencia de los materiales objeto de estudio en esta tesis. La resistencia a la flexión se ha estudiado realizando ensayos de 4 puntos - 1/4 punto a temperaturas de hasta 1400 °C, en barras de los materiales recibidos, y a temperatura ambiente en muestras tras ser sometidas a choque térmico. En la sección 5.3 se presentan los resultados de someter a las muestras a ensayos de compresión a velocidad de deformación constante en el rango de temperaturas 1200 °C-1450 °C. Se analizan las curvas tensión-deformación obtenidas y de acuerdo con la aparición de plasticidad se obtienen los valores de partida para los ensayos de fluencia. Finalmente, se presenta un estudio del comportamiento ante fluencia en compresión llevado a cabo en distintas condiciones de carga, 150 - 400 MPa, y temperatura, 1400-1500 °C. Además de los ensayos mecánicos mencionados, se ha realizado una caracterización microestructural de las muestras ensayadas con objeto de relacionar las propiedades mecánicas medidas y las características microestructurales, a fin de entender los mecanismos físicos que rigen el comportamiento mecánico de estos materiales. Dado que los materiales son ortótropos, se ha prestado atención al efecto de la orientación de las fibras con respecto a la dirección de aplicación de la carga. En particular, se estudia el efecto de aplicar la carga en la dirección de prensado de los compuestos, esto es, en la dirección perpendicular a las telas cerámicas.

Estos estudios se han realizado en una atmósfera de aire, por tanto resulta de interés conocer la degradación que sufren estos compuestos en aire debido a la oxidación para tratar de explicar la influencia de este factor en las propiedades mecánicas medidas. En el caso del material Tyrannohex, se espera que la oxidación no afecte de forma significativa dada la baja permeabilidad al O de su matriz de SiO₂ [1]. No es éste el caso del SA-Tyrannohex, en el que tanto la interfase entre las fibras como el núcleo de las mismas rico en C presentan baja resistencia a la oxidación. J. Ramírez-Rico et al. [2] realizan un estudio detallado de la resistencia que presenta el material SA-Tyrannohex monolítico a la oxidación en aire a altas temperaturas y cómo esta oxidación afecta a su resistencia a la compresión. En ese trabajo se concluye que la oxidación del material en una atmósfera estática de aire a altas temperaturas muestra tres regímenes de comportamiento diferenciados. Estos tres regímenes de comportamiento están esquemáticamente representados en la Figura 5.1. A 800 °C, la oxidación del núcleo de las fibras y de la interfase entre ellas es el principal mecanismo que contribuye a la degradación del material. A temperaturas intermedias, 1000 - 1500 °C, se forma una capa de sílice que taponan los poros resultado de la combustión del C, bloqueando así la difusión del oxígeno y con ello frenando el proceso de oxidación. A alta temperatura, 1600 °C, se observa una clara degradación del material que se atribuye a la volatilización de la sílice en presencia del vapor de agua del aire. La resistencia a la compresión del material decrece tras exponerlo en atmósfera de aire a 800 °C, pero se incrementa después de exposiciones en el rango de temperatura 1000 – 1500 °C, hecho que se atribuye a que la sílice producto de la oxidación sella los defectos o grietas que aparecen. Después de exposiciones a 1600 °C, la profunda degradación de la superficie del material y la gran cantidad de porosidad que se forma en su interior originan una notable disminución en la resistencia a la compresión del material. Se concluye pues en ese estudio que, desde el punto de vista de la resistencia a la compresión, el rango de operación del material en aire está en el rango de temperaturas que van de 1000 a 1500 °C. De ahí que en este trabajo no hayamos evaluado temperaturas superiores. Para estudiar el comportamiento mecánico de este compuesto a temperaturas por encima de 1500 °C sería necesario llevar a cabo un estudio en atmósfera inerte. Existen numerosos trabajos en los que se estudian recubrimientos que eviten la volatilización de la sílice a alta temperatura [3] que podrían frenar la oxidación a más alta temperatura.

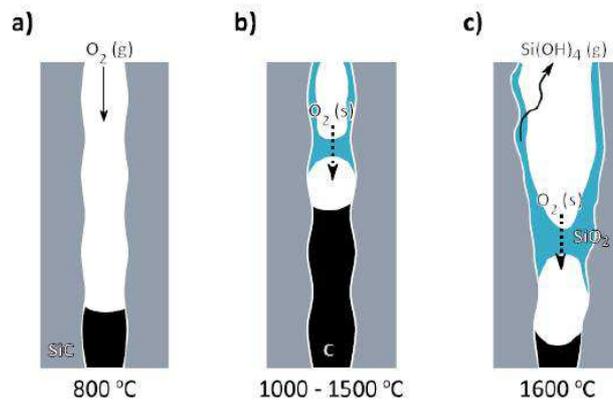


Figura 5.1 Representación esquemática del comportamiento ante la oxidación en aire de una fibra SA en tres rangos de temperatura diferenciados: a) 800°C donde se observa la oxidación del C residual presente en el núcleo de la fibra, b) 1000 - 1500 °C rango en el que la SiO₂ resultado de la oxidación del SiC de la fibra sella los poros originados por la oxidación del C, frenando así el proceso de oxidación, c) 1600 °C donde la degradación de la fibra es notoria a causa de la volatilización de la SiO₂. [2]

5.2. Resistencia a la flexión.

5.2.1. Materiales y procedimiento experimental.

5.2.1.1. Materiales.

Barras comerciales de SA-TyrannohexTM y TyrannohexTM con forma paralelepédica de dimensiones 3 mm x 4 mm x 50 mm se sometieron a ensayos de flexión en cuatro puntos, a temperatura ambiente y a alta temperatura. Las muestras fueron preoxidadas en aire tras ser fabricadas y mecanizadas mediante un tratamiento térmico en aire de 10 h de duración, a 1200 °C para el Tyrannohex y 1400 °C para el SA-Tyrannohex. Se ensayaron tres muestras por material y temperatura. Por otro lado, se realizó un estudio de la resistencia de estos materiales al choque térmico, evaluando la resistencia a la flexión de nueve muestras llevadas bruscamente a temperatura ambiente. Los procesos de choque térmico y la realización de los ensayos de flexión se describen en los apartados siguientes.

Para las medidas del módulo de Young se han usado lingotes comerciales de ambos compuestos cerámicos de dimensiones 3 mm x 13 mm x 75 mm.

Por claridad en la exposición de los resultados, tanto en esta sección como en el resto del Capítulo 5, se hace uso de las imágenes recogidas en la Figura 5.2 para que el lector tenga presente en todo momento a cuál de los dos materiales compuestos nos estamos refiriendo en cada caso. Así pues, se incluirán estas imágenes en las figuras que muestran los resultados de los ensayos mecánicos para distinguir a cuál de los materiales corresponde cada curva o serie de datos experimentales.



Figura 5.2 Secciones de imágenes SEM representativas de la microestructura de los materiales cerámicos estudiados. a) Micrografía SEM en la que se observa la sección poligonal de las fibras del SA-Tyranno hex interconectadas por la capa de C . b) Sección del Tyranno hex donde se ve la sección circular de las fibras de SiC embutidas en la matriz de SiO₂.

5.2.1.2. Ensayos de flexión en cuatro puntos.

Los ensayos de flexión se han realizado en aire a temperatura ambiente, 1000 °C, 1200 °C y 1400°C, en una máquina EM1/50/FR (Microtest, Madrid) con pistones cilíndricos de Al₂O₃ policristalino de alta pureza de 25 mm de diámetro y 400 mm de altura. Los ensayos se han realizado a una velocidad de traviesa constante de 500 μm/min que se corresponde, para muestras del tamaño empleado en este estudio, con una velocidad de deformación inicial de $9,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La alta temperatura se consigue utilizando hornos acoplados a la máquina de compresión, mientras que un termopar de tipo S situado junto a la muestra permite medir la temperatura real del experimento en todo momento. Durante el proceso de calentamiento inicial realizado a 10 °C/min se mantuvo una pequeña carga de contacto equivalente a una tensión de 10-20 MPa , muy inferior a la tensión máxima (<10%), para evitar el movimiento de la muestra. Tras alcanzar la temperatura de trabajo se dejó estabilizar el sistema durante 1,5 h antes de comenzar cada ensayo. Los ensayos se detuvieron cuando se produjo una bajada de la carga por debajo de la precarga consecuencia de la rotura de las muestras.

Se han ensayado tres muestras de cada material a cada una de las temperaturas de estudio, sin contar aquellos ensayos en que la rotura de la muestra se produjo fuera de la zona entre los dos apoyos internos del utillaje, cuyo resultado no se han tenido en

cuenta. La dirección de aplicación de la carga ha sido paralela a la dirección de prensado del material, esto es, perpendicular a las telas cerámicas que componen los materiales. Así pues, la carga en tracción que se genera es paralela a las telas cerámicas.

El utillaje utilizado para realizar los ensayos de flexión en 4 puntos-1/4 punto está esquematizado en la Figura 5.3. El dispositivo, de diseño propio, es compatible con las normas ASTM para muestras cerámicas de resistencia en flexión, resistencia al choque térmico, determinación de crecimiento subcrítico de grietas y tenacidad siguientes: C1161, C1211, C1525, C1576, C1465 y C1421B.. El utillaje, fabricado por Saint Gobain Ceramic Materials, está hecho de Hexoloy™ SA. La bola es de Si₃N₄.

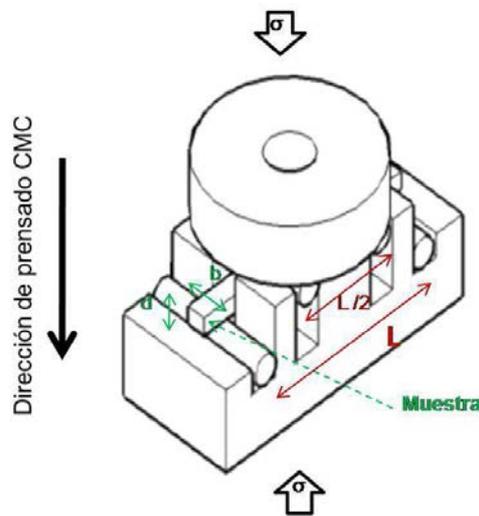


Figura 5.3 Utillaje de SiC (Hexoloy™ SA) utilizado en los ensayos de flexión. Método 4 puntos- 1/4 punto en que la distancia entre los apoyos internos es la mitad de la distancia entre los apoyos externos. En nuestro caso $L= 40$ mm. La bola permite un correcto alineamiento de todas las cargas. Dimensiones de la muestra: $d= 3$ mm, $b= 4$ mm.

Entre este utillaje y los pistones se colocaron pastillas de SiC (Hexoloy™ SA) y Al₂O₃, para evitar reacciones químicas entre los pistones y el utillaje.

Las magnitudes mecánicas de las curvas tensión-deformación se han calculado a partir de los parámetros medidos, fuerza, posición del pistón y tiempo, como sigue. La relación entre la velocidad de travesía \dot{D} y la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ viene dada por la expresión (ASTM C 1341-00):

$$(5.1) \quad \dot{D} = 0,167 \dot{\epsilon} L^2 / d$$

o equivalentemente la relación entre la deformación ε y el desplazamiento del pistón D :

$$(5.2) \quad D = 0,167 \varepsilon L^2/d$$

mientras que la expresión para la tensión viene dada por (ASTM C1161-02c.):

$$(5.3) \quad \sigma = 3FL/4bd^2$$

donde F es la fuerza medida por la célula de carga de la máquina de compresión, $L = 40 \text{ mm}$ es la distancia entre los apoyos externos del utillaje y d y b dimensiones de la muestra ensayada, siendo $d = 3 \text{ mm}$ el espesor de la muestra en la dirección de aplicación de la carga y $b = 4 \text{ mm}$ la anchura en la dirección perpendicular (ver Figura 5.3).

5.2.2.3. Choque térmico.

El proceso de choque térmico a que fueron sometidas algunas de las barras cerámicas consistió en calentarlas en un horno eléctrico de cámara con elevador modelo HCES115, de fabricación propia, hasta temperaturas de 1025, 1275 y 1425 °C. Una vez alcanzada la temperatura deseada se dejó estabilizar el sistema durante 40 min antes de abrir el horno. Una vez estabilizada la temperatura se abrió el horno e inmediatamente se arrojaron las muestras en un baño de aceite de silicona a 25 °C. En ninguno de los casos el tiempo transcurrido entre la apertura del horno y la caída de las muestras en el baño frío superó los 10 s. De este modo se obtuvieron tres muestras de cada uno de los materiales sometidas a choques térmicos de 1000, 1250 y 1400 °C, respectivamente. La temperatura en el interior del horno se midió con un termopar tipo S y la temperatura del baño frío con un termopar tipo K. Posteriormente las muestras se limpiaron en ultrasonido en cuatro baños consecutivos de 10 min de duración en agua destilada con jabón, agua destilada, acetona y finalmente etanol. Tras su limpieza las muestras se secaron en estufa a 100 °C durante 3 h antes de someterlas a ensayos de flexión a temperatura ambiente.

5.2.2.4. Medida del módulo de Young.

La medida del módulo de Young se ha realizado a temperatura ambiente utilizando un equipo GrindoSonic (Politécnico de Turín, Italia). Esta técnica no destructiva se basa en la excitación de la vibración en el material por aplicación de un impacto mecánico y

posterior medida de la frecuencia de resonancia del sonido emitido por dicho material. El proceso de medida consiste en colocar la muestra sobre dos apoyos, golpearla y recoger el sonido emitido mediante un micrófono. Existe una proporcionalidad directa entre el módulo de Young del material, la frecuencia de la onda acústica medida y la masa y dimensiones de la muestra, datos estos que conocemos.[4]

5.2.2. Resultados experimentales y discusión.

5.2.2.1. Resistencia a la flexión a alta temperatura de los materiales recibidos.

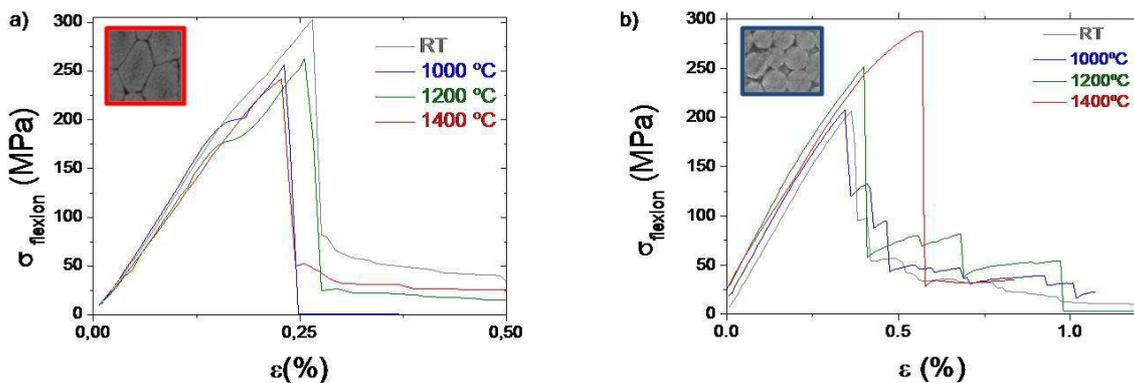


Figura 5.4 Curvas tensión-deformación de los ensayos de flexión del SA-Tyrannohex (a) y el Tyrannohex (b) para las diferentes temperaturas estudiadas. Se ha representado un ensayo por temperatura y material por claridad.

En la Figura 5.4 se representan algunas de las curvas tensión-deformación de los ensayos de flexión llevados a cabo en ambos materiales a las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa un rango no lineal antes de la fractura, característico de los materiales compuestos en que se van generando grietas en la matriz antes de que se produzca el fallo del compuesto[5]. Hay que señalar que el alejamiento de la linealidad no es significativo, por lo que no dejan de ser válidas las expresiones (5.1) - (5.3). En el caso del Tyrannohex la curva del ensayo realizado a 1400 °C parece mostrar cierta plasticidad debido probablemente a la matriz amorfa de SiO₂, pero no se ha confirmado con un estudio microestructural profundo. La caída de carga en el caso del SA-Tyrannohex es catastrófica en la mayoría de los casos, típica de una fractura por tracción en la que se produce rotura en los planos de fibras [6]. Para el caso del Tyrannohex esta caída de carga es escalonada, típica de una fractura por delaminación, en la que las caídas sucesivas de carga se deben a fallos causados por cizalla de diferentes capas del material [6, 7]. No es así para las muestras ensayadas a 1400°C, que presentan una fractura más similar a la del otro compuesto. La ausencia de matriz

propriadamente dicha en el primer caso, facilita que las grietas se propaguen con mayor rapidez a lo largo de la débil interfase de C entre las fibras hasta causar el fallo del material, mientras que en el caso del Tyrannohex la existencia de una matriz de SiO₂, además de esa interfase de C rodeando las fibras, hace que la fractura se produzca en forma de delaminación.

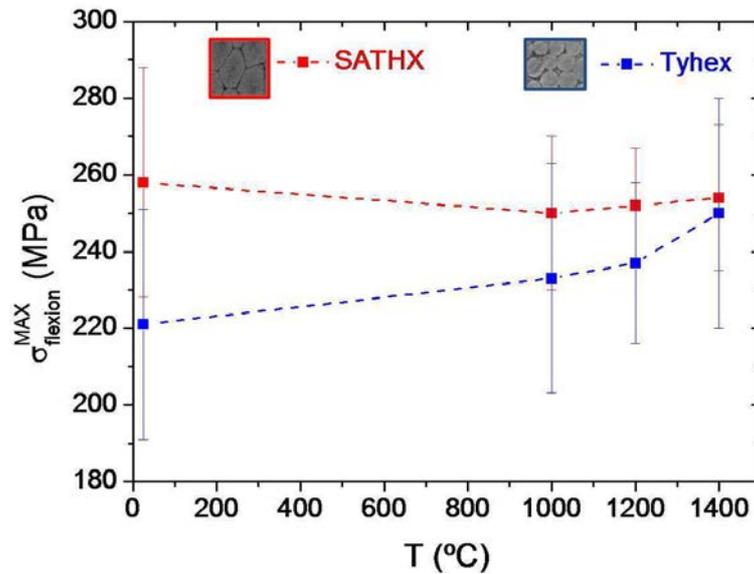


Figura 5.5 Valores de la tensión máxima alcanzada en flexión frente a la temperatura de ensayo para los dos materiales estudiados. Los puntos representan el valor medio del resultado obtenido en tres ensayos y las barras de error la mitad de la diferencia entre los dos valores más extremos obtenidos. Las líneas discontinuas no representan ningún ajuste, sólo se han dibujado para ayudar a visualizar la tendencia.

Los valores de la tensión máxima alcanzada en flexión se han representado frente a la temperatura en la Figura 5.5. En la fractura por tracción las propiedades de las fibras juegan un papel esencial, mientras que el fallo por delaminación es determinado principalmente por las propiedades de la matriz o de la interfase fibra-matriz [7]. Así pues, en el caso del SA-Tyrannohex, la probada estabilidad de las fibras SA hasta alta temperatura [8] explica que mantenga su resistencia a la flexión con el incremento de temperatura. Además, la capa de SiO₂ que recubre a las barras de los compuestos estudiados resultado de su preoxidación actúa como barrera difusional del O₂ protegiendo a las fibras de SiC de la oxidación y sobre todo evitando la eliminación de la interfase de C que recubre dichas fibras. El ligero incremento de esta resistencia con la temperatura en el caso del Tyrannohex puede atribuirse a un efecto de plasticidad en la matriz de SiO₂ para temperaturas por encima de 1200 °C. Ishikawa et al. [9] observan

un incremento de la tenacidad de un material igual al Tyrannohex aquí estudiado, salvo por tener fibras colocadas unidireccionalmente en las telas cerámicas, a 1300 y 1400 °C respecto a su valor a temperatura ambiente y lo atribuyen a este reblandecimiento de la matriz. El hecho de que ambos compuestos presenten valores similares de resistencia en flexión puede deberse a que la resistencia a tracción de las fibras Tyranno y de las fibras SA es muy similar, 3,3 GPa y 2,8 GPa respectivamente [10], unido al hecho de que el tipo de entrecruzado de las fibras es idéntico en ambos materiales para las barras estudiadas en este trabajo (8 *harness-satin*, en inglés).

En la Figura 5.6 se recogen fotos de barras de ambos materiales tras ser ensayadas en flexión a cada una de las temperaturas estudiadas. En los ensayos de flexión en cuatro puntos la tensión a que se ve sometido el material es constante y máxima en la zona comprendida entre los dos apoyos internos[11], por tanto, es en esta zona donde se origina la rotura como vemos en las imágenes. Como ya se mencionó anteriormente, la deformación en el caso del Tyrannohex es mayor dada la mayor elongación que soportan sus fibras en tracción. Desde el punto de vista macroscópico se observa de forma clara la delaminación en el caso del Tyrannohex. Las grietas que se originan en la zona central pueden verse con mayor detalle en las micrografías SEM de la Figura 5.7. La fractura de fibras es claramente visible, así como el arranque de fibras (pull-out en inglés) en el caso del Tyrannohex a causa de la existencia de esa débil interfase de C que rodea a estas fibras que hace que las grietas se propaguen preferentemente por ella [12] .

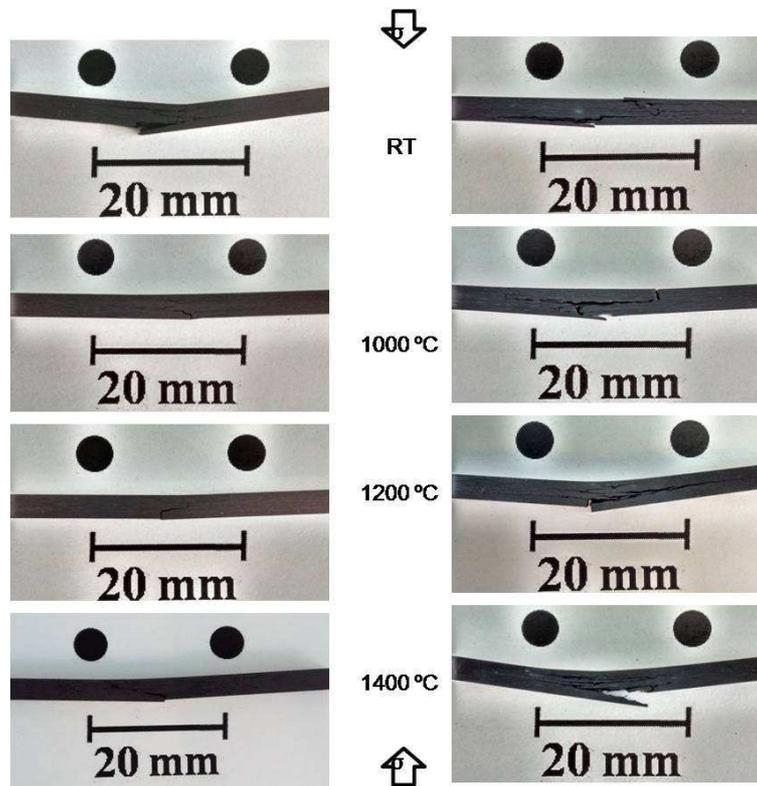


Figura 5.6 Fotos de las muestras tras ser ensayadas en flexión a las temperaturas indicadas. Material SA-Tyrannohex a la izquierda y Tyrannohex a la derecha. Los círculos representan de forma aproximada la posición de los apoyos internos del utillaje. Se observa cómo la fractura se produce en la región entre ellos en todos los casos.

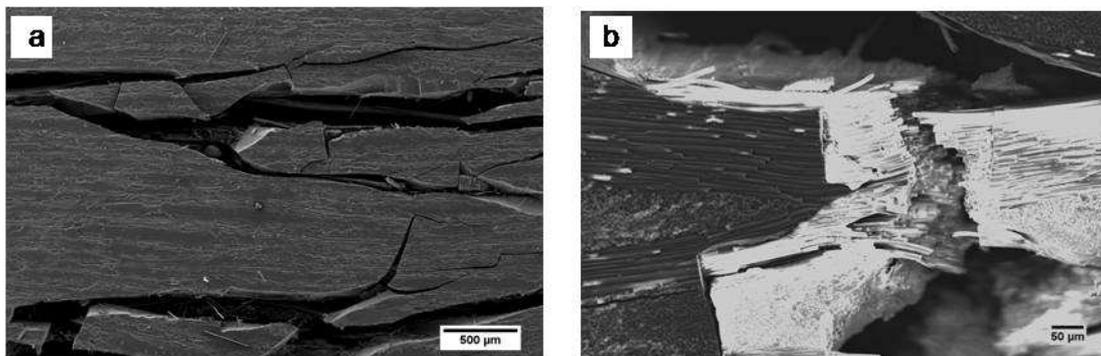


Figura 5.7 Micrografías SEM de baja magnificación en las que se observa la zona de rotura de barras de SA-Tyrannohex (a) y Tyrannohex (b) tras ensayo de flexión a 1000 °C. Las imágenes representan una cara lateral de las barras que contiene a la dirección de aplicación de la carga.

La propagación de grietas a lo largo de esa interfase de C se observa claramente en las micrografías SEM de las muestras analizadas recogidas en la Figura 5.8. La presencia de esta débil interfase hace que a las grietas les resulte más sencillo propagarse a través

de ella que a través de las fibras o la matriz de SiO₂, salvo en zonas más cercanas al inicio de la fractura donde la energía de propagación de las grietas es mayor. Es esta interfase la responsable de la fractura no frágil de estos compuestos [13].

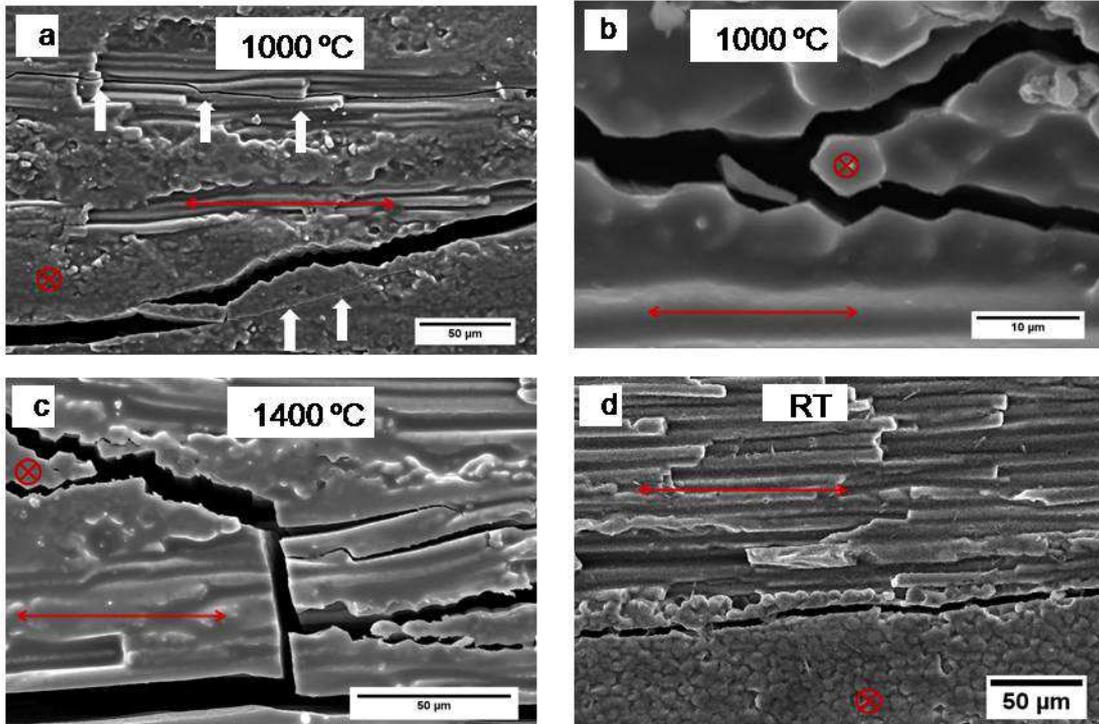


Figura 5.8 Imágenes SEM (SEI) de varias muestras tras someterse a ensayos de flexión a las temperaturas indicadas en cada una de ellas. Las tres primeras micrografías corresponden al SA-Tyrannohex mientras que la última es del Tyrannohex. Todas las imágenes representan una cara lateral de las barras que contiene a la dirección de aplicación de la carga. Las aspas y las flechas en color rojo representan la dirección de las fibras. Las flechas de color blanco señalan algunas de las grietas más difícilmente visibles. En todas las muestras analizadas y para todas las temperaturas de estudio se observa cómo las grietas se propagan principalmente a través de la interfase entre las fibras, tanto perpendiculares como paralelas al plano de propagación de la grieta, salvo en ocasiones en que fracturan las fibras probablemente a causa de una mayor energía.

5.2.2.2. Resistencia a la flexión a temperatura ambiente de los materiales tras ser sometidos a choque térmico.

En las curvas tensión-deformación recogidas en la Figura 5.9 se observa que tras someter los compuestos a choque térmico de hasta 1400 °C no se produce un cambio en el modo de fractura en que fallan en flexión en comparación con el mismo material sin ser sometido a choque térmico alguno. Tampoco se observan diferencias significativas entre la pendiente de curvas de los compuestos sometidos a choque térmico respecto a

las curvas de los materiales sin tratar, esto es, no cabe esperar que haya diferencia apreciable en el módulo de Young tras someter a los materiales a estos choques térmicos. Si a causa del enfriamiento sufrido en el choque térmico se hubiesen generado grietas en la matriz consecuencia de las tensiones térmicas, el valor del módulo elástico se habría visto afectado [14]. Al no ser así pensamos que la generación de tensiones térmicas en el choque no ha causado daño sido significativo en los materiales. El trabajo de fractura o área bajo las curvas parece disminuir con el incremento del salto de temperatura del choque térmico aplicado.

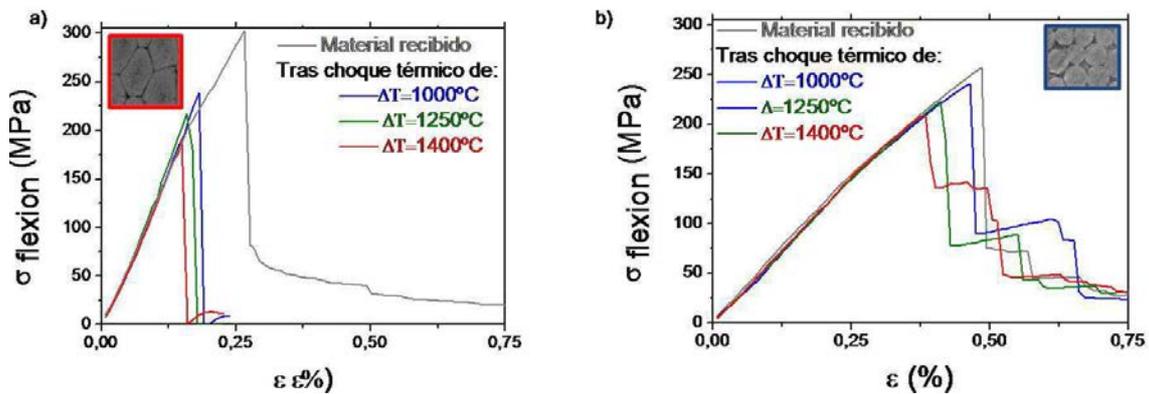


Figura 5.9 Curvas tensión-deformación de los ensayos de flexión realizados a temperatura ambiente en muestras del SA-Tyrannohex (a) y Tyrannohex (b) tras someterlas a choque térmico. Se han representado un ensayo por temperatura de choque y material por claridad. Ambas gráficas tienen la misma escala para poder establecer comparaciones.

Si comparamos los valores máximos de la tensión que soportan las muestras en los ensayos de flexión vemos en la Figura 5.10 que no se aprecia diferencia significativa en la resistencia al choque térmico que presentan ambos compuestos, especialmente si tenemos en cuenta las barras de error, ya que ambos presentan disminución de su resistencia a la flexión para todas las temperaturas de choque analizadas y el porcentaje de resistencia que mantienen es muy similar en ambos casos. El hecho de que estos errores sean tan altos en algunos de los casos puede atribuirse a que al sacar las muestras del horno cada una de ellas cae en el baño frío en una posición diferente, esto es, puede que el choque no sea uniforme a lo largo de toda la barra y que la zona más dañada no sea la misma en todas las barras. La resistencia al choque es alta ya que incluso tras someter las muestras a un choque de 1400 °C conservan un 90 % de su resistencia inicial. Esto puede atribuirse a la presencia de la interfase de C que rodea a las fibras de SiC en ambos compuestos y a la buena resistencia mecánica de las fibras

Tyranno. El cambio de temperatura que sufren las muestras en el choque genera tensiones térmicas debido por un lado a la diferencia de temperatura entre la superficie de las muestras y su interior, y por otro lado a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre las fibras y la matriz, en el caso del material Tyranno. Estas tensiones pueden provocar la aparición grietas en la matriz, que gracias a esa interfase de C que rodea a las fibras serían deflectadas fácilmente y no penetrarían en las fibras reduciendo la resistencia del material. Este efecto se ha observado en compuestos de fibras de C, recubiertas por una interfase de C de unas 0,3 μm , en una matriz de SiC [15]

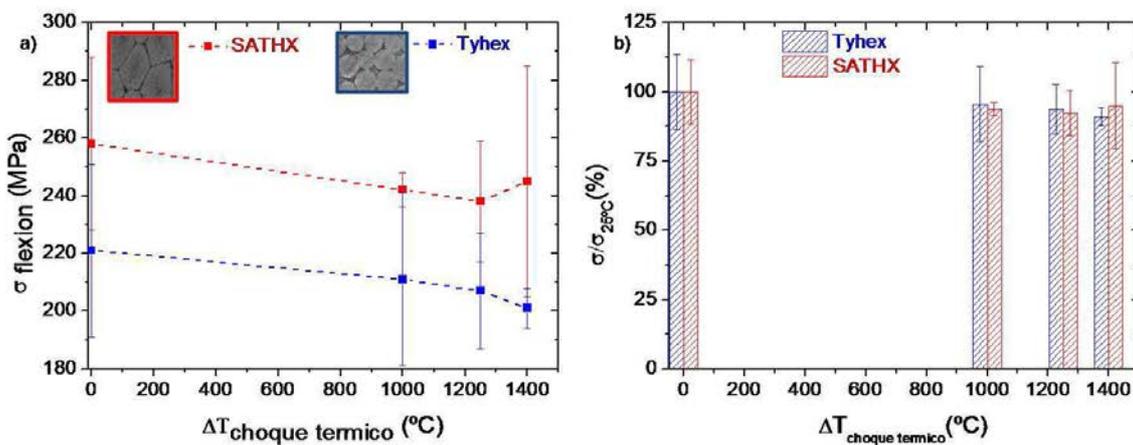


Figura 5.10 a) Valores de la tensión máxima alcanzada en flexión a temperatura ambiente frente al salto de temperatura en el choque térmico previo a los ensayos mecánicos para los dos materiales estudiados. Los puntos representan el valor medio de tres ensayos y las barras de error la mitad de la diferencia entre los dos valores extremos obtenidos. Las líneas discontinuas no representan ningún ajuste, sólo se han dibujado para ayudar a visualizar la tendencia. b) Tensión máxima retenida en % referida a la tensión soportada por los materiales sin tratar frente al salto de temperatura en el choque térmico. El color rojo representa los datos del SA-Tyrannohex y el color azul los del Tyrannohex en todos los casos.

Para tratar de determinar cuál de los compuestos cabía esperar presentara mayor resistencia al choquetérmico se ha calculado el parámetro de resistencia al choque TSR, ecuación (5.4), tal y como lo define Chawla [16]. Los resultados, junto con las propiedades de los materiales que se han utilizado para dicho cálculo, se recogen en la Tabla 5.1.

$$(5.4) \quad TSR = \frac{\sigma_{flex} k}{CTE \cdot E}$$

El parámetro de resistencia al choque térmico obtenido revela que la resistencia al choque térmico del compuesto SA-Tyrannohex es mucho mayor que la del Tyrannohex. Sin embargo, no hemos observado este hecho con las medidas que se han realizado. Si comparamos con un material de referencia, Hexoloy-SA, teniendo en cuenta sus propiedades [17] se obtiene un valor para el TSR de $2,8 \cdot 10^4 \text{ W/m}$, esto es, el SA-Tyrannohex tiene un $\sim 70\%$ y el Tyrannohex un $\sim 7\%$ de este valor.

Material	Coef. Poisson	Módulo Young (GPa)	Coef. Expansión térmica ($10^{-6}/\text{K}$)	Conductividad térmica (W/mK)	Tensión de rotura en flexión (MPa)	TSR (10^4 W/m)
SATHX	0,12	303 \pm 3*	3,20	72 \pm 6*	258 \pm 30*	1,9
Tyhex	0,22	114,9 \pm 0,3*	3,20	3,26	221 \pm 30*	0,2

Tabla 5.1 Propiedades de ambos compuestos a temperatura ambiente: coeficiente de Poisson ν , módulo de Young E , coeficiente de expansión térmica CTE y conductividad térmica k . Los valores señalados con un asterisco han sido medidos en esta tesis. El resto de parámetros se han tomado de diferentes referencias:[18] para el SA-Tyrannohex y [19] para el Tyrannohex. Tensión de rotura en flexión medida en este capítulo. TSR calculados según ecuación (5.4).

Dado que en el proceso de choque térmico aplicado a las muestras éstas permanecen varios minutos a alta temperatura en aire, habría que considerar que la oxidación como una posible causa del deterioro de su resistencia a la flexión. Wang et al. [20] someten a choque térmico a compuestos $\text{SiC}_{\text{Nicalon}}/\text{SiC}_{\text{CVI}}$ y tras algunos experimentos tratando de aislar los dos factores, oxidación y cambio brusco de temperatura, concluyen que la degradación en la resistencia máxima de los compuestos se debe a un efecto combinado de ambos factores. En nuestro caso la oxidación sería perjudicial al afectar a la interfase de C que recubre las fibras, pero pensamos que la capa de SiO_2 resultado de la preoxidación previa al choque de las barras protege eficientemente a los materiales del O_2 . En caso contrario, su resistencia a la flexión habría sufrido mayor deterioro.

En la Figura 5.11 se pueden ver micrografías de una muestra de Tyrannohex tras ser sometida a un choque de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y ser ensayada en flexión. Las grietas se propagan principalmente entre capas de fibras con orientaciones diferentes. En compuestos SiC/RBSN [14] la pérdida en la resistencia a la flexión tras someter a los materiales a choques térmicos por encima de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ se atribuye a la posibilidad de pérdida de

integridad entre planos debido a la fractura de la matriz. En nuestro caso apenas hay cambio en el comportamiento ante fluencia cuando tienes en cuenta el error.

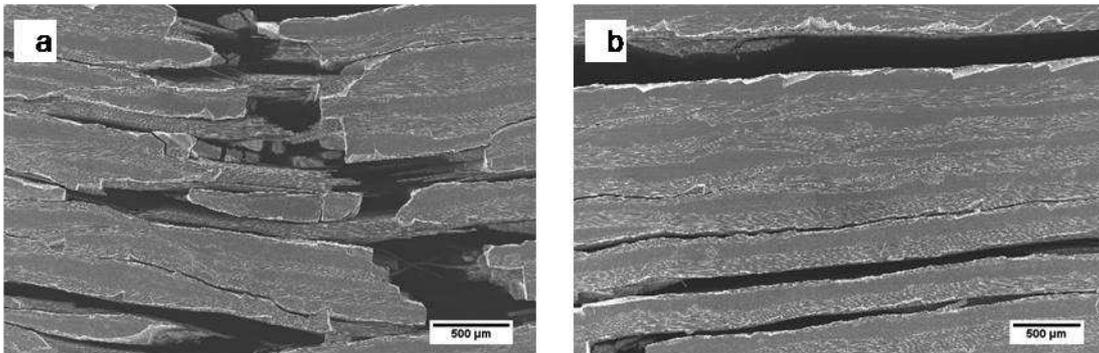


Figura 5.11 Micrografías SEM (SEI) de una muestra de Tyrannohex tras ser sometida a un choque térmico de 1000 °C y a un ensayo de flexión a temperatura ambiente. a) Representa la zona de fractura de la barra o zona central de tensión máxima. b) Representa otra zona en la que se observa cómo las grietas se propagan principalmente entre capas de fibras con orientaciones diferentes. La dirección de aplicación de la carga en los ensayos de flexión coincide con la vertical de estas imágenes.

5.3. Resistencia en compresión.

5.3.1. Materiales y procedimiento experimental.

5.3.1.1. Materiales.

Para el estudio de la resistencia a compresión se prepararon muestras en forma de paralelepípedo de dimensiones nominales $(2 \times 2 \times 3) \text{ mm}^3$. Los cortes se realizaron con una cortadora de baja velocidad, *ISOMET Low speed saw*, con cuchilla de diamante. Las caras sobre las que se ejerce la carga son planoparalelas sin necesidad de rectificación pues son caras de prensado y no de corte. La mayor de las dimensiones de estos paralelepípedos es paralela a la dirección de prensado del material como puede verse en la Figura 5.12. Se ha escogido esta dirección como dirección de aplicación de la carga puesto que en trabajos previos [2] se ha encontrado que la resistencia en compresión de estos materiales es un orden de magnitud superior si se aplica la carga en esta dirección en lugar de aplicarla en la dirección perpendicular, al igual que ocurre en otros compuestos de este tipo [21].

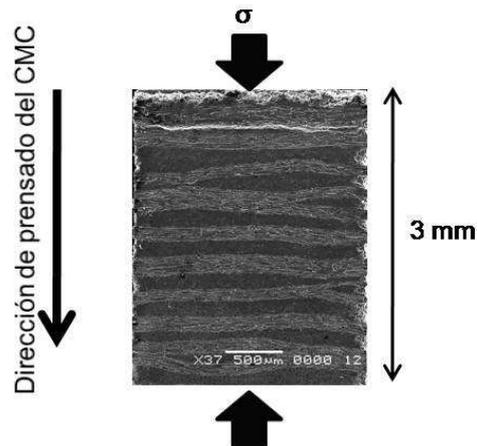


Figura 5.12 Micrografía SEM de una muestra de Tyrannohex antes de ser ensayada en compresión. La imagen muestra la cara lateral de la muestra en la que se observan las telas cerámicas perpendiculares a la dirección de aplicación de la carga en los ensayos de compresión.

5.3.1.2. Ensayos de compresión a velocidad de travesía constante y alta temperatura.

Los ensayos de compresión a velocidad de travesía constante se han realizado en aire a temperaturas de 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 y 1450 °C para el Tyrannohex y a 1300, 1400 y 1450 °C para el SA-Tyrannohex. Se han llevado a cabo en la misma máquina empleada en los ensayos de flexión. Los ensayos se han realizado a una velocidad de travesía constante de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ que se corresponde, para la altura de las probetas utilizadas, con una velocidad de deformación inicial de $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Se ha escogido para estos ensayos la mínima velocidad de travesía que permite la máquina de compresión ya que el objetivo era determinar, de acuerdo con la aparición de plasticidad, los parámetros de temperatura y tensión con los que iniciar los primeros ensayos de fluencia. La alta temperatura se consigue utilizando hornos acoplados a la máquina de compresión. Un termopar de tipo S situado junto a la muestra permite medir la temperatura real del experimento en todo momento. Durante el proceso de calentamiento inicial realizado a $10 \text{ °C} / \text{min}$ se mantuvo una pequeña carga de contacto equivalente a una tensión de 1-5MPa para evitar movimiento de la muestra. Tras alcanzar la temperatura de trabajo se dejó estabilizar el sistema durante 1,5 h antes de comenzar cada ensayo. Los ensayos se detuvieron cuando se produjo una bajada de la carga consecuencia de la rotura de las muestras.

Las magnitudes mecánicas tensión σ y deformación ε ingenierilesse han hallado a partir de las magnitudes medidas, fuerza de compresión F , tiempo t y altura instantánea de la muestra deformada $l(t)$, teniendo en cuenta que la altura y sección iniciales de la muestra son l_0 y S_0 , respectivamente, como sigue:

$$(5.5) \quad \varepsilon = -\frac{l(t)-l_0}{l_0}$$

$$(5.6) \quad \sigma = \frac{F}{S_0}$$

5.3.2. Resultados experimentales y discusión.

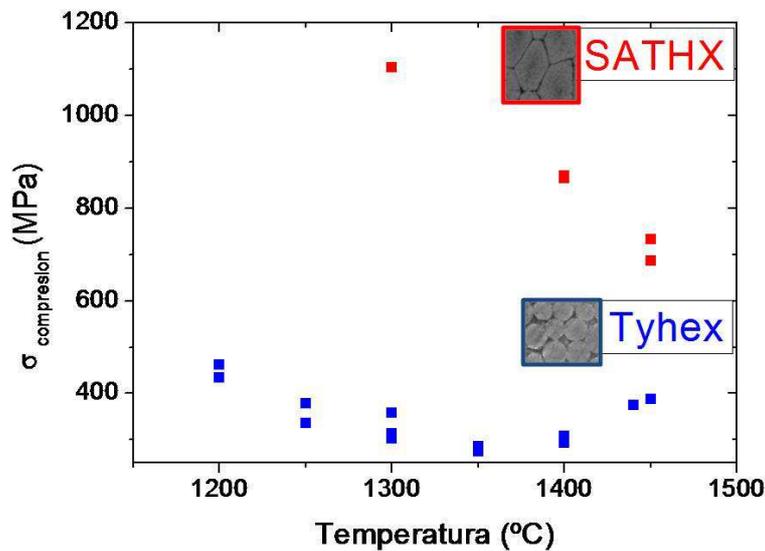


Figura 5.13 Tensión máxima alcanzada en los ensayos de compresión de los dos materiales compuestos estudiados frente a la temperatura de trabajo. Cada punto corresponde a un ensayo. Los puntos de mayor grosor son consecuencia del solapamiento de varios valores cercanos. Los puntos en color rojo representan los valores obtenidos para el SA-Tyrannohex y los puntos en color azul corresponden a los valores del Tyrannohex.

Se han representado en la Figura 5.13 los valores de la tensión máxima que se ha alcanzado en cada uno de los ensayos de compresión llevado a cabo sobre los dos materiales frente a la temperatura de trabajo. Se observan diferencias en la resistencia a la compresión de ambos compuestos tanto en los valores de tensión soportados como en la dependencia de dichos valores con la temperatura. Los valores de tensión del SA-Tyrannohex son mayores en un factor 3-2 a los del Tyrannohex en todo el rango de temperatura analizado, siendo menor la diferencia con el incremento de temperatura. Las causas de la mayor resistencia del SA-Tyrannohex pueden ser la mayor resistencia

mecánica de las fibras SA en comparación con las fibras Tyranno, además de un mayor volumen ocupado por fibras en este compuesto. La composición casi estequiométrica de las fibras SA les hace tener un módulo elástico de 410 GPa, superior a los 187 GPa de las fibras Tyranno [10]. La dependencia de la tensión con la temperatura de ensayo es diferente para ambos cerámicos. En el caso del SA-Tyrannohex a partir de 1300 °C la tensión decrece con la temperatura de manera pronunciada, pasando de 1100 MPa a 700 MPa de 1300 a 1450 °C. La tensión medida para las muestras de Tyrannohex decrece de forma muy leve hasta 1350 °C para luego crecer ligeramente a temperaturas superiores. La razón del deterioro en la resistencia mecánica del SA-Tyrannohex a partir de 1300 °C no es única. Por un lado, el daño en la interfase de C entre las fibras consecuencia de la oxidación en aire a alta temperatura podría influir, aunque como se mencionó en la Introducción se ha comprobado que la resistencia en compresión de este material tras ser sometido a oxidación en aire durante 5 h en el rango de temperatura de 1000 - 1500 °C no sólo no se ve afectada sino que se incrementa ligeramente [2]. Por otro lado, T. Matsunaga et. al [22] observaron un crecimiento en el tamaño de grano de SiC en las fibras SA a partir de 1300 °C que podría justificar la reducción en la resistencia a la compresión a partir de esta temperatura. Estos autores explican ese crecimiento de grano como consecuencia de la formación de SiC a partir del C residual en el núcleo de las fibras y de la vaporización de SiO que se origina a partir de 1300 °C a partir de los restos de SiO₂ presentes en la fibra. En el trabajo de Matsunaga se realizan ensayos de flexión a carga constante del SA-Tyrannohex durante largos periodos de tiempo. Aunque nuestros ensayos de compresión no son tan largos, al utilizar una velocidad de compresión tan lenta duraron entre 5-10 h, es posible que se esté dando este efecto. En los ensayos de flexión de la sección anterior no se observa este deterioro en la resistencia del material ya que fueron ensayos que duraron unos minutos y la capa de SiO₂, existente desde el inicio, frena la evaporación de SiO causante de ese crecimiento de grano. En el caso del Tyrannohex la matriz de SiO₂ protege eficazmente a las fibras y a la interfase de C que las rodea del daño de la oxidación, lo que explica el débil deterioro en la resistencia a la compresión con la temperatura. El incremento de esa resistencia observado a las más altas temperaturas puede deberse a un reblandecimiento de la matriz o la aparición de cierta plasticidad en ella que ayude al acomodamiento de tensiones o el sellado de defectos.

Si atendemos a la forma de las curvas tensión-deformación recogidas en la Figura 5.14 ambos compuestos fallan con la forma típica de los CMCs que fracturan por acumulación de daños [16]. Se observa claramente que el fallo de las muestras de SA-Tyrannohex se produce con un cambio de pendiente pequeño y luego la carga cae de forma abrupta, mientras que las muestras de Tyrannohex fallan más grácilmente, probablemente debido a la existencia de cierta plasticidad. La no linealidad antes de la fractura es más pronunciada en este último caso debido a la presencia de la matriz de SiO_2 .

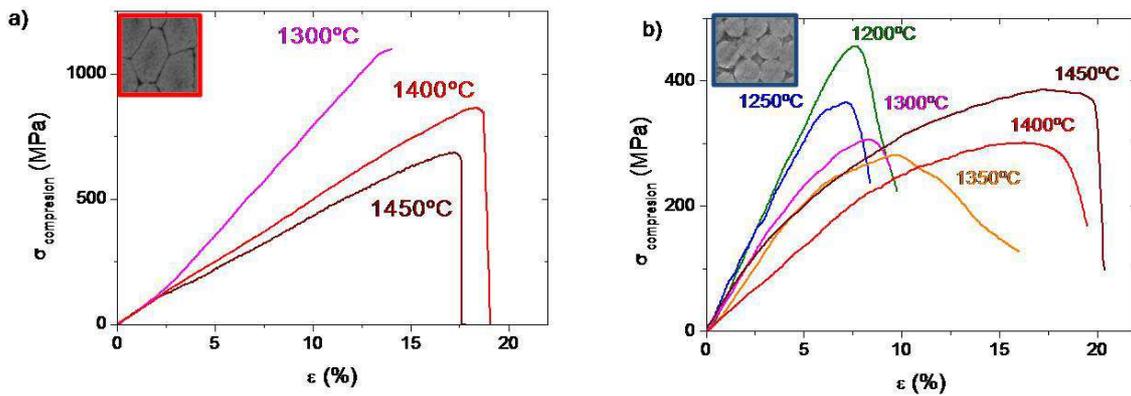


Figura 5.14 Curvas tensión-deformación de ensayos de compresión del SA-Tyrannohex (a) y Tyrannohex (b) para las diferentes temperaturas de estudio. Se ha representado una curva por material y temperatura por claridad.

Las micrografías SEM de las muestras ensayadas nos dan una mejor idea de cómo se ha producido la fractura en estos materiales. Si observamos las muestras completas en la Figura 5.15 vemos que se han fracturado en el modo típico en que fallan los cerámicos en compresión sujetos a pequeñas fricciones con las pastillas o fuerzas de confinamiento laterales. Estos materiales acaban fallando consecuencia de tensiones de cizalla generadas en su diagonal [11]. Las imágenes de la superficie de fractura perpendicular a la dirección de aplicación de la carga, recogidas en la Figura 5.16 muestran fractura de fibras en las distintas capas o niveles. En el caso del Tyrannohex podemos ver en la micrografía c) el arranque (pull-out en inglés) respecto de la matriz de algunas fibras que se han curvado hacia arriba. Es posible que la oxidación que sufren estas superficies de fractura desde el fin del ensayo hasta el enfriamiento dificulte la visión de más fibras que se han desligado de la matriz. En imágenes SEM de mayor magnificación se observan grietas originadas en muestras de Tyrannohex tras ser comprimidas a 1200 y 1250 °C en la Figura 5.17. Mientras que a 1200 °C las grietas parecen fracturar todas las

fibras que encuentran a su paso, a 1250 °C es común encontrar mayor número de grietas que se propagan en un plano que es paralelo a fibras y no perpendicular a ellas. Esto podría deberse a que la SiO₂ de la matriz, más abundante en el camino de la grieta cuando se propaga en el plano perpendicular a las fibras, está sellando las puntas de grieta y por tanto reduciendo tensiones. Este efecto se aprecia en las micrografías a partir de 1250 °C, esto es, por encima de la temperatura de transición vítrea de la SiO₂.

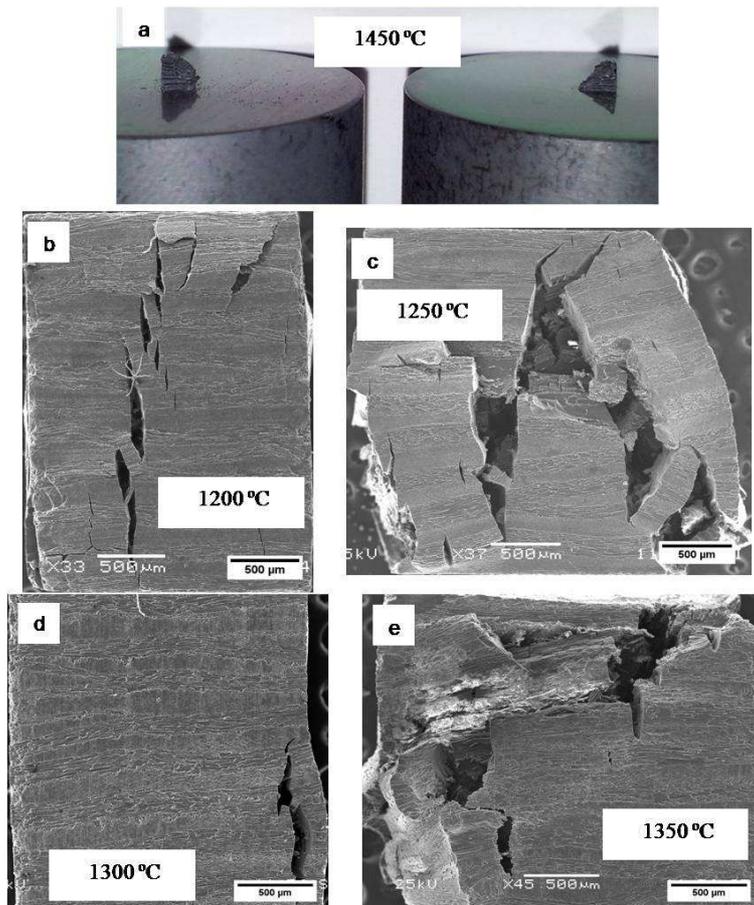


Figura 5.15 a) Imagen de las dos partes en que se fractura una muestra de SA-Tyrannohex tras ser ensayada en compresión a 1450 °C sobre las pastillas de α -SiC usadas en el ensayo. Micrografías SEM de muestras de Tyrannohex tras ser ensayadas en compresión a 1200 °C (b), 1250 °C (c), 1300 °C (d) y 1350 °C (e). En estas imágenes de baja magnificación se observa la cara lateral completa de las muestras comprimidas. La dirección de aplicación de la carga coincide con la vertical en todas las imágenes. El hecho de que el daño sea mayor en las muestras c) y e) se debe a que estos ensayos se detuvieron transcurrido un tiempo mayor desde el inicio de bajada de la carga que los anteriores casos.

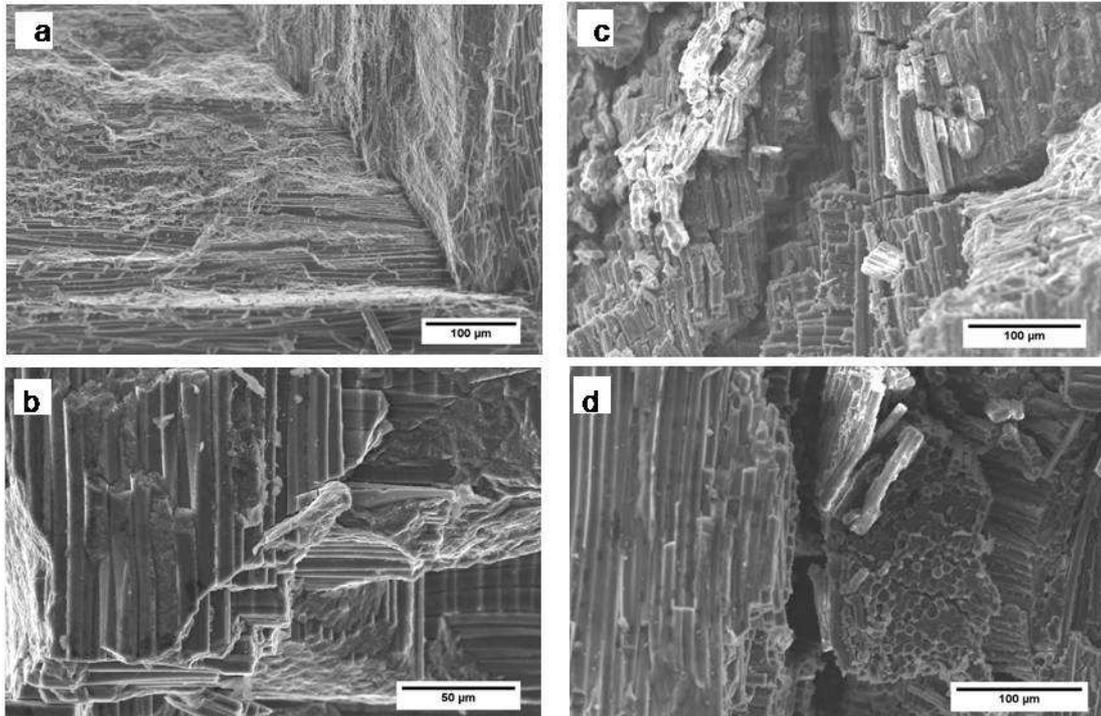


Figura 5.16 Micrografías SEM de superficies de fractura perpendiculares a la dirección de aplicación de la carga de muestras ensayadas en compresión a 1300 °C. a) y b) Superficies de fractura de una muestra de SA-Tyrannohex. c) y d) Superficies de fractura de una muestra de Tyrannohex.

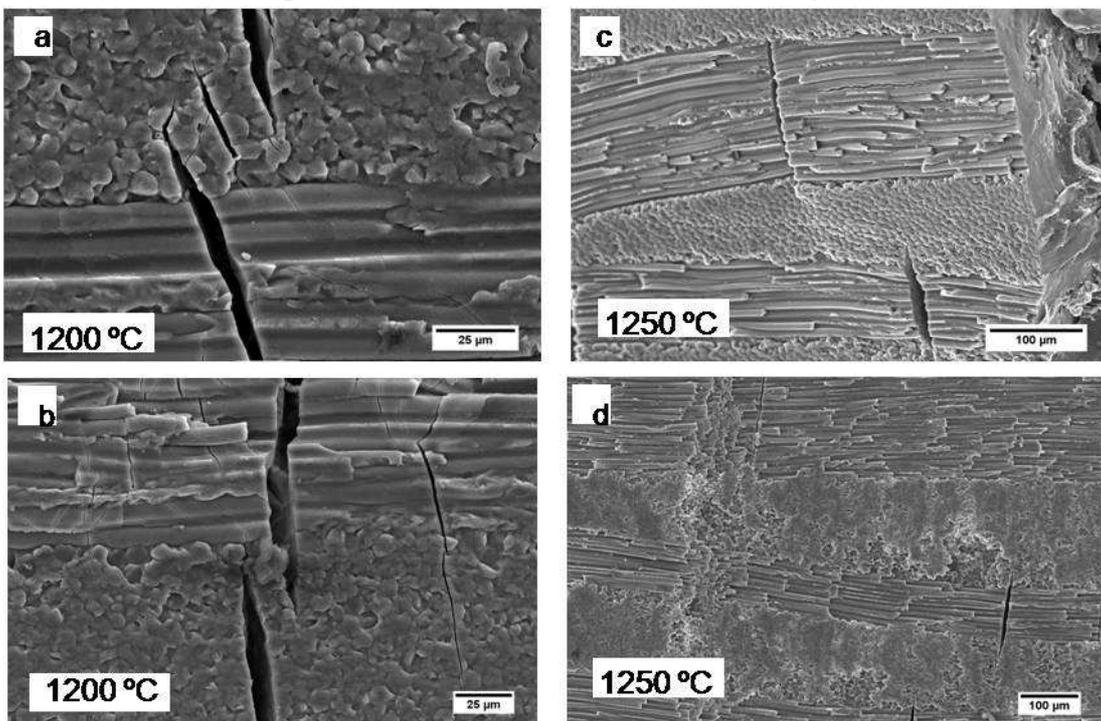


Figura 5.17 Micrografías SEM de la cara lateral de muestras de Tyrannohex tras ser ensayadas en compresión, aplicando la carga en la dirección de la vertical de las imágenes, a 1200 °C (a, b) y 1250 °C (c,d).

Como se indicó previamente en la Introducción, el objetivo de este estudio era determinar los parámetros iniciales a utilizar en un estudio del comportamiento en fluencia de estos compuestos. En el rango de temperatura analizado no se observa en las curvas tensión-deformación de la Figura 5.14 aparente comportamiento plástico en el caso del SA-Tyrannohex por lo que habría que recurrir a temperaturas más elevadas para un estudio del comportamiento en fluencia de este material, esto es 1500 °C. En el caso del Tyrannohex, a partir de 1400 °C cabe pensar que hay cierta plasticidad dada la forma de sus curvas tensión-deformación. Para confirmar si se trata de plasticidad y no de una estabilización de carga consecuencia de aparición de grietas o defectos en la muestra, uno de los ensayos realizados a 1450 °C se ha detenido antes de que se produjese la bajada de carga. La muestra de este ensayo se ha observado con SEM y las micrografías se recogen en la Figura 5.18. Como podemos ver en la imagen a), hay cierta deformación o abarrilamiento causado por la deformación irreversible que tiene lugar durante el ensayo, en presencia de fricción entre muestra y pastillas. Las telas cerámicas parecen curvadas, pero no significativamente más curvadas que en muestras sin ensayar como la representada en la Figura 5.12. Con mayor magnificación observamos claramente la existencia de grietas en esta muestra en la Figura 5.18 b) y c). No podemos asegurar que estas grietas no se hayan generado en el enfriamiento. Para confirmar pues si se ha producido deformación plástica, sería necesario un estudio más profundo de la microestructura. En cualquier caso, parece lógico iniciar el estudio del comportamiento en fluencia del Tyrannohex a partir de 1400 °C y con cargas entre 1/2 y 2/3 de la máxima carga alcanzada en compresión.

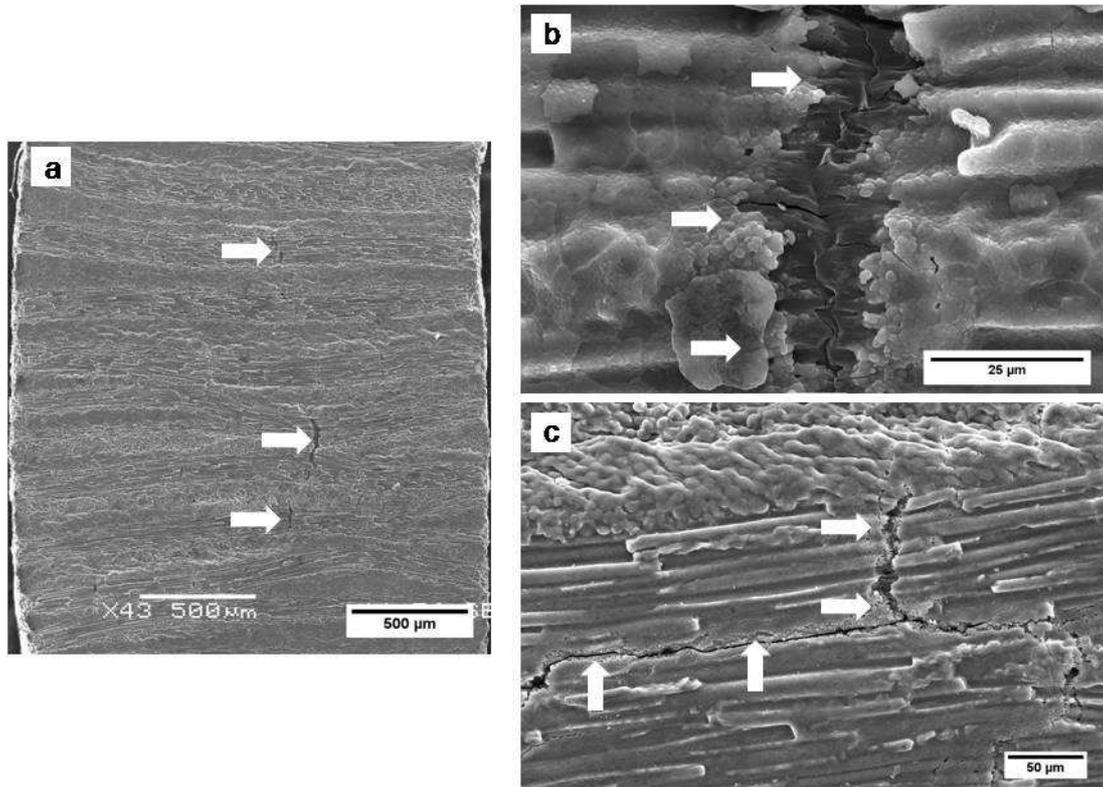


Figura 5.18 Micrografías SEM de una muestra de Tyrannohex ensayada en compresión a 1450 °C. El ensayo se detuvo cuando la carga había alcanzado su valor máximo y antes de que comenzase a bajar. a) Micrografía de baja magnificación en la que puede verse la cara lateral completa de la muestra ensayada. b) y c) Micrografías de mayor magnificación de las zonas de la cara anterior en que se han encontrado grietas. La dirección de aplicación de la carga coincide con la vertical en todas las imágenes. Las flechas de color blanco señalan las grietas.

5.4. Comportamiento en fluencia.

5.4.1. Materiales y procedimiento experimental.

5.4.1.1. Materiales.

Lingotes comerciales de SA-TyrannohexTM y TyrannohexTM de 3 mm de espesor se han cortado en paralelepípedos de dimensiones aproximadas 2 x 2 x 3 mm. Los cortes se realizaron con una cortadora de baja velocidad, *ISOMET Low speed saw*, con cuchilla de diamante. Las caras sobre las que se ejerce la carga son planoparalelas sin necesidad de rectificación pues son caras de prensado y no de corte. La mayor de las dimensiones de estos paralelepípedos es paralela a la dirección de prensado del material como puede

verse en la Figura 5.12. Son muestras idénticas a las empleadas en los ensayos de compresión a velocidad de travesía constante.

5.4.1.2. Ensayos de fluencia.

Los ensayos de compresión a carga constante se han realizado en airea temperaturas de 1400, 1450 y 1500 °C y cargas nominales entre 150 y 230 MPa para el Tyrannohex. Para el SA-Tyrannohex se ha realizado un ensayo a 1500 °C y 400 MPa. Todos estos ensayos se han llevado a cabo en una máquina M/SCM-2-F.P (Microtest, Madrid) en la que la carga es aplicada mediante una palanca acoplada al pistón móvil que es el superior. Los pistones cilíndricos que emplea son de Al₂O₃policristalina de alta pureza de 25 mm de diámetro y 500 mm de altura. Se usaron pastillas de Al₂O₃ para proteger los pistones y pastillas de α-SiC para evitar indentaciones de las muestras en las pastillas. La alta temperatura se consigue utilizando hornos acoplados a la máquina de fluencia. Un termopar de tipo B situado junto a la muestra permite medir la temperatura real del experimento en todo momento. Durante el proceso de calentamiento inicial realizado a 10 °C / min se mantuvo una pequeña carga de contacto equivalente a una tensión de 2,5MPa para evitar movimiento de la muestra. Tras alcanzar la temperatura de trabajo se dejó estabilizar el sistema durante 1,5 h antes de comenzar cada ensayo. Los ensayos se detuvieron cuando la deformación plástica de las muestras llegó a ~20 %.

Las magnitudes mecánicas deformación real ε y velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}$ se han hallado a partir de las magnitudes medidas, tiempo t y altura instantánea de la muestra deformada $l(t)$, teniendo en cuenta que la altura inicial de la muestra es l_0 como sigue:

$$(5.7) \quad \varepsilon(t) = \ln \frac{l_0}{l(t)}$$

$$(5.8) \quad \dot{\varepsilon}(t) \cong - \frac{1}{l(t)} \frac{\Delta l(t)}{\Delta t}$$

5.4.1.3. Determinación de los parámetros de fluencia.

La velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}$ en el estado estacionario, donde es independiente del valor de la deformación, se ha determinado en cada uno de los ensayos calculando el valor medio en las curvas de fluencia $\log \dot{\varepsilon} - \varepsilon$ de los puntos correspondientes al último 10% de deformación medido y se ha tomado una desviación estándar como su error.

La velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ en el régimen de fluencia estacionaria depende de la temperatura de ensayo T y de la carga aplicada σ como indica la ecuación de Mukherjee-Bird-Dorn[23]:

$$(5.9) \quad \dot{\epsilon} = \frac{AD_0Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n e^{-Q/RT}$$

donde n es el exponente de tensiones, Q la energía de activación para la fluencia y $R = 8,3144621$ J/Kmol la constante de los gases ideales. El resto de parámetros son parámetros característicos del material como G , módulo en cizalla, o su microestructura como d , tamaño de grano, b , módulo del vector de Burger.

Para la determinación de los parámetros de fluencia se ha seguido el método convencional, que consiste en comparar una serie de experimentos sobre muestras idénticas alterando una sola variable del ensayo y dejando constantes las demás. Teniendo en cuenta la dependencia reflejada en la ecuación (5.9), el exponente de tensiones n se ha obtenido como la pendiente de la curva $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$ para cada valor de la temperatura. La pendiente de la curva $\log \dot{\epsilon} - (1/T)$ para cada valor de carga es proporcional a la energía de activación Q .

5.4.2. Resultados experimentales y discusión.

5.4.2.1. Comportamiento en fluencia del Tyrannohex.

En la Figura 5.19 se presentan las curvas de fluencia $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ de los ensayos realizados con el Tyrannohex bajo diferentes cargas a las cuatro temperaturas estudiadas. En los ensayos llevados a cabo a 1400 °C se observa que para una carga 250 MPa no se alcanza un estado estacionario, caracterizado por una velocidad de deformación constante, sino que ésta alcanza un mínimo para luego subir, y esta subida está asociada normalmente a la producción de daños en el material. Para esta misma temperatura y para las cargas de 150 y 200 MPa tampoco se alcanzó el estacionario. Los valores de velocidad estacionaria de deformación se han representado frente a la carga aplicada para las temperaturas de 1400, 1450 y 1500 °C en la Figura 5.20.

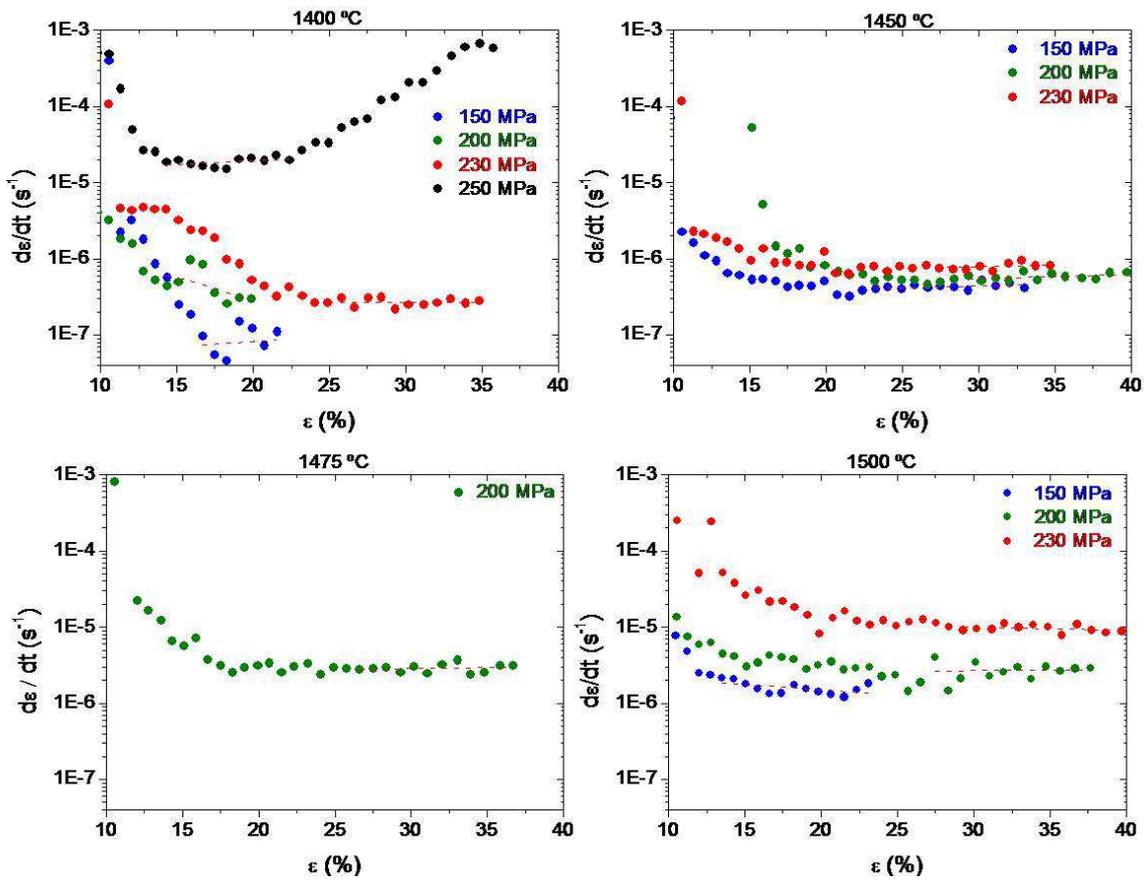


Figura 5.19 Curvas de fluencia $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ de los ensayos realizados con el Tyrannohex a diferentes temperaturas y cargas.

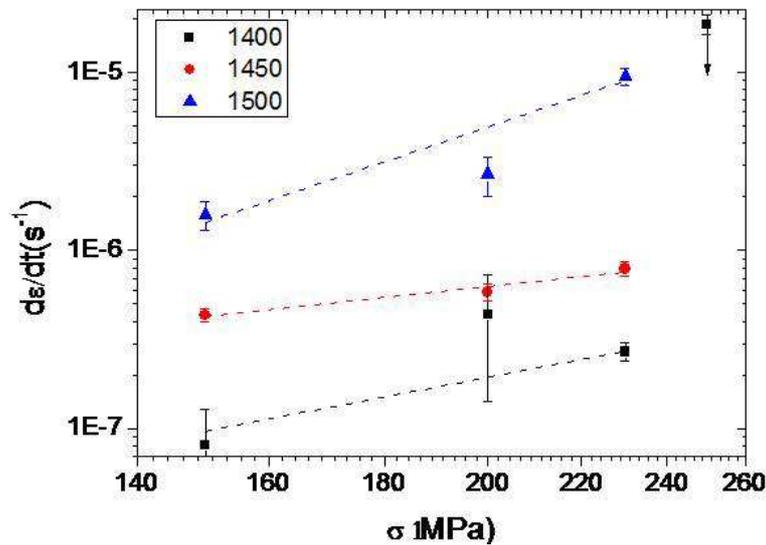


Figura 5.20 Valores obtenidos para el Tyrannohex de $\log \dot{\epsilon}$ frente a $\log \sigma$ para las diferentes temperaturas de ensayo. Las líneas representan el mejor ajuste obtenido por mínimos cuadrados.

Los exponentes de tensiones calculados para cada temperatura, a partir de las pendientes de las rectas de mejor ajuste de estos puntos, quedan recogidos en la Tabla 5.1

T (°C)	n ± Δn
1400	2,4 ± 1,6
1450	1,35 ± 0,24
1500	4,2±1,2

Tabla 5.1 Valores de los exponentes de tensión obtenidos para cada temperatura a partir de las pendientes de las rectas de mejor ajuste de la Figura 5.20.

Como puede verse en la Tabla 5.1, el valor del exponente de tensiones cambia con la temperatura, lo que podría indicar un cambio en el mecanismo de deformación. Sin embargo, dado que no en todos los ensayos llevados a cabo a 1400 °C la velocidad de deformación alcanzó un estacionario, no consideramos fiable el valor obtenido a esta temperatura. El valor de $n=1,35\pm 0,24$ obtenido para 1450 °C es compatible con una fluencia por flujo viscoso, como la observada en cerámicos con una fase vítrea secundaria [24]. Posiblemente la SiO₂ que rellena los intersticios entre las fibras esté fluyendo hacia fuera, contribuyendo de este modo a la deformación plástica observada. Se han cortado secciones transversales de algunas de las muestras ensayadas a 1400 °C y se han observado con microscopía electrónica de barrido. En la Figura 5.21 se puede ver cómo cerca de la cara externa de la muestra se observa un enriquecimiento en O. Esto puede deberse bien a que la muestra sufre oxidación durante el ensayo, bien a que la SiO₂ está fluyendo hacia fuera. Es necesario un estudio más profundo de las muestras ensayadas, por ejemplo con microscopía electrónica de transmisión, para confirmar qué está sucediendo.

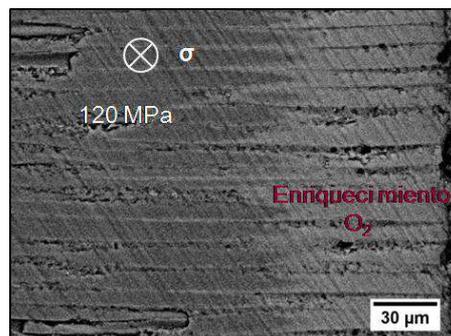


Figura 5.21 Micrografía SEM de electrones retrodispersados de una sección transversal cortada en una muestra de Tyrannohex ensayada en fluencia a 1400 °C bajo 120 MPa de carga nominal. Análisis de EDS revelan un enriquecimiento en O₂ (color más claro en la imagen) en las cercanías de la cara externa de la muestra.

5.4.2.2. Comportamiento en fluencia del SA-Tyrannohex.

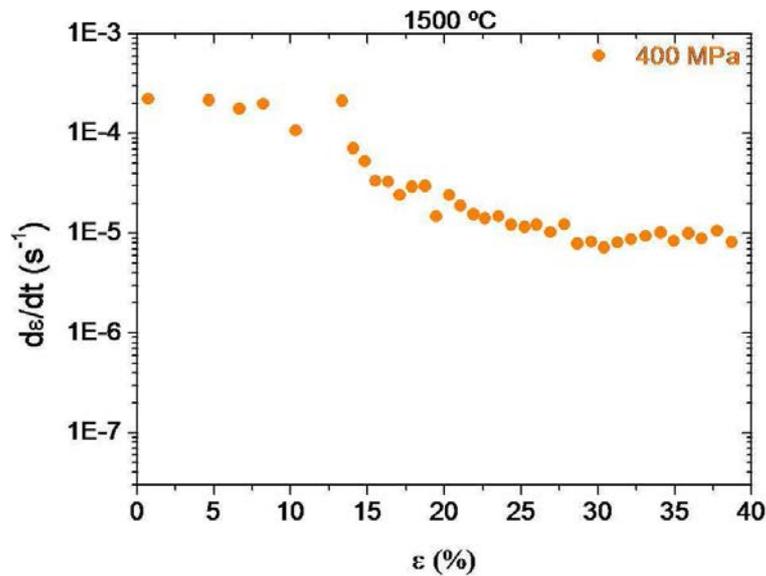


Figura 5.22 Curva de fluencia $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ del ensayo realizado con el SA-Tyrannohex a 1500 °C y 400 MPa. La velocidad de deformación en el estacionario toma el valor $\sim 9 \cdot 10^{-6} s^{-1}$.

En la figura Figura 5.22 se ha representado la curva de fluencia $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ del ensayo realizado con el SA-Tyrannohex a 1500 °C y 400 MPa. La velocidad de deformación en el estacionario toma el valor $\sim 9 \cdot 10^{-6} s^{-1}$. Ishikawa [25] recopila el estudio en fluencia llevado a cabo en tracción sobre las fibras SA a las temperaturas de 1300 y 1400 °C. No conocemos datos del comportamiento ante fluencia de las fibras a la temperatura aquí estudiada para poder comparar.

5.5. Conclusiones

Se han llevado a cabo ensayos de flexión en cuatro puntos sobre barras preoxidadas de ambos compuestos. Estos ensayos se han realizado en aire a 25, 1000, 1200 y 1400 °C. Los principales resultados encontrados son:

- La resistencia en flexión del SA-Tyrannohex, ~ 250 -260 MPa, se mantiene constante con la temperatura debido a la alta estabilidad térmica de sus fibras y a que la preoxidación protege al compuesto de la degradación.
- La resistencia en flexión del Tyrannohex aumenta ligeramente desde los 220 MPa iniciales a ~ 250 MPa para la temperatura más alta, probablemente debido a un reblandecimiento de su matriz de SiO_2 .

- Mientras que la fractura del SA-Tyrannohex es abrupta, en el caso del Tyrannohex se produce de forma escalonada, siendo clara la delaminación de las distintas capas. El mayor volumen de fibras en el primer compuesto y la ausencia de matriz propiamente dicha pueden explicar esta diferencia. En ambos casos la interfase de C que rodea a las fibras juega un papel esencial en la propagación de grietas.

Barras de ambos compuestos se han sometido a choques térmicos de 1000, 1200 y 1400 °C, enfriando en un baño frío de aceite de silicona tras calentar en un horno durante varios minutos. Estos choques térmicos no afectan significativamente a su resistencia a la flexión a temperatura ambiente:

- En las curvas tensión-deformación de los ensayos de flexión de ambos materiales no se observa cambio en el modo de fractura ni diferencia apreciable en la pendiente, esto es, en el módulo elástico, en comparación con los mismos materiales sin ser sometidos a choque térmico.
- Ambos compuestos conservan ~ 90% de su resistencia a la flexión a temperatura ambiente tras ser sometidos a choque térmico de hasta 1400 °C. Esta alta resistencia al choque térmico puede atribuirse a la presencia de la interfase de C que rodea a las fibras, que defleca eficientemente las grietas generadas en el choque consecuencia de las tensiones térmicas. Otro factor que ayuda al escaso deterioro de la resistencia de los materiales es la preoxidación previa al choque que los protege de la oxidación.
- Observación con microscopía electrónica de barrido de las muestras de Tyrannohex ensayadas revela que la propagación de grietas tras los ensayos mecánicos se produce principalmente entre planos de fibras con orientaciones diferentes. Posiblemente el choque térmico esté causando pérdida de integridad entre planos de fibras.

Los ensayos de compresión llevados a cabo a alta temperatura y velocidad de travesía constante de 1 µm/min, aplicando la carga en la dirección de prensado de los compuestos, muestran que:

- La tensión máxima soportada por el SA-Tyrannohex es 3-2 veces superior a la soportada por el Tyrannohex. Un mayor volumen ocupado por fibras en el

primer compuesto y unas fibras altamente cristalinas con una composición casi estequiométrica de SiC pueden explicar esta diferencia.

- La variación de la resistencia en compresión con la temperatura de ensayo es diferente en ambos compuestos. En el SA-Tyrannohex se observa una disminución de 1100 MPa a 700 MPa en el rango 1300 - 1450 °C. Este deterioro en la resistencia mecánica se atribuye en otros estudios mecánicos en aire a un aumento del tamaño de grano de SiC en las fibras a partir de 1300 °C. La resistencia del Tyrannohex desciende ligeramente de los 450 MPa a 1200 °C para comenzar un lento aumento a partir de 1350 °C hasta 375 MPa a 1450 °C. Este incremento puede atribuirse a un reblandecimiento de la SiO₂ o a la aparición de cierta plasticidad en ella.
- La no aparición de signos de plasticidad en las curvas tensión-deformación del SA-Tyrannohex nos indica que un estudio en fluencia de este compuesto debe iniciarse a temperaturas superiores a 1450 °C. Las curvas de compresión del Tyrannohex revelan que podría iniciarse su estudio en fluencia a partir de 1400 °C.

El estudio del comportamiento en fluencia del SA-Tyrannohex es aún incompleto y necesita de mucho trabajo adicional. En el caso del Tyrannohex, se ha obtenido el valor de $n=1,35\pm 0,24$ del exponente de tensiones a 1450 °C, compatible con una fluencia por flujo viscoso

5.6. Referencias

1. Jacobson, N.S., E.J. Opila, and K.N. Lee, *Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001. **5**(4): p. 301-309.
2. Ramirez-Rico, J., J. Martinez-Fernandez, and M. Singh, *Effect of oxidation on the compressive strength of sintered SiC-fiber bonded ceramics*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2012. **534**: p. 394-399.
3. Eaton, H.E. and G.D. Linsey, *Accelerated oxidation of SiCCMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(14-15): p. 2741-2747.
4. Allaire, C., J. Allaire, and A. Carbonneau. *Room and high temperature measurement of the elastic properties of refractories using a new apparatus and set-up*. in *LIGHT METALS-WARRENDALE-PROCEEDINGS*-. 2004. TMS.

5. Marshall, D., B.N. Cox, and A.G. Evans, *The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites*. Acta Metallurgica, 1985. **33**(11): p. 2013-2021.
6. Wang, H., R. Singh, and R. Lowden, *Thermal shock behaviour of unidirectional, 0/90, and 2-D woven fibre-reinforced CVI SiC matrix composites*. Journal of materials science, 1997. **32**(12): p. 3305-3313.
7. Evans, A., et al., *The fracture energy of bimaterial interfaces*. Metallurgical Transactions A, 1990. **21**(9): p. 2419-2429.
8. Ishikawa, T., et al., *High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200 degrees C*. Nature, 1998. **391**(6669): p. 773-775.
9. Ishikawa, T., et al., *Structure and properties of Si-Ti-C-O fibre-bonded ceramic material*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(24): p. 6218-6222.
10. Ishikawa, T., *Advances in inorganic fibers*. Polymeric and Inorganic Fibers, 2005. **178**: p. 109-144.
11. Meyers, M.A. and K.K. Chawla, *Mechanical behavior of materials*. Vol. 1. 1998, New Jersey: Prentice-Hall. 412-416.
12. Yin, X., et al., *Thermal shock behavior of 3-dimensional C/SiC composite*. Carbon, 2002. **40**(6): p. 905-910.
13. Evans, A.G., J.W. Hutchinson, and R.M. Mcmeeking, *Stress-Strain Behavior of Metal Matrix Composites with Discontinuous Reinforcements*. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1991. **25**(1): p. 3-8.
14. Bhatt, R.T. and R.E. Phillips, *Thermal Effects on the Mechanical-Properties of Sic Fiber Reinforced Reaction-Bonded Silicon-Nitride Matrix Composites*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(7): p. 3401-3407.
15. Yin, X.W., et al., *Thermal shock behavior of 3-dimensional C/SiC composite*. Carbon, 2002. **40**(6): p. 905-910.
16. Chawla, K.K., *Composite Materials. Science and Engineering*. 1998, New York: Springer-Verlag New York. 244-245.
17. Ceramics, S.-G., *Hexoloy SA Silicon Carbide Technical Data* S.-G. Ceramics, Editor. 2012, Saint-Gobain Ceramics: New York.
18. Ube Industries, L., *SA-Tyrannohex Technical Datasheet*.
19. Ube Industries, L., *Tyrannohex Technical Datasheet*.
20. Wang, H., R.N. Singh, and R.A. Lowden, *Thermal shock behaviour of unidirectional, 0 degrees/90 degrees, and 2-D woven fibre-reinforced CVI SiC matrix composites*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(12): p. 3305-3313.
21. Chawla, K.K., *Composite Materials. Science and Engineering*. Vol. 1. 1998: Springer-Verlag New York. 396.

22. Matsunaga, T., et al., *Thermomechanical Performance of Si-Ti-C-O and Sintered SiC Fiber-Bonded Ceramics at High Temperatures*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(2): p. 273-281.
23. Mukherje.Ak, J.E. Bird, and J.E. Dorn, *Experimental Correlations for High-Temperature Creep*. Asm Transactions Quarterly, 1969. **62**(1): p. 155-&.
24. Dryden, J.R., *On the creep in ceramics due to a viscous grain boundary phase*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2000. **48**(10): p. 2115-2135.
25. Ishikawa, T., *Advances in inorganic fibers*, in *Polymeric and Inorganic Fibers*. 2005, Springer. p. 109-144.

Capítulo 6. Respuesta tribológica del SA-Tyrannohex.

Capítulo 6. Respuesta tribológica del SA-Tyrannohex.	¡Error! Marcador no definido.
6.1. Introducción.	¡Error! Marcador no definido.
6.2. Materiales y métodos experimentales.	¡Error! Marcador no definido.
6.2.1. Materiales.	¡Error! Marcador no definido.
6.2.2. Ensayos de tribología.	¡Error! Marcador no definido.
6.2.3. Caracterización del desgaste de las muestras ensayadas.	¡Error! Marcador no definido.
6.3. Resultados experimentales y discusión.	¡Error! Marcador no definido.
6.3.1. Dependencia con la carga.	¡Error! Marcador no definido.
6.3.2. Dependencia con la velocidad.	¡Error! Marcador no definido.
6.4. Conclusiones.	¡Error! Marcador no definido.
6.5. Referencias.	¡Error! Marcador no definido.

6.1. Introducción.

Como ya se mencionó en el capítulo de Antecedentes, los materiales compuestos como los estudiados en esta tesis, dadas sus excelentes propiedades termomecánicas, tienen aplicaciones como materiales estructurales a alta temperatura. En muchas de estas aplicaciones se ven sometidos a desgaste consecuencia de roces y deslizamientos que se originan con piezas adyacentes de otros materiales. Cobra por tanto importancia determinar la resistencia que presentan al desgaste ante condiciones de rozamiento.

En este capítulo se exponen y analizan los resultados de estudios de tribología llevados a cabo sobre el compuesto SA-Tyrannohex usando como material de contacto Si_3N_4 . Se ha medido el coeficiente de rozamiento y el desgaste de ambos materiales bajo diferentes condiciones de carga y de velocidad de deslizamiento entre ambos. Así mismo, se ha realizado una caracterización microestructural del compuesto cerámico tras los ensayos para tratar de determinar el mecanismo causante de su desgaste.

Este trabajo ha dado lugar a una publicación científica en una revista de alto impacto : Vera, M., J. Ramirez-Rico, J. Martinez-Fernandez and M. Singh (2015). "Sliding wear resistance of sintered SiC-fiber bonded ceramics." International Journal of Refractory Metals and Hard Materials **49**: 232-239.

Capítulo 7. Uniones.

Capítulo 7. Uniones.	95
7.1. Introducción.	96
7.2. Unión cerámico-metal	97
7.2.1. Materiales y métodos experimentales.	97
7.2.1.1. Materiales.	97
7.2.1.2. Proceso de unión.	98
7.2.1.3. Evaluación de las propiedades de la unión.	100
7.2.1.3.1. Estudio de la morfología.	100
7.2.1.3.2. Estudio de la resistencia mecánica.	100
7.2.1.3.3. Estudio de la conductividad térmica.	101
7.2.2. Resultados experimentales y discusión.	103
7.2.2.1. Morfología de las uniones obtenidas.	103
7.2.2.2. Resistencia mecánica de las uniones.	112
7.2.2.3. Propiedades térmicas de los materiales y la unión.	115
7.3. Unión cerámico-cerámico	118
7.3.1. Materiales y métodos experimentales.	118
7.3.1.1. Materiales.	118
7.3.1.2. Proceso de unión.	119
7.3.1.3. Evaluación de las propiedades de la unión.	120
7.3.1.3.1. Estudio de la morfología.	120
7.3.1.3.2. Estudio de la resistencia mecánica.	120
7.3.2. Resultados experimentales y discusión.	121
7.3.2.1. Uniones cerámico-cerámico empleando como material de unión el vidrio SAY (SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3).	121
7.3.2.2. Uniones cerámico-cerámico empleando como material de unión el vidrio CA (CaO - Al_2O_3).	124
7.4. Conclusiones.	125
7.5. Referencias.	127

7.1. Introducción.

Como ya se explicó en el capítulo de Antecedentes, la fabricación de piezas de geometrías complejas a partir de compuestos cerámicos como los estudiados en esta tesis resulta difícil y costosa con las técnicas de mecanizado conocidas. Además, en muchas de sus aplicaciones, estos materiales necesitan ser ensamblados a otros materiales, entre ellos metales. Resulta por tanto de interés el estudio de tecnologías de unión e integración para este tipo de compuestos. Estas técnicas permitirán la fabricación de piezas complejas a partir de la unión de partes más sencillas así como el ensamblaje entre materiales diferentes en los dispositivos de aplicación finales.

De entre todos los métodos conocidos, en este trabajo se han estudiado dos mecanismos para obtener uniones del cerámico SA-Tyrannohex consigo mismo y con metales. La soldadura fuerte, una soldadura en la que el metal de relleno se calienta por encima del punto de fusión, se ha empleado para unir el compuesto cerámico con un metal refractario, pensando en posibles aplicaciones de intercambio de calor, dada la alta conductividad térmica de este cerámico. Como metal de relleno se ha usado una aleación Ag-Cu-Ti disponible comercialmente. En lo referente a la unión cerámico-cerámico se ha evaluado el uso de vidrios cerámicos basados en SiO_2 y Al_2O_3 en lugar de las aleaciones, pues es un mecanismo de unión menos costoso y que podría dar lugar a uniones para aplicaciones a más alta temperatura. Además, las propiedades de los vidrios y por ello las de la unión resultante son más fácilmente modificables. Puesto que el material a estudiar es ortótropo, se ha estudiado el efecto de la orientación de las fibras realizando uniones en planos paralelos a las telas cerámicas y en planos perpendiculares.

Así pues en la primera sección de este capítulo se describe el proceso llevado a cabo para obtener la unión cerámico-metal, se analiza la morfología, resistencia mecánica y conductividad térmica de las uniones obtenidas. En la segunda parte se presenta el estudio de las uniones cerámico-cerámico mediante el uso de dos vidrios cerámicos analizando el proceso de unión, la morfología y una caracterización mecánica preliminar de las uniones finales.

Gran parte de este trabajo se ha desarrollado en el Politécnico de Turín (Italia) en colaboración con el grupo de investigación liderado por Mónica Ferraris. En una primera estancia en este centro se desarrollaron las uniones cerámico-metal así como su

caracterización mecánica. Posteriormente se continuó con esta colaboración evaluando el uso de vidrios cerámicos fabricados por dicho grupo en la unión cerámico-cerámico.

7.2. Unión cerámico-metal.

7.2.1. Materiales y métodos experimentales.

7.2.1.1. Materiales.

El compuesto cerámico empleado en el estudio del comportamiento ante la unión es el SA-Tyrannohex (*Ube Industries, Japón*). Su microestructura fue descrita en detalle en el Capítulo 4. El material está constituido por fibras Tyranno-SA, que muestran una sección poligonal, conectadas entre sí por una interfase de C. Las fibras son altamente cristalinas y están constituidas por granos de β -SiC con diámetros entre 200 y 500 nm. En el núcleo de estas fibras se observa un menor tamaño de grano y cierta concentración de C residual.

El metal utilizado es Molibdeno chapado de Cobre, en inglés Cu-Clad Mo, fabricado por *Climax Specialty Metals*. Éste consiste en dos capas de Cu (de alta conductividad y libre de O₂) ligadas a una lámina central de Mo de alta pureza (99,95 %). En este trabajo hemos empleado láminas de 1 mm de espesor en las que la capa de Cu a cada lado representa un 20 % del espesor total, como puede verse en la micrografía de la Figura 7.1.

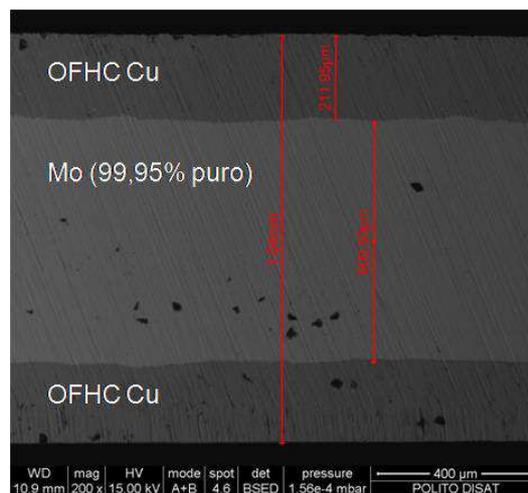


Figura 7.1 Micrografía SEM de una sección transversal de una lámina de Cu-Clad Mo de espesor 1 mm. El espesor de la capa de Cu a cada lado representa un 20 % del espesor total. OFHC Cu son las siglas en inglés para Cu de alta conductividad libre de O₂.

La aleación de relleno empleada es la conocida como Cusil-ABA, distribuida comercialmente por *Morgan Advanced Ceramics (Hayward CA)*. Esta aleación tiene una composición de Ag-Cu cercana a la eutéctica, 63 y 35,25 % en peso respectivamente, y un 1,75 % de Ti, el elemento activo. Dado que esta concentración de Ti es menor que un 2 %, el Ti se encuentra disuelto en la matriz, principalmente en la fase rica en Cu, como una solución sólida [1]. Se han empleado láminas de 50 μm de espesor.

En la Tabla 7.1 se presentan las propiedades de estos tres materiales más relevantes de cara al proceso de unión.

Material	Composición	T_L /°C	E /GPa	YS /MPa	CTE·10 ⁻⁶ /K ⁻¹	%E 1	k /(W/mK)
Cu-Clad Mo	Cu-Mo-Cu (20-60-20 % espesor)	-	283,5		6,5	-	200 (en grosor) 250 (en plano)
Cusil-ABA	63 % Ag - 35,25 % Cu - 1,75 % Ti (% peso)	815	83	271	18,5 (RT-500°C)	20	180
SA-Tyranno hex	Fibras SiC (88% vol) – interfase C	-	303±3* (RT) 200 (1600 °C)	130 (RT- 1500 °C)	3,20-4,55 (perpendicular) (RT-1400°C)	-	71,5-30,2* (perpendicular) 52,2- 23,4*(paralelo) (RT-1400 °C)

Tabla 7.1 Propiedades del metal, Cu-Clad Mo [2], la aleación de relleno, Cusil-ABA [1] y el compuesto cerámico, SA-Tyrannohex [3] empleados en la unión. Se presentan de izquierda a derecha la composición, temperatura de liquidus T_L , módulo de Young E, límite elástico YS, coeficiente de expansión térmica CTE, elongación y conductividad térmica k. Los valores son proporcionados por los fabricantes salvo los señalados con un asterisco que han sido medidos en esta tesis. RT: temperatura ambiente.

7.2.1.2. Proceso de unión.

El proceso por el que se lleva a cabo la unión es relativamente simple. Consiste en colocar una o varias láminas de la aleación de relleno entre el cerámico y el metal y calentar el conjunto hasta una temperatura por encima de la temperatura de liquidus de la aleación para que esta funda. Pasados unos minutos a la temperatura de unión, se inicia el enfriamiento. En la Figura 7.2 se ha representado esquemáticamente la curva de calentamiento empleada en un horno tubular.

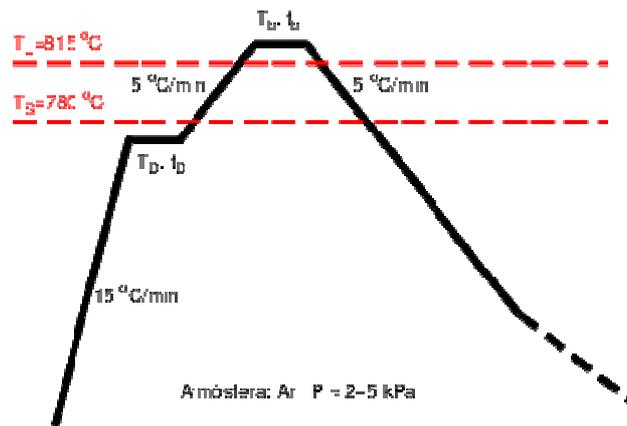


Figura 7.2 Curva de calentamiento del horno empleada en las uniones cerámico-metal. T_L y T_S son las temperaturas de liquidus y solidus de la aleación. Se han estudiado diversos tratamientos: a) $t_D = 0$ min, $T_b = 900$ °C, $t_b = 10$ y 20 min. b) $T_D = 720$ °C, $t_D = 90$ min, $T_b = 860$ y 880 °C, $t_b = 20$ min.

Se han evaluado diferentes tratamientos. La temperatura de unión o T_b empleada ha sido de 860 , 880 y 900 °C y el tiempo de unión t_b de 10 y 20 min. En ocasiones se ha introducido un paso previo en que se mantiene el horno a la temperatura $T_D = 720$ °C, por debajo de la temperatura de solidus de la aleación, durante un tiempo $t_D = 90$ min, tratando de minimizar las diferencias de temperatura entre cerámico y metal, dada la mayor conductividad térmica de este último. La velocidad de enfriamiento debe ser suficientemente lenta para dar tiempo al metal y la aleación a deformar plásticamente y así reducir tensiones térmicas en las interfases entre materiales diferentes. Es importante llevar a cabo el proceso de unión en alto vacío o en una atmósfera inerte. En nuestro caso las uniones se han realizado en una atmósfera de Ar (~ 2 bar). Para asegurar una adecuada limpieza de la atmósfera en el interior del horno se ha dejado circular el flujo de gas inerte durante $0,5-1$ h antes de iniciar el calentamiento. Para evitar problemas de alineamiento o movimientos de las partes se han colocado sobre los bloques a unir unos dados metálicos de Ni o acero refractario que ejercen una presión de $\sim 2 - 5$ kPa. Previamente al proceso de unión, las diferentes partes se limpian en acetona y etanol en ultrasonidos.

Dada la naturaleza ortótropa del compuesto cerámico, se ha estudiado el efecto de la orientación de las fibras realizando uniones en planos paralelos a las telas cerámicas y en planos perpendiculares. Ambos tipos de unión están esquematizados en la Figura 7.3.

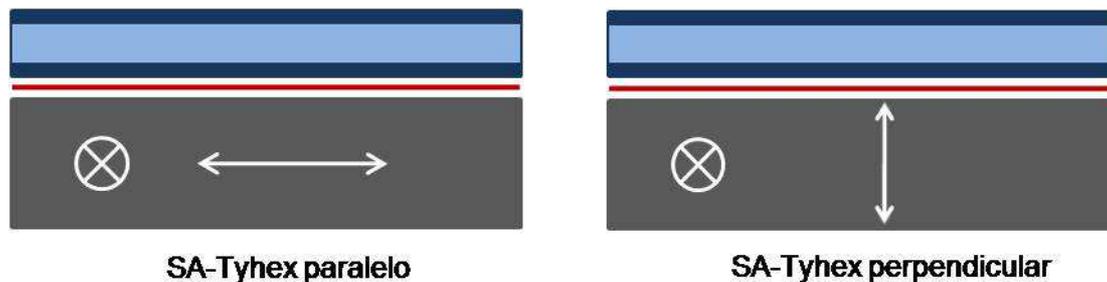


Figura 7.3 Representación esquemática del montaje utilizado en las uniones. En color azul se representa el metal, en color rojo la aleación de relleno y en color gris el compuesto cerámico. Las flechas y aspas en color blanco representan la dirección de las fibras dentro del compuesto de SiC.

7.2.1.3. Evaluación de las propiedades de la unión.

7.2.1.3.1. Estudio de la morfología.

Una vez obtenidas las uniones, se han embutido en resina de metacrilato y se han cortado secciones transversales de las mismas con cuchilla de diamante. Estas secciones se han pulido con papel abrasivo de SiC hasta un tamaño de grano de P4000. Se ha estudiado su microestructura a partir de la observación con microscopía electrónica de barrido. Se observa si la unión es total o parcial y se determina la presencia o no de defectos tales como grietas interlaminares o microporos en la interfase así como en sus alrededores. Se hace uso del microanálisis EDS para determinar la composición de las capas de reacción.

7.2.1.3.2. Estudio de la resistencia mecánica.

Para realizar una primera evaluación de la resistencia mecánica de las uniones obtenidas se han realizado ensayos de compresión a temperatura ambiente usando un utillaje metálico específicamente diseñado para tal efecto. La geometría de este utillaje está esquemáticamente representada en la Figura 7.4. Esta geometría corresponde con la configuración que en inglés se conoce como 'single lap test', y es uno de los ensayos que se usan típicamente para determinar la resistencia aparente en cizalla de uniones entre materiales. El diseño se ha adaptado de la norma ASTM C1292, C1425. Estos ensayos se han llevado a cabo con una máquina *SINTEC D/10a* a una velocidad de travesa constante de 0,5 mm/min. La tensión soportada por la unión se obtiene como el cociente entre la fuerza de compresión máxima soportada y la superficie de contacto entre ambas partes de la unión, cerámico y metal, en nuestro caso 60 mm^2 .

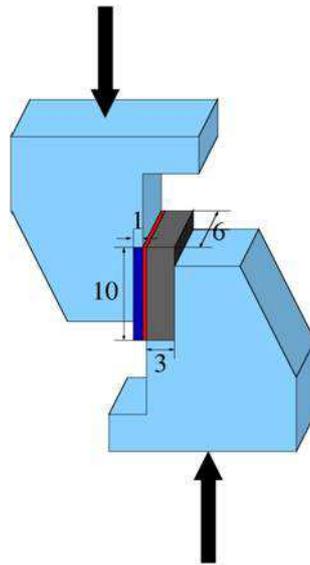


Figura 7.4 Representación esquemática de la configuración geométrica de las uniones cerámico-metal ensayadas en compresión ('single lap tests'). Las dimensiones de las muestras están en mm. El utillaje empleado y representado en color azul claro es metálico. Las flechas de color negro indican la dirección de aplicación de la carga.

Se obtuvieron tres uniones en las que la superficie de unión tenía las dimensiones 10 x 6 mm, el espesor del compuesto cerámico era de 3 mm y el de la lámina metálica de Cu-Clad Mo era de 1 mm. Para fijar estas muestras al utillaje metálico se usó un pegamento basado en epoxy, que falló en dos de las muestras antes de que se produjese el fallo de la unión o de sus partes. El fallo del pegamento se produjo en torno a 15-18 MPa, por tanto sabemos que la resistencia de las uniones analizadas es superior a este valor. Los resultados que se muestran en la sección de resultados corresponden pues a la tercera de las uniones obtenidas, y se obtuvieron usando un nuevo tipo de pegamento más resistente.

7.2.1.3.3. Estudio de la conductividad térmica.

La difusividad térmica de los materiales se ha medido con un equipo *Laser Flash LFA 1600 (Linseis)* disponible en los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla. Esta técnica consiste básicamente en colocar la muestra dentro de un horno a la temperatura a que se desee hacer la medida, el sistema irradia sobre una cara de la misma pulsos de energía programada (láser) que producen un aumento homogéneo de la temperatura de la muestra y la radiación infrarroja (IR) emitida se mide en la otra cara de la muestra con un detector de alta velocidad. Se ha trabajado en vacío. Las muestras previamente a la medida se cubren con espray de grafito. Se ha medido la difusividad

del compuesto cerámico SA-Tyrannohex en el rango desde temperatura ambiente hasta 1400 °C. Para el metal y la unión las medidas se han realizado de temperatura ambiente a 750 °C, por debajo de la temperatura de solidus de la aleación, para evitar un deterioro en sus propiedades. En todos los casos las muestras eran paralelepípedos de dimensiones 10 x 10 mm y espesor 2 mm el cerámico al que se le mide la conductividad aisladamente, 1 mm el Cu-Clad Mo y 2 mm la unión de ambos materiales. Se han realizado tres medidas a cada una de las temperaturas para cada caso. Se ha medido la difusividad del cerámico en dos direcciones transversales, paralela y perpendicular a las fibras cerámicas, para tratar de determinar la influencia de la orientación de las fibras en la propagación del calor a través del material. En el caso de la unión se ha estudiado, al igual que en la evaluación de la resistencia mecánica, la orientación en que las fibras de SiC del compuesto son perpendiculares al plano de la unión. Una representación esquemática de esta configuración puede verse en la Figura 7.5.

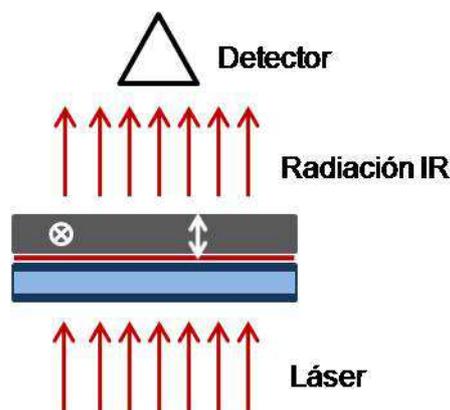


Figura 7.5 Representación esquemática de la unión SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/Cu-Clad Mo en la medida de la difusividad térmica. La flecha y aspa en color blanco indican la dirección de las fibras de SiC en el compuesto. Las flechas en color rojo representan la dirección de propagación del láser y de la radiación IR. El flujo de calor se propaga en la dirección vertical a través del cerámico, paralelamente a algunas fibras y perpendicular a otras. El Cu/Mo/Cu lo recorre transversalmente a las capas de los diferentes metales.

A partir de estas medidas de la difusividad térmica $\alpha(T)$ se obtiene la conductividad térmica $k(T)$ como:

$$(7.1) \quad k(T) = \alpha(T)c_p(T)\rho(T)$$

utilizando los valores de densidad $\rho(T)$ y calores específicos $c_p(T)$ de los materiales que se indican a continuación.

Para el compuesto de SiC, se ha tomado la densidad geométrica medida, $3,10 \text{ g/cm}^3$, como constante con la temperatura, dada la baja expansión térmica del material. El calor específico se calcula a partir de la expresión:

$$(7.2) \quad c_p(T) = 925,65 + 0,3772T - 7,9259 \cdot 10^{-5}T^2 - 3,1946 \cdot 10^7T^{-2}$$

para cada valor de la temperatura. Snead et al. [4] encuentran que esta expresión representa la dependencia con la temperatura del calor específico de diferentes tipos de SiC en el rango de temperaturas $-73^\circ\text{C} - 2127^\circ\text{C}$, con una incertidumbre del 7% hasta 727°C y del 4% para temperaturas mayores.

En el caso del Cu-Clad Mo se ha medido una densidad geométrica de $9,55 \text{ g/cm}^3$. Grobner et al. [2] han medido su calor específico entre 21 y 150°C . De estas medidas hemos tomado su calor específico a 21°C , $0,291 \text{ J/gK}$, y el valor obtenido a 150°C , $0,313 \text{ J/gK}$, se ha tomado como constante a partir de 200°C . Consideramos correcta esta aproximación a partir de 200°C ya que esta temperatura es muy superior, más de 1,2 veces, a las temperaturas de Debye de los componentes del metal, Cu, 70°C [5], y Mo, $(157 \pm 20)^\circ\text{C}$ [6].

Para la unión, SA-Tyrannohex/CusilABA/Cu-Clad Mo, si consideramos que la masa de la aleación es significativamente menor que la masa de las otras dos partes ($\sim 3\%$ de la masa total) el calor específico viene dado por:

$$(7.3) \quad c_p(T) = \frac{m_{SATHX} \cdot c_{pSATHX} + m_{Cu-Mo} \cdot c_{pCu-Mo}}{m_{SATHX} + m_{Cu-Mo}}$$

y la densidad se ha hallado con la regla de las mezclas sin considerar la aleación y se obtiene un valor de $\sim 6,35 \text{ g/cm}^3$.

7.2.2. Resultados experimentales y discusión.

7.2.2.1. Morfología de las uniones obtenidas.

Como se ha explicado anteriormente, se ha evaluado la influencia de distintos parámetros, tales como temperatura y tiempo de unión o número de láminas de aleación de relleno, en la morfología final de las uniones obtenidas. Antes de pasar a analizar dichos resultados, se muestra en la Figura 7.6 un ejemplo de una de las uniones, obtenida a 900°C durante 20 min. En la parte superior de la imagen vemos el compuesto cerámico. En la parte central se observa la lámina de la aleación de relleno,

correspondiendo el color más claro a una mayor presencia de Ag que de Cu. En la parte inferior vemos el metal, Cu-Clad Mo. Tanto en este caso como en todos los estudiados, la unión en la interfase aleación-metal es continua. No presenta poros ni defecto alguno. La Ag y el Cu de la aleación se difunden en la capa superior de Cu del Cu-Clad Mo y este Cu se disuelve en la aleación. No se puede determinar dónde acaba la aleación y dónde comienza el metal. Que la aleación se haga más rica en Cu se espera aumente su ductilidad ayudando a reducir las tensiones térmicas causadas por los diferentes coeficientes de expansión térmica de los materiales en contacto. No se observa estructura de solidificación en la capa de Cu ya que la temperatura de unión ha sido inferior a su temperatura de fusión (1086 °C). Tampoco se ha encontrado con análisis de EDS una concentración apreciable de Ti en la interfase aleación/metal, pensamos consecuencia de la alta afinidad química de este elemento con el C del cerámico. Resultados muy similares se observan en la interfase Cusil-ABA/Cu-Clad Mo en un estudio de unión entre este metal y compuestos de C-C [7].

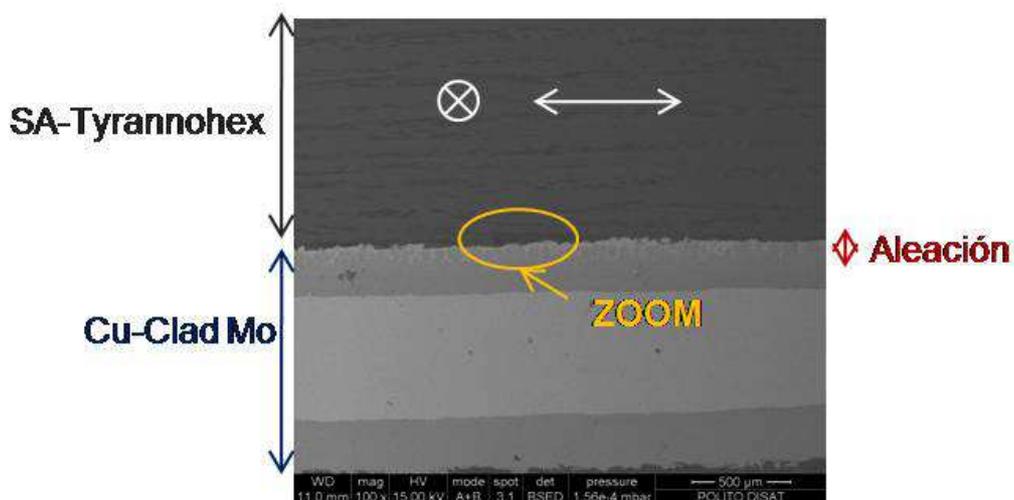


Figura 7.6 Micrografía SEM de baja magnificación de una unión obtenida a 900 °C durante 20 min, sin parada previa en el calentamiento. Se observa el compuesto cerámico arriba, la aleación de relleno en el medio y el metal abajo. Las aspas y flechas de color blanco representan la dirección de las fibras en el compuesto. Se ha rodeado la zona que se observa con mayor magnificación en las demás micrografías de esta sección.

De aquí en adelante nos centraremos en analizar la interfase cerámico-aleación. Así pues, el resto de micrografías de esta sección van a mostrar con mayor magnificación una zona equivalente a la zona rodeada en color amarillo en la Figura 7.6. En la Figura 7.7 se muestran micrografías de esa interfase SA-Tyrannohehex/Cusil-ABA de uniones obtenidas a 900 °C durante 20 min a la izquierda y 10 min a la derecha. La aleación

presenta una microestructura típica eutéctica, con dos fases, una en color claro rica en Ag y otra más oscura rica en Cu. En todos los casos y para las dos orientaciones de las fibras se obtiene una capa de reacción continua y libre de poros y defectos. Se aprecia cómo la aleación llega a todos los intersticios de la superficie del cerámico, reaccionando alrededor de la superficie de las fibras de SiC. Son numerosos los trabajos que acreditan el buen mojado de este tipo de aleaciones en materiales de SiC. Este buen mojado cabe esperar redunde en una buena resistencia mecánica de la unión, ya que no quedan huecos o áreas sin reaccionar que reducirían la adhesión o ayudarían a la propagación de grietas. Cuando el tiempo se reduce a 10 min, la capa de reacción presenta un espesor algo menor y dicho espesor es más uniforme a lo largo de toda la superficie del compuesto.

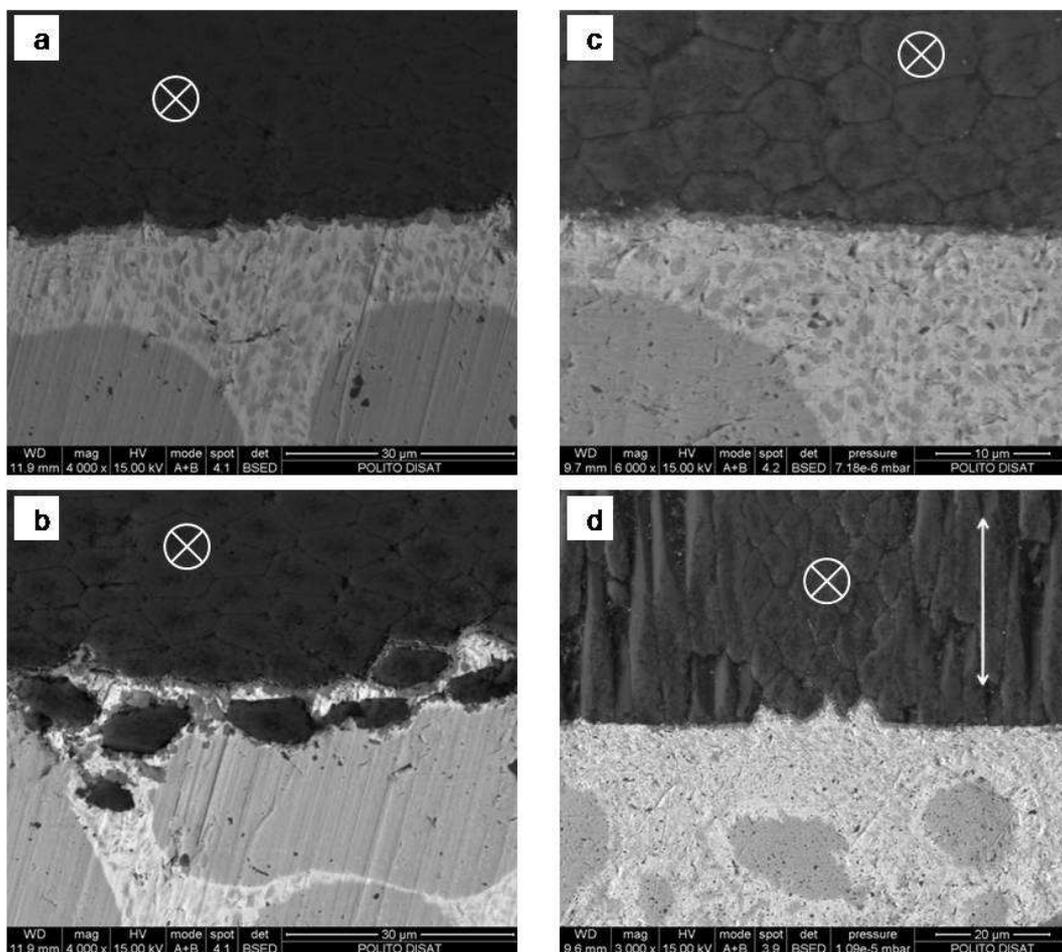


Figura 7.7 Micrografías SEM de la interfase cerámico-aleación de uniones SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/Cu-Clad Mo obtenidas a 900 °C durante 20 min (izquierda) y 10 min (derecha) usando una lámina de la aleación de relleno. Las aspás y flechas en color blanco representan la dirección de las fibras en el compuesto. En todos los casos se observa una unión libre de poros o grietas y una capa de reacción uniforme.

Para tratar de determinar los productos de reacción que se forman en el proceso de unión se ha realizado un estudio con EDS de una zona de la interfase cerámico-aleación. El resultado del mapping se muestra en la Figura 7.8. Como podemos ver, el Ti se concentra en las cercanías de la superficie del cerámico, consecuencia de la alta afinidad química de este elemento con el C. Observamos que coincidiendo con ese enriquecimiento en Ti encontramos un enriquecimiento en C en la primera línea del compuesto, y una alta presencia de Si a continuación.

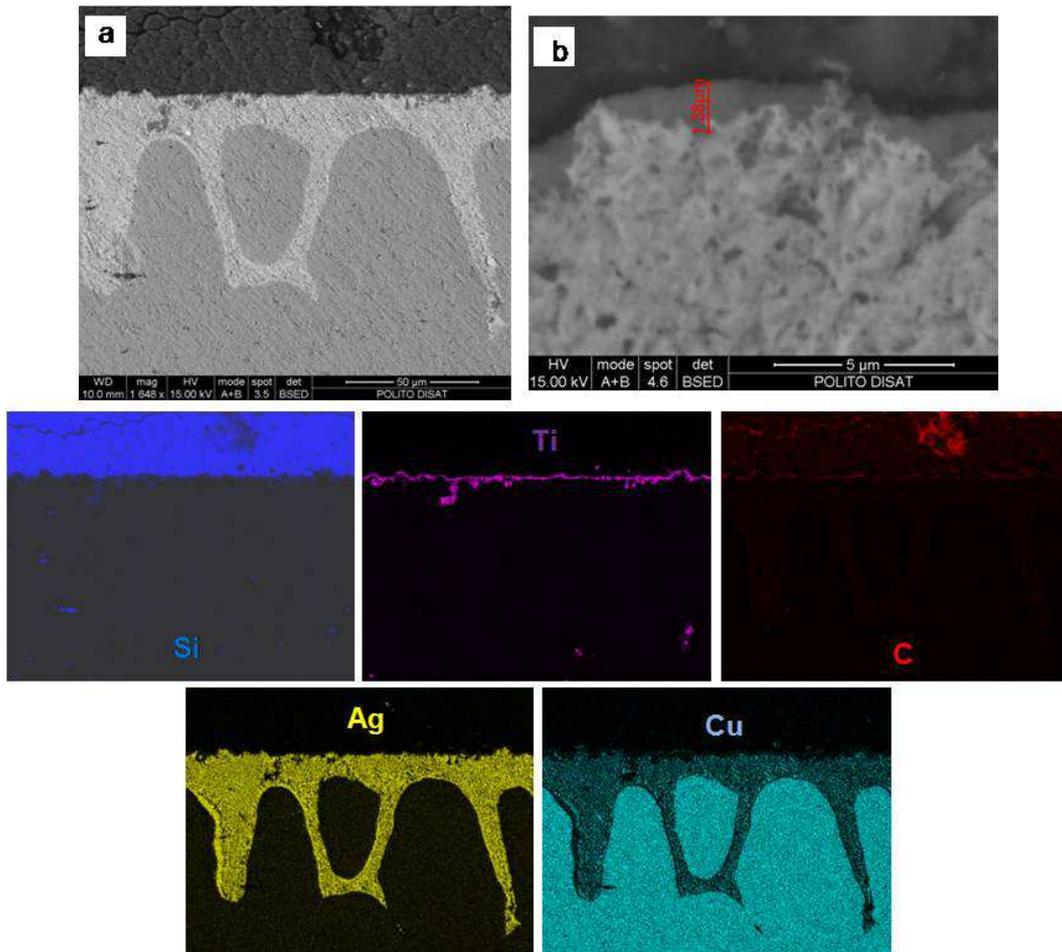


Figura 7.8 Micrografías SEM de una unión obtenida a 900 °C durante 20 min. La imagen a) representa con mayor magnificación la zona rodeada en amarillo en la Figura 7.6. En ella se ven las fibras del compuesto cerámico en la parte superior, que son perpendiculares al plano de la imagen y paralelas al plano de unión. El mapping corresponde a esta imagen. Vemos que la zona clara de la aleación está compuesta mayoritariamente por Ag y la zona oscura por Cu. En la parte inferior de la imagen se ve el Cu de la capa superior del metal, Cu-Clad Mo. Los resultados de EDS muestran una concentración de Ti en la interfase cerámico-aleación coincidente con una concentración de C en las cercanías del compuesto y con Si a continuación. La micrografía b) muestra la capa de reacción con mayor magnificación. Esta capa tiene un espesor de $\approx 1,4\mu\text{m}$.

Estos resultados son similares a los observados en uniones SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/SA-Tyrannohex [8]. La Figura 7.9 representa esquemáticamente la interfase SA-Tyrannohex/Cusil-ABA en estas uniones del cerámico consigo mismo. M. Singh et al. encontraron en este trabajo que, independientemente de la orientación de las fibras en el cerámico, la zona de reacción en la interfase cerámico-aleación está compuesta por una capa de TiC de un espesor de $\sim 1 \mu\text{m}$ junto a la superficie del cerámico, y unos gránulos de dimensiones $\sim 1 - 2 \mu\text{m}$ de siliciuros de Ti a continuación de esta capa. Proponen que la capa de TiC se forma en primer lugar, y los siliciuros se forman en el enfriamiento, tras saturarse la aleación en Si consecuencia de la disolución de SiC que se difunde desde el cerámico a través de la capa de TiC. Iwamoto y Tanaka [9] estudiaron el mecanismo de reacción en una interfase Ag-Cu-Ti/ α -SiC mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución in situ. En dicho trabajo encontraron que la reacción empezaba por una disolución de planos basales de SiC y continuaba con una nucleación epitaxial y crecimiento de partículas de TiC sobre el SiC. No se observó la formación de ningún siliciuro, lo que sugiere que la hipótesis de que estos compuestos se forman durante el enfriamiento es viable.

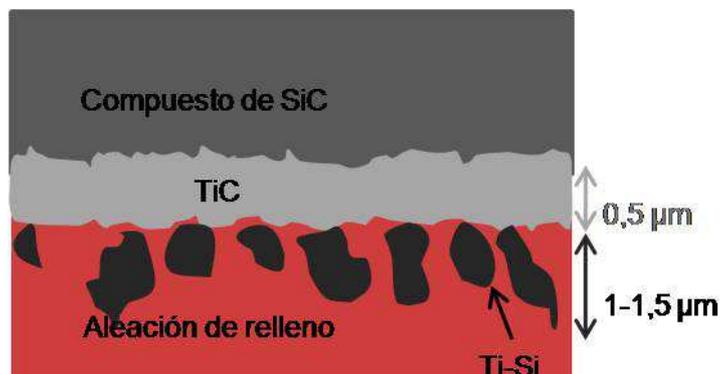


Figura 7.9 Re presentación esquemática de la interfase cerámico-aleación en una unión SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/SA-Tyrannohex obtenida por M. Singh et al [8]. En este trabajo se concluye que una capa de TiC de espesor $\sim 0,5 - 1 \mu\text{m}$ se forma en las cercanías del cerámico y sobre la misma se observan unos compuestos de Si y Ti con forma granular. En este trabajo $T_b=825 \text{ }^\circ\text{C}$ y $t_b= 5 \text{ min}$.

Es lógico pensar que los productos de reacción en nuestro caso sean los mismos que en la unión SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/SA-Tyrannohex dado que la principal diferencia es que en nuestro caso tenemos Cu en la otra interfase de la aleación, lo que no debe afectar a estas reacciones ya que este elemento no interviene en ellas. Las reacciones químicas de formación del TiC son termodinámicamente posibles a la temperatura de

unión empleada, 900 °C, según los cálculos de energía libre por mol de Ti llevados a cabo con el software interactivo disponible en www.factsage.com [10]:



Igualmente la energía libre de formación de diferentes siliciuros de Ti (TiSi_2 , Ti_5Si_3) es negativa para temperaturas inferiores a 900 °C como las alcanzadas durante el enfriamiento.

Análisis de EDS puntuales llevados a cabo en la capa de reacción más cercana al compuesto cerámico han revelado cierta cantidad de Si ($\sim 10\% \text{ at}$). También se observa cierta cantidad de C ($\sim 20\% \text{ at}$) en los gránulos de Ti-Si. Esto podría hacernos pensar en la presencia de compuestos ternarios C-Si-Ti. Sin embargo, al ser estas áreas de diámetro tan reducido, $\leq 1\mu\text{m}$, la detección puntual no es muy exacta. Esa presencia de C o Si podría provenir por ejemplo del SiC adyacente. Tampoco podemos descartar la formación de subcarburos de Ti [8]. En cualquier caso, la técnica de EDS no es muy apropiada para obtener una cuantificación exacta de la cantidad de C, dado su bajo número atómico.

Para estudiar la influencia del espesor de la aleación de relleno en la morfología de las uniones, se han llevado a cabo uniones a 900 °C durante 20 y 10 min, colocando 1 y 2 láminas de Cusil-ABA entre el cerámico y el metal. Micrografías de estas uniones se muestran en la Figura 7.7, 1 lámina de aleación, y Figura 7.10, 2 láminas de aleación. En general, al incrementar el espesor del material de relleno hemos observado un mayor deterioro en el cerámico. Se observa en la Figura 7.10 b) una grieta que se extiende en el cerámico en las cercanías de la capa de reacción a lo largo de toda la superficie de unión. En el caso de uniones en las que las fibras del compuesto son paralelas a la interfase de la unión, trabajamos siempre con la limitación de la baja resistencia interlaminar a la cizalla del SA-Tyrannohex, $\sim 25 \text{ MPa}$ a temperatura ambiente [3], lo que ocasiona como en el caso de la Figura 7.10 a) la delaminación del compuesto si existe propagación de grietas.

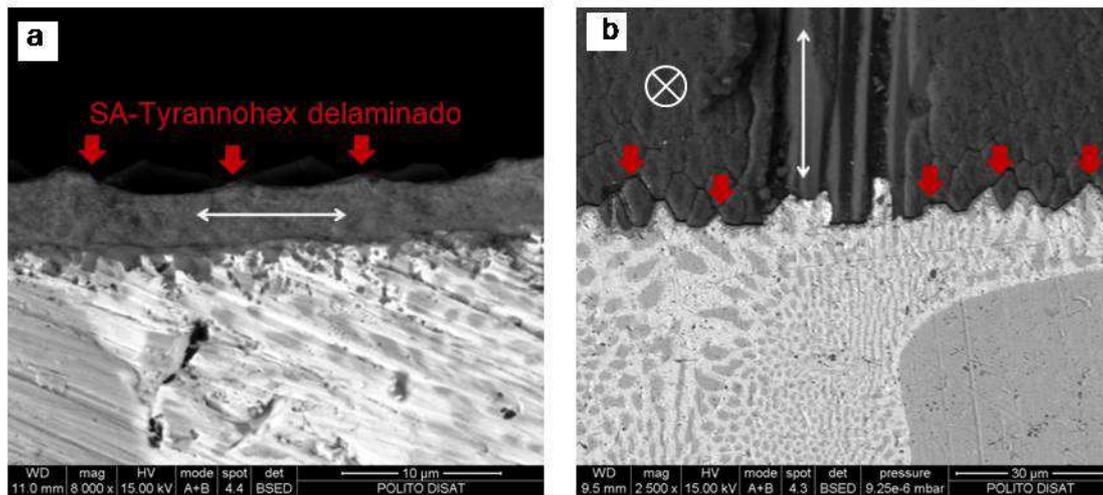


Figura 7.10 Micrografías SEM de la interfase SA-Tyrannohex/Cusil-ABA de uniones con Cu-Clad Mo obtenidas a 900 °C durante 20 min (a) y 10 min (b) usando dos láminas de la aleación de relleno. Las aspas y flechas en color blanco indican la dirección de las fibras en el compuesto cerámico. Las flechas en color rojo señalan grietas producidas en el compuesto. En el primer caso estas grietas han llegado a producir la completa delaminación del cerámico de modo que en la imagen a) se observan tan sólo un par de fibras de SiC adheridas a la aleación.

Hay varios factores a tener en cuenta para tratar de entender por qué el compuesto cerámico presenta grietas al incrementar la cantidad de aleación de relleno. Por un lado, a mayor número de láminas de aleación empleadas mayor cantidad del elemento reactivo, Ti. Esto hace que el espesor de la capa de reacción, que ya estaba presente a lo largo de toda la interfase, se duplique. Se ha encontrado en estudios de uniones de SiC usando aleaciones de relleno Ag-Cu-Ti con diferentes porcentajes de Ti [11] que la resistencia mecánica de la unión disminuye al incrementar el porcentaje de Ti debido al aumento de espesor de una capa de reacción formada por compuestos frágiles, TiC y siliciuros de Ti como en nuestro caso. Además, que la cantidad de Ti sea mayor hace que mayor cantidad de SiC y/o C procedente del compuesto reaccionen químicamente con este elemento, lo que puede redundar en un mayor deterioro de la resistencia del cerámico. Por otro lado, el incremento del espesor de la aleación de relleno, dada la alta ductilidad de la misma, podría ayudar a reducir las tensiones térmicas originadas en el enfriamiento como consecuencia de las diferencias en el coeficiente de expansión térmica de los materiales en contacto. Habría que recurrir a un cálculo de las tensiones térmicas generadas en cada caso para determinar cómo influye este aspecto.

El resultado de introducir un paso previo en el calentamiento manteniendo durante 90 min la temperatura a 720 °C, por debajo de la temperatura de solidus de la aleación,

puede observarse en las micrografías de la Figura 7.11. Para las dos orientaciones de las fibras en el compuesto y las dos temperaturas de unión analizadas, se obtiene unión. Se observa una línea rica en Ti y Si, según análisis de EDS, que se ha señalado en las micrografías con flechas de color rojo, lejos de la interfase con el cerámico.

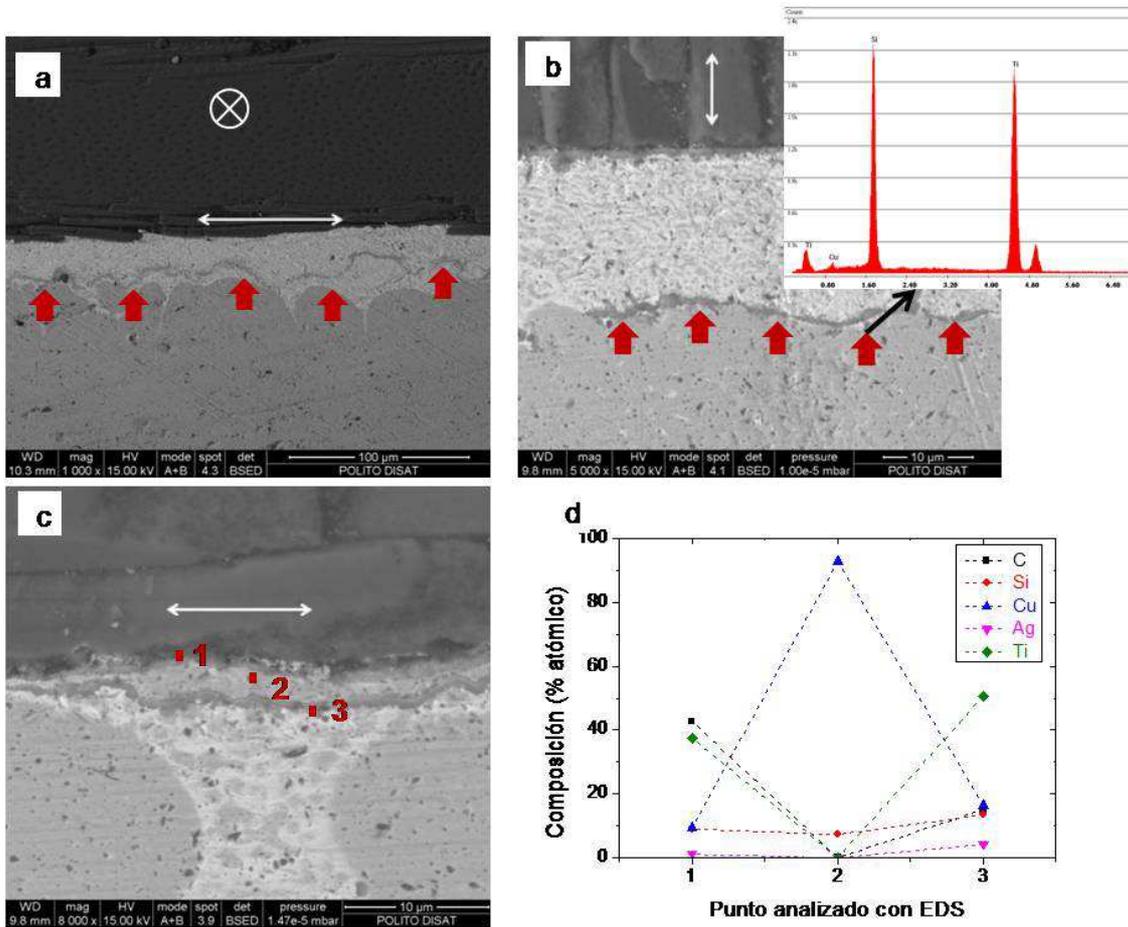


Figura 7.11 Micrografías SEM de la interfase cerámico-aleación en uniones de SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/Cu-Clad Mo obtenidas usando una lámina de la aleación de relleno y con una parada de 90 min a 720 °C en el calentamiento. La unión se ha obtenido a una temperatura de unión de 860 °C (a) y 880 °C (b y c) durante 20 min. Las aspas y flechas en color blanco indican la dirección de las fibras en el compuesto cerámico. Las flechas en color rojo señalan una zona oscura rica en Ti y Si como muestra el espectro de RX dispersados de esta zona. d) Composición en % atómico resultado de análisis de EDS puntuales en los sitios marcados como 1, 2 y 3 en la micrografía c).

Al existir un gradiente de concentración se produce interdifusión de los distintos elementos antes, durante y después de la formación de la interfase, siempre que la temperatura sea suficiente para activarla. Pensamos que durante este proceso tan largo se produce más difusión de SiC en la aleación que en los casos anteriores ayudando la mayor presencia de átomos de Si en ella a la formación de estos compuestos Ti-Si. Otro

factor que contribuye a la aparición de estos compuestos es la menor temperatura de unión utilizada en este caso en comparación con las uniones anteriores (40 - 10 °C menos) lo que puede haber ralentizado la difusión de Ti hasta la superficie del cerámico. En uniones de compuestos C-C con Cu-Clad Mo utilizando diferentes aleaciones que contienen Ti como elemento activo, se observa que en el caso de la aleación con mayor temperatura de liquidus y por tanto mayor temperatura de unión la concentración relativa de Ti en la interfase cerámico-aleación es mayor que en los demás casos [12]. Por tanto, en el enfriamiento se forma más cantidad de compuestos Ti-Si en una aleación más rica en estos dos elementos. Además se observa que la fase de la aleación rica en Ag está más separada de la fase rica en Cu que en uniones anteriores. El Ti está disuelto principalmente en el Cu y allí donde el Cu no llega a alcanzar el cerámico el Ti tampoco. El objetivo de introducir este paso previo en el calentamiento era evitar que el metal se calentase antes que el cerámico dada su mayor conductividad térmica y se produjese una pérdida de parte del material de relleno al volverse fluido en contacto con el metal. No se ha observado que esto ocurra en los tratamientos previos en que no se ha introducido este paso. La alta conductividad térmica del SA-Tyrannohex en comparación con otros cerámicos y el hecho de que en nuestras uniones la masa del metal sea más del doble que la del cerámico pueden ayudar a evitar este hecho. H. Mizuhara et al. [1] utilizaron con éxito este tratamiento en uniones Al_2O_3 /Cusil-ABA/Aleación Fe-Ni, pero hay que tener en cuenta que la conductividad térmica de la Al_2O_3 es menor que la de nuestro cerámico. Por otro lado cabe esperar que estas uniones no presenten una buena resistencia mecánica debido a la formación de estos compuestos intermetálicos que suelen ser frágiles. Por eso, por resultar innecesario y por tratarse de un tratamiento más largo y por tanto de mayor coste, se ha descartado esta posibilidad.

Entre las uniones obtenidas a 900 °C utilizando una lámina de aleación de relleno se escogió la obtenida con sólo 10 min de tiempo de unión. Se vio que ese tiempo era suficiente para obtener una capa de reacción uniforme a lo largo de toda la interfase y a priori se cree puede presentar mejores propiedades mecánicas dado el menor espesor de la capa de reacción. De esta unión se ha evaluado su resistencia mecánica y su conductividad térmica. Los resultados se presentan y analizan en los apartados siguientes. Se ha escogido para este análisis la orientación de las fibras perpendiculares al plano de unión porque el compuesto cerámico presenta mayor resistencia a la compresión al aplicar la carga en la dirección paralela a su dirección de prensado.

7.2.2.2. Resistencia mecánica de las uniones.

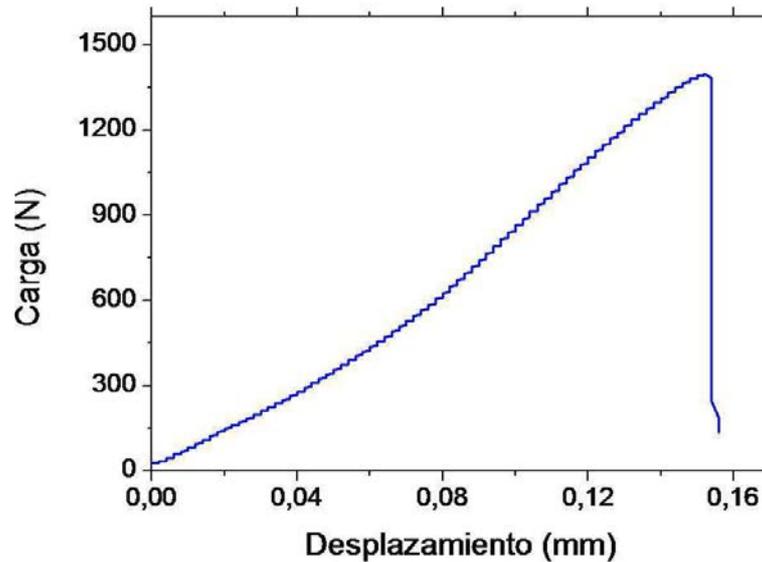


Figura 7.12 Curva carga-desplazamiento del ensayo de compresión realizado sobre una unión SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/Cu-Clad Mo en configuración SL (single lap). La carga de rotura, 1399 N, se corresponde con una tensión de $\sim 23 \text{ MPa}$.

Los resultados del ensayo de compresión (configuración SL) realizado sobre la unión SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/Cu-Mo-Cu se muestran en la Figura 7.12. La tensión de fractura es muy baja si la comparamos con los $\sim 90 \text{ MPa}$ a los que falla el compuesto cerámico a temperatura ambiente en las uniones SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/SA-Tyrannohex estudiadas en configuración SLO (single lap offset) por M. Singh et al. [8] para esta misma orientación de las fibras. Esta disminución en la resistencia mecánica puede deberse a que en el caso de la unión cerámico-metal las tensiones residuales acumuladas en el compuesto han sido mayores. La deformación elástica térmica originada en el enfriamiento es proporcional a la diferencia de temperatura sufrida en el mismo y a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre los materiales en contacto [ref](#). La diferencia significativa de CTE se produce entre la aleación y el cerámico o entre la aleación y el metal. La deformación elástica térmica originada en nuestra unión es bastante grande, tomando para cada una de las interfases el valor: $\Delta CTE \Delta T_{SATHX-aleacion}^{900^{\circ}\text{C}} \sim 0,014$ y $\Delta CTE \Delta T_{Cu_Mo_Cu-aleacion}^{900^{\circ}\text{C}} \sim 0,011$. Sin embargo, en el caso de la unión SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/SA-Tyrannohex es similar, $\Delta CTE \Delta T_{SATHX-aleacion}^{825^{\circ}\text{C}} \sim 0,010$, y la resistencia mecánica es mayor. Otra posible explicación a este hecho puede ser que las dimensiones de las muestras unidas en el

trabajo de M. Singh, 25,4 x 10,2 x 5,1 mm, son mucho mayores que las nuestras, 10 x 6 x 3 mm.

En cualquier caso, hay que remarcar que estamos comparando ensayos realizados en diferentes configuraciones, SL en nuestro caso y SLO en el caso de la unión SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/SA-Tyrannohexn [8]. En ninguno de los casos estamos midiendo la resistencia en cizalla pura de la unión, sino la resistencia aparente, ya que el estado de tensiones es mixto, incluyendo cizalla, tensión o compresión y puede que flexión. Ferraris et al. [13, 14] realizan un estudio comparativo de siete configuraciones diferentes para medir la resistencia en cizalla de uniones, entre ellas las dos citadas anteriormente. Concluyen que ambos ensayos ofrecen resultados aceptables. Existe el peligro de obtener valores subestimados en la configuración SL si el alineamiento entre unión y utillaje no es bueno. En el caso de los ensayos SLO cabe la posibilidad de sobreestimar el valor obtenido si existe rozamiento entre muestra y utillaje. Para evitar uno y otro error recomiendan ensayar un número considerable de muestras, unas 20 - 30. En nuestro caso sólo se ha analizado una unión y en el caso de la unión cerámico-cerámico citado se han realizado tres ensayos.

La fractura de la unión estudiada en este trabajo tuvo lugar en el compuesto cerámico cerca de la interfase con la aleación como queda patente en las micrografías de las superficies de fractura de ambos lados, cerámico (Figura 7.13) y metal (Figura 7.14). Se observan claramente las fibras Tyranno-SA en ambas caras de la fractura. Los análisis de RX dispersados llevados a cabo con el microscopio electrónico de barrido muestran que un mapping de las micrografías Figura 7.13. a) y Figura 7.14. a) muestra un 54 % atómico de Ti y un 39,53 % at. del mismo elemento, respectivamente. Esto, unido al hecho de que veamos en la cara del compuesto cerámico algún trozo de aleación y en la cara del metal alguna zona sin fibras de SiC, indica que la fractura se ha producido cerca de la zona de reacción. Probablemente la grieta se haya iniciado en la unión, pero al estar el cerámico dañado como consecuencia de las altas tensiones térmicas rápidamente se ha propagado a través de él.

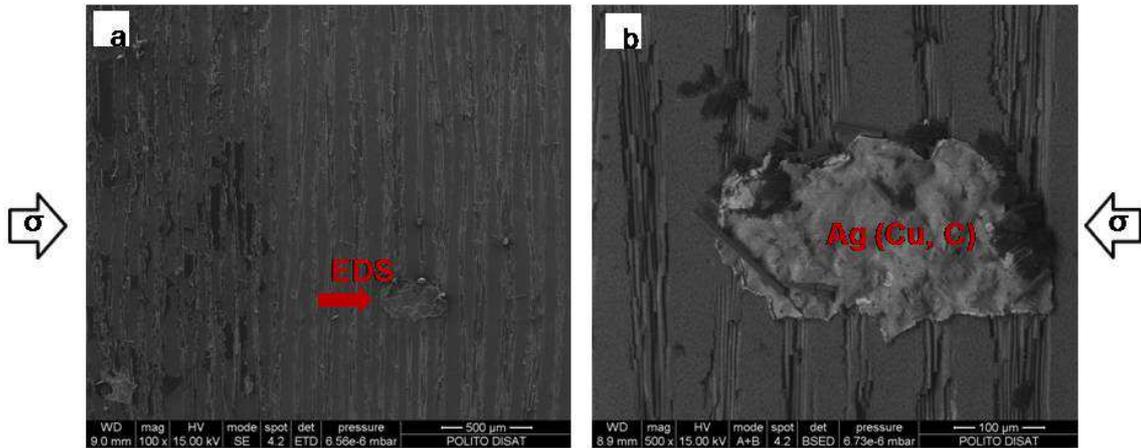


Figura 7.13 Micrografías SEM de la superficie de fractura del lado del compuesto cerámico. La imagen b) representa con mayor magnificación la zona señalada con una flecha de color rojo en la imagen a). Análisis de EDS muestra que esta zona está compuesta principalmente por Ag y algo de Cu y C.

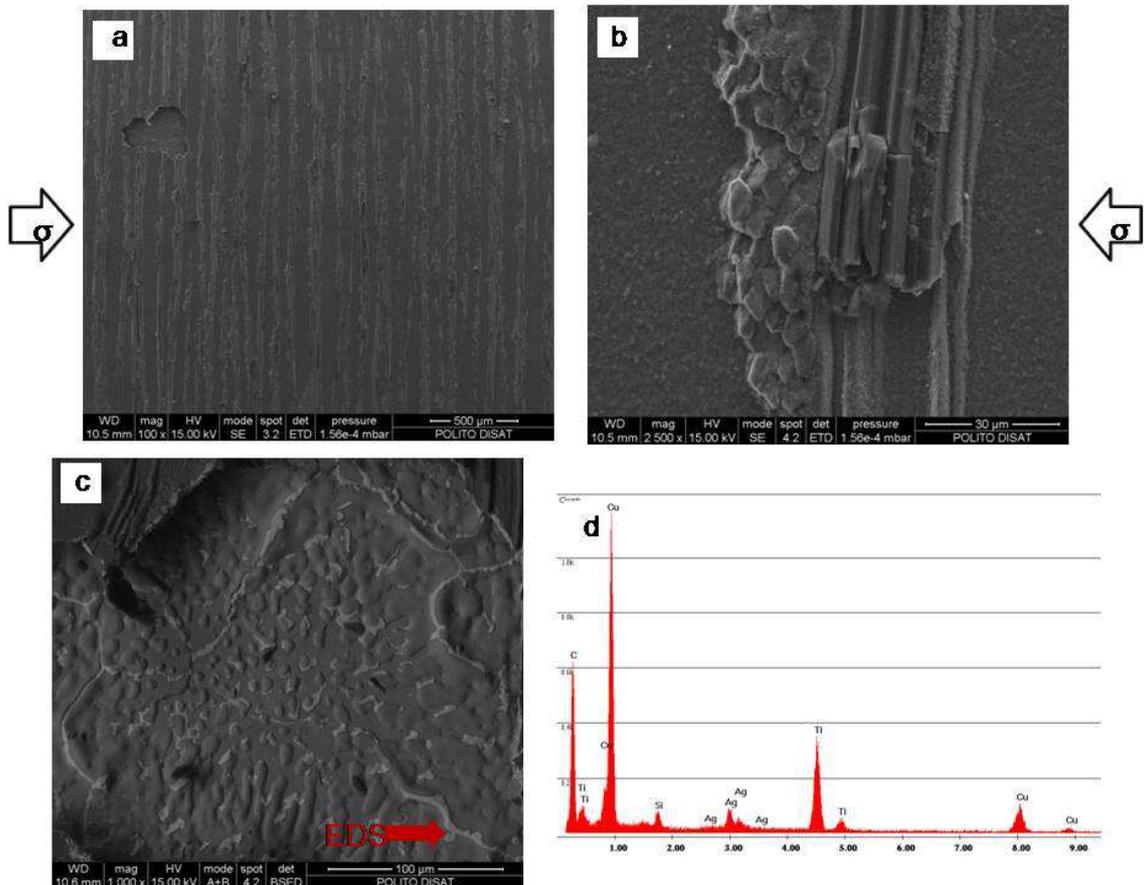


Figura 7.14 Micrografías SEM de la superficie de fractura del lado del metal. a) Imagen de baja magnificación en la que se observa una zona representativa de esta superficie de fractura. b) Imagen de mayor magnificación de una zona en la que se observan claramente fibras del compuesto cerámico. c) Detalle del agujero observado en la imagen a). d) Espectro de RX dispersados de la zona de color claro señalada con una flecha de color rojo en la micrografía c).

Este estudio sugiere una resistencia aparente de la unión al menos similar a la del cerámico. En cualquier caso, hay que tomar estos resultados con precaución ya que, como se explicó en el apartado de Materiales y Métodos Experimentales, corresponden al análisis de una sola muestra. Es necesario completar el trabajo con una caracterización mecánica más exhaustiva. No hay que olvidar que al realizar este tipo de unión estamos pensando en aplicaciones térmicas, por tanto no es nuestro objetivo lograr una alta resistencia mecánica.

7.2.2.3. Propiedades térmicas de los materiales y la unión.

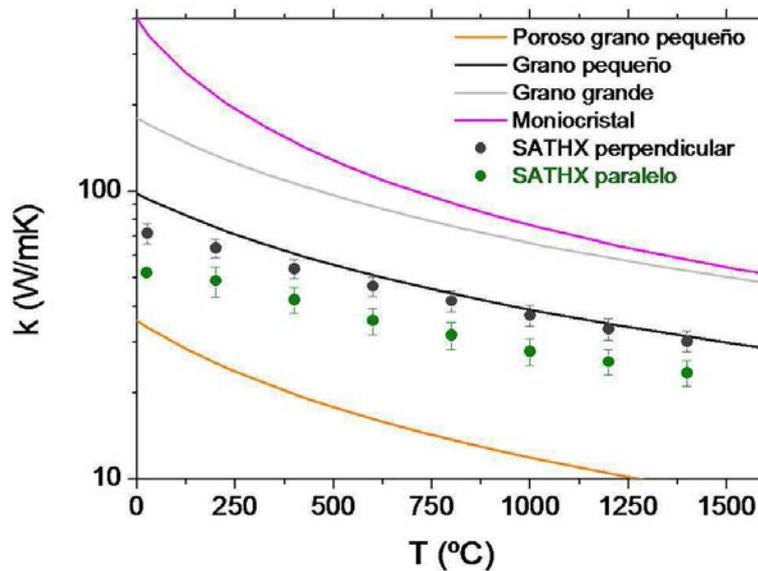


Figura 7.15 Conductividad térmica en función de la temperatura para distintos materiales cerámicos de β -SiC. Los puntos se corresponden con las medidas realizadas para el SA-Tyrannohex cuando el calor se propaga en la dirección paralela o perpendicular a la dirección de prensado del compuesto. Las líneas representan valores correspondientes a diversos estudios para diferentes tipos de SiC recopilados por Snead et al. [4].

Los valores de la conductividad térmica del SA-Tyrannohex obtenidos a partir de las medidas de su difusividad térmica, como se explicó en el apartado de Materiales y Métodos Experimentales, se presentan en la Figura 7.15 frente a la temperatura. Para establecer una comparación se han incluido datos correspondientes a diversos tipos de materiales de β -SiC recopilados por Snead et al. [4]. Se observa que al igual que en los demás tipos de SiC, el valor de conductividad decrece con el incremento de temperatura. Esto se debe a que en materiales con fuerte enlace covalente la conducción de calor se produce principalmente a través de los fonones. A altas temperaturas aumenta el número de fonones, aumentando consecuentemente las colisiones entre

ellos, lo que implica una dependencia de la conductividad inversamente proporcional con la temperatura, según la teoría cinética [15]. La magnitud de la conductividad térmica varía según el tamaño de grano de SiC. Se han obtenido valores de la conductividad térmica del SA-Tyrannohex muy cercanos a algunos tipos de SiC obtenido por deposición química en fase vapor (CVD en inglés) con tamaño de grano relativamente pequeño, $\sim 3 \mu\text{m}$. Recordemos que en el interior de las fibras Tyranno SA se observaron granos de SiC con dimensiones $\sim 200 - 500 \text{ nm}$, algo menores a los de este otro estudio, y que además de las fronteras de grano tenemos las fronteras de las fibras. El hecho de que los valores de conductividad de nuestro cerámico, obtenido por prensado en caliente de telas cerámicas, sean cercanos a este otro tipo de SiC es indicativo de que la composición del SA-Tyrannohex es casi estequiométrica, pues una presencia significativa de otros componentes entre los granos de SiC redundaría en una reducción en los valores de conductividad térmica al provocar dispersión de fonones que reduce su recorrido libre medio [4, 15]. Otro factor que podía hacer esperar estos altos valores de conductividad térmica era la densidad $3,1 \text{ gcm}^{-3}$ cercana a la teórica y el alto volumen ocupado por fibras, 87,5 %. La ligera diferencia que observamos en la conductividad del material al estudiar la propagación del calor en dos direcciones transversales, se puede atribuir a la mayor o menor contribución de la interfase de C presente entre las fibras de SiC. Así pues, la conductividad es algo mayor cuando el calor encuentra más interfases de C en su camino al recorrer el material de lado a lado.

En la Figura 7.16 se compara la conductividad térmica del metal, Cu-Clad Mo, el cerámico, SA-Tyrannohex, y la unión de ambos SA-Tyrannohex/Cusil-ABA/Cu-Clad Mo. Los valores de conductividad del Cu-Clad Mo obtenidos son altos, lo que hace a este material interesante para aplicaciones de intercambio de calor. Además, este valor de la conductividad térmica se puede incrementar aumentando el espesor relativo de las capas de Cu respecto a la de Mo [16]. Al incrementar el espesor relativo del Cu no sólo aumenta la conductividad sino el coeficiente de dilatación térmica del material. Así pues, en nuestro caso el estudio se ha realizado para un 20 % de Cu a cada lado del Mo, con el fin de tener una diferencia de coeficientes de expansión térmica cerámico-metal no muy elevada.

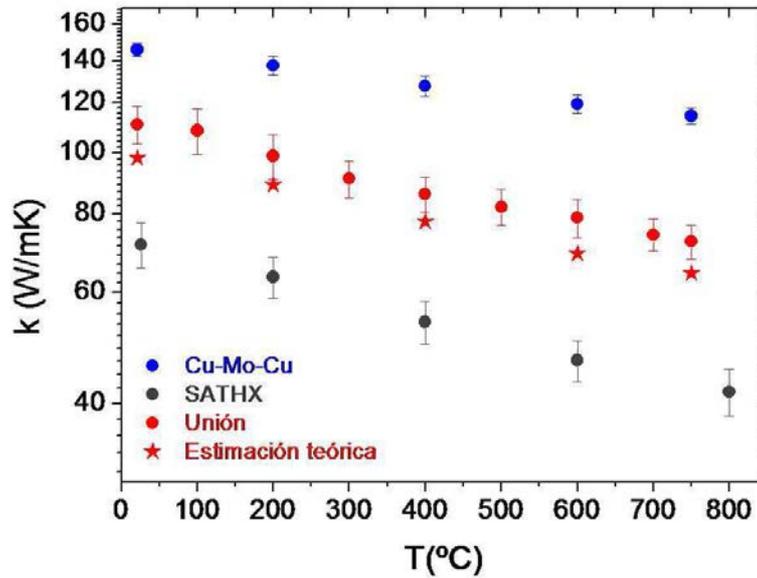


Figura 7.16 Medidas de la conductividad térmica en función de la temperatura para el metal, Cu-Clad Mo (azul), el SA-Tyrannohex (gris) y la unión de ambos (rojo). Los puntos en forma de estrella representan los valores de la conductividad de la unión estimados teóricamente suponiendo una conducción monodimensional del calor y dado que los tres materiales, cerámico, aleación y metal, están en serie respecto a la propagación del calor (ecuación (7.4)).

Si consideramos la propagación del calor en una dirección, la unión no es más que la sucesión en serie de tres láminas de materiales, metal, aleación y cerámico, de igual sección transversal A y diferente espesor x_m, x_a y x_c respectivamente, que se suceden perpendicularmente a la propagación del calor. La conductividad térmica equivalente de la unión viene dada a partir de las conductividades de cada una de las partes por [17] :

$$(7.4) \quad k_{union} = \frac{x_{union}}{\frac{x_m}{k_m} + \frac{x_a}{k_a} + \frac{x_c}{k_c}}$$

teniendo en cuenta que la fracción de volumen de cada uno de los materiales vendrá dada por x_i/x_{iunion} ya que la sección transversal de todas las láminas de las distintas fases es la misma e igual a la sección de la unión en nuestra configuración. De este modo y a partir de los valores medidos para el metal y el cerámico se ha estimado cuál se espera sea la conductividad de la unión. Los valores de k_{union} obtenidos a partir de la ecuación (7.4) para las diferentes temperaturas se han representado con puntos en forma de estrella en la Figura 7.16. Los valores experimentales de la conductividad térmica de la unión obtenidos a partir de la medida de su difusividad térmica, representados con

puntos de color rojo en esa misma figura, se aproximan a lo calculado con este modelo tan sencillo teniendo en cuenta las barras de error de nuestras medidas.

Al unir el Cu/Mo/Cu con el cerámico SA-Tyrannohex, la conductividad térmica del conjunto se ha reducido respecto a la del metal original en un 25 - 35 % (20 °C - 750 °C). Sin embargo la densidad de la unión también se reduce en un 33,5 % respecto a la del metal, lo que podría resultar positivo de cara a ciertas aplicaciones. Existen diversos trabajos de M. Singh et al. en los que se estudian uniones del metal Cu/Mo/Cu con materiales de alta conductividad térmica y baja densidad, compuestos de C-C [7] o esponjas de grafito [18], pensando en reducir la densidad del metal sin perjuicio significativo de sus propiedades térmicas. Las reducciones de densidad que obtienen estos autores son un 39 y un 57 % respectivamente. En lo referente a los valores de conductividad predicen, para el mismo espesor relativo de Cu en el metal que el analizado en nuestro trabajo, una reducción de un ~ 20 % a temperatura ambiente respecto de la conductividad del metal. Por tanto podemos afirmar que hemos obtenido unos resultados prometedores en este aspecto .

7.3. Unión cerámico-cerámico.

7.3.1. Materiales y métodos experimentales.

7.3.1.1. Materiales.

Para unir el compuesto cerámico SA-Tyrannohex consigo mismo se ha evaluado el uso de dos vidrios cerámicos conocidos como SAY y CA respectivamente. La composición y propiedades de estos vidrios quedan recogidas en la Tabla 7.2. Estos vidrios han sido fabricados en el grupo de investigación liderado por Mónica Ferraris (Politécnico de Turín, Italia). Los detalles del procesado de los mismos se pueden consultar en diferentes trabajos de este grupo. Básicamente, los materiales en bruto se mezclan y se funden en un crisol de Pt-Rh a 1750 °C, durante 5 h en el caso del vidrio SAY [19] o 30 min para el CA [20], en aire. Luego el vidrio fundido se vierte en un platillo de latón y después se pulveriza y es tamizado. Las propiedades de los vidrios cerámicos se han medido tras someter a los vidrios de partida a procesos idénticos a los empleados en los procesos de unión esquematizados en la Figura 7.17.

Vidrio cerámico	Composición (% peso)	T _g ± 5 °C	CTE ^a (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	CTE ^a (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	T _{soft} ±10°C	Fases cristalinas
SAY	54 % SiO ₂ , 18.07 % Al ₂ O ₃ , 27.93 % Y ₂ O ₃	925	3,83	5,5	975	Mullita, cristobalita y keyvita
CA	49.77%CaO, 50.23%Al ₂ O ₃	850	7,43 ^b (25 °C) 9,42 ^b (350 °C)	5,2	1380	3CaO·Al ₂ O ₃ , 12CaO·7Al ₂ O ₃

Tabla 7.2 Propiedades de los vidrios cerámicos SAY[21] y CA [20, 22] empleados en la unión SA-Tyrannohex/SA-Tyrannohex. De izquierda a derecha, composición, temperatura de transición vítrea T_g, coeficiente de expansión térmica CTE, temperatura de reblandecimiento T_{soft} y fases cristalinas. Las tres primeras columnas se refieren a las propiedades del vidrio de partida. Las tres últimas columnas recogen las propiedades del vidrio cerámico.^aCTE medido con TMA entre 400-700 °C usando una rampa de calentamiento de 20 °C/min. ^bCTE calculado con Sciglass 6.6 (ScienceServe GmbH Germany).

7.3.1.2. Proceso de unión.

Para llevar a cabo el proceso de unión se han cortado paralelepípedos de SA-Tyrannohex de dimensiones 10 x 6 x 3 mm. Estos paralelepípedos se han cortado de modo que la cara de mayor superficie, cara de la unión, fuese paralela o perpendicular a las telas cerámicas. En las uniones se han enfrentado caras del mismo tipo. Polvos cerámicos de uno u otro vidrio se han dispersado en etanol y se ha depositado una fina capa de la pasta resultante entre las dos partes a unir con ayuda de una espátula. Este conjunto se ha colocado en un horno tubular modelo THRS/70/150/16 en atmósfera inerte de Ar (flujo 4 l.p.m.) y se ha llevado a cabo el calentamiento esquematizado en la Figura 7.17 para cada uno de los vidrios respectivamente. Para el vidrio SAY (SiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃) se ha usado un proceso optimizado en el que primero se consigue una baja viscosidad a 1375 °C durante 20 min para facilitar la deposición sobre el compuesto, y luego, a menor temperatura y durante un largo tiempo, 1235 °C durante 1 h, cristaliza en el vidrio cerámico [21]. En el caso del vidrio CA (CaO-Al₂O₃) 10 min a 1480 °C, por encima de la temperatura de reblandecimiento, es suficiente para obtener uniones cerámico-cerámico [20].

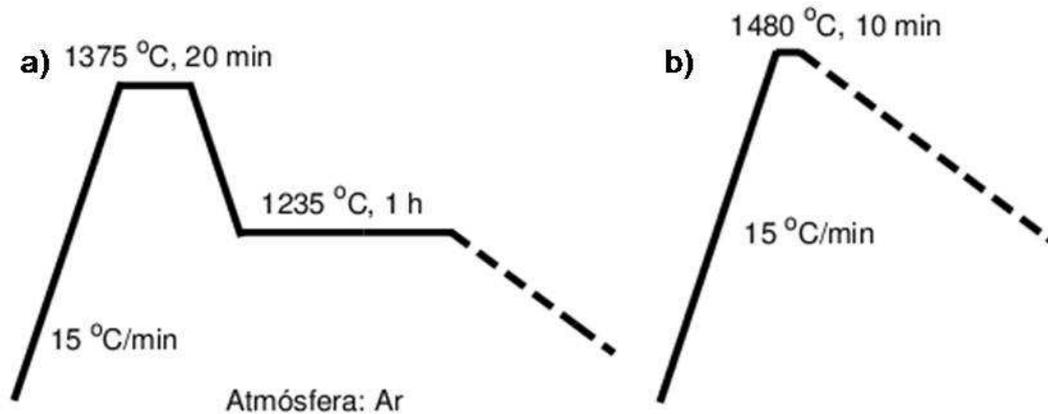


Figura 7.17 Curva de calentamiento del horno empleada en las uniones SA-Tyrannohex/SA-Tyrannohex usando vidrios cerámicos, a) SAY y b) CA.

7.3.1.3. Evaluación de las propiedades de la unión.

7.3.1.3.1. Estudio de la morfología.

Una vez obtenidas las uniones, se han embutido en resina y se han cortado secciones transversales de las mismas. Estas secciones se han pulido con papel abrasivo de SiC hasta un tamaño de grano de P2500 y se ha estudiado su microestructura mediante observación con microscopía electrónica de barrido.

7.3.1.3.2. Estudio de la resistencia mecánica.

Para realizar una primera evaluación de la resistencia mecánica de las uniones obtenidas se han realizado ensayos de compresión a temperatura ambiente usando un utillaje metálico específicamente diseñado para tal efecto. La geometría de este utillaje está esquemáticamente representada en la Figura 7.18 a). Esta geometría corresponde con la configuración que en inglés se conoce como 'single lap test', y es uno de los ensayos que se usan típicamente para determinar la resistencia aparente en cizalla de uniones entre materiales. El diseño se ha adaptado de la norma ASTM C1292, C1425. Estos ensayos se han llevado a cabo con una máquina *SINTEC D/10* a una velocidad de travesía constante de 0,5 mm/min en el Politécnico de Turín (Italia). La tensión soportada por la unión se obtiene como el cociente entre la fuerza de compresión máxima soportada y la superficie de contacto entre ambas partes de la unión, en nuestro caso 60 mm².

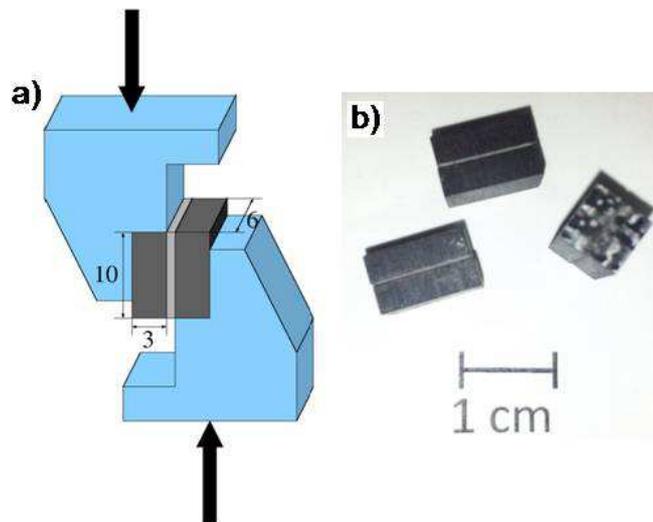


Figura 7.18 a) Representación esquemática de la configuración geométrica de las uniones cerámico-cerámico ensayadas en compresión (configuración SL). Las dimensiones de las muestras están en mm. El utillaje empleado y representado en color azul claro es metálico. Las flechas de color negro indican la dirección de aplicación de la carga. b) Fotografía de las uniones SA-Tyrannohex/vidrio SAY/SA-Tyrannohex antes de ser ensayadas en compresión.

Se han ensayado tres uniones SA-Tyrannohex/SAY/SA-Tyrannohex en las que la dirección de las fibras del compuesto es perpendicular a la interfase de la unión (muestras 1-3), esto es, la carga se aplica en la dirección de prensado del compuesto, que son las que aparecen en la Figura 7.18 b). Además se ha ensayado una unión en la que las fibras del compuesto son paralelas al plano de unión (muestra 4). Las muestras se han fijado al utillaje metálico con un pegamento basado en epoxy.

Tras los ensayos mecánicos se han analizado las superficies de fractura mediante observación con microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

7.3.2. Resultados experimentales y discusión.

7.3.2.1. Uniones cerámico-cerámico empleando como material de unión el vidrio SAY (SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3).

La interfase en las uniones SA-Tyrannohex/SA-Tyrannohex usando el vidrio SAY (SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3) como material de unión es continua para las dos orientaciones de las fibras en el compuesto cerámico. Se muestran secciones de estas uniones en la Figura 7.19. La interfase está libre de defectos y el vidrio tiene una estructura densa. Se ha observado alguna grieta en el vidrio como la de la micrografía Figura 7.19 a), pero esas grietas no se propagan a través de la interfase. Posiblemente esas grietas se

originen como consecuencia de los diferentes coeficientes térmicos de las distintas fases en contacto. Se podría tratar de evitar la formación de estas grietas modificando ligeramente el proceso térmico empleado en la unión, probablemente aumentando el tiempo de enfriamiento. El espesor del vidrio cerámico entre las dos partes del compuesto de SiC es de $\sim 80 - 100 \mu\text{m}$.

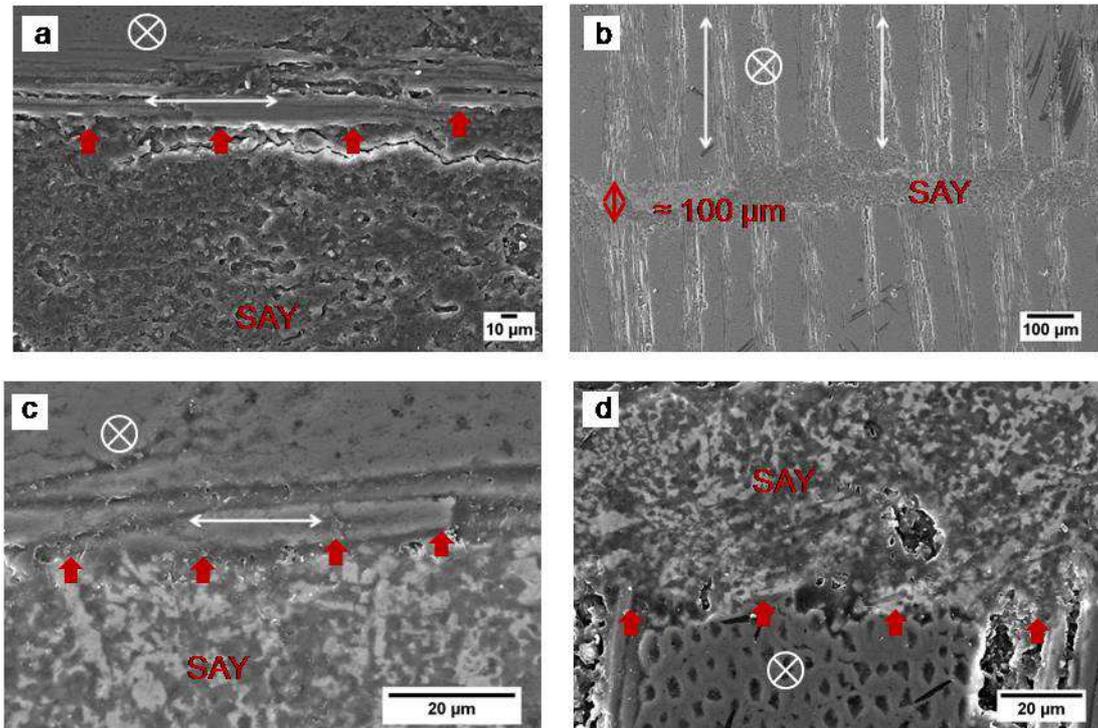


Figura 7.19 Micrografías SEM de uniones SA-Tyrannohex/vidrio SAY/SA-Tyrannohex. c) y d) Muestran con mayor magnificación la interfase SA-Tyrannohex/vidrio cerámico de una zona de las micrografías a) y b) respectivamente. Las flechas en color rojo señalan la interfase. Las fibras del compuesto son paralelas a la interfase de la unión en las micrografías de la izquierda y perpendiculares a ella en las de la derecha. La dirección de estas fibras está representada por las flechas y aspas de color blanco.

En la Tabla 7.3 se recogen los resultados de los ensayos mecánicos llevados a cabo en las uniones obtenidas. Salvo en el caso de la primera de las uniones en que tiene lugar el fallo en el compuesto cerámico, la fractura se ha producido en la interfase, como queda patente en las imágenes de las distintas superficies de fractura recogidas en la Figura 7.20. La tensión aparente de cizalla obtenida es de $\sim 19 \text{ MPa}$ en aquellas uniones en que la carga se aplica en la dirección de prensado del compuesto cerámico, y $\sim 11 \text{ MPa}$ en caso de aplicar la carga en la dirección perpendicular. Cabía esperar una menor resistencia mecánica en este último caso dada la baja resistencia interlaminar a la cizalla del SA-Tyrannohex, $\sim 25 \text{ MPa}$ a temperatura ambiente [3].

Nº muestra	Carga de rotura (N)	Superficie contacto (mm ²)	Tensión aparente de cizalla (MPa)	Fallo de la unión
1	1054,00	9,4*5,9	19,0	En el compuesto
2	1129,00	10,2*6,2	18,4	En la interfase
3	1284,00	10,2*6,1	20,6	En la interfase
4	713,00	10,2*6,2	11,3	En la interfase

Tabla 7.3 Resultados de los ensayos mecánicos realizados sobre las uniones SA-Tyrannohex/SAY/SA-Tyrannohex. En el caso de las tres primeras muestras la carga se aplica paralelamente a la dirección de prensado del compuesto cerámico, mientras que en la cuarta se hace en la dirección perpendicular.

Análisis térmico diferencial y difracción de rayos X llevados a cabo sobre el vidrio cerámico SAY obtenido con un proceso idéntico al empleado en estas uniones [21] no muestran cantidad apreciable con estas técnicas de fase amorfa en el vidrio, lo que nos hacía esperar una buena resistencia mecánica de estas uniones. Los bajos valores obtenidos pueden deberse a una falta de material de relleno en algunas zonas de la interfase. En algunas zonas se ha observado entre el cerámico y el vidrio una capa rica en C, O y Si, probablemente producto de una oxidación. La presencia de esta capa podría ser una causa de la baja resistencia mecánica. Queda por determinar la causa de su formación.

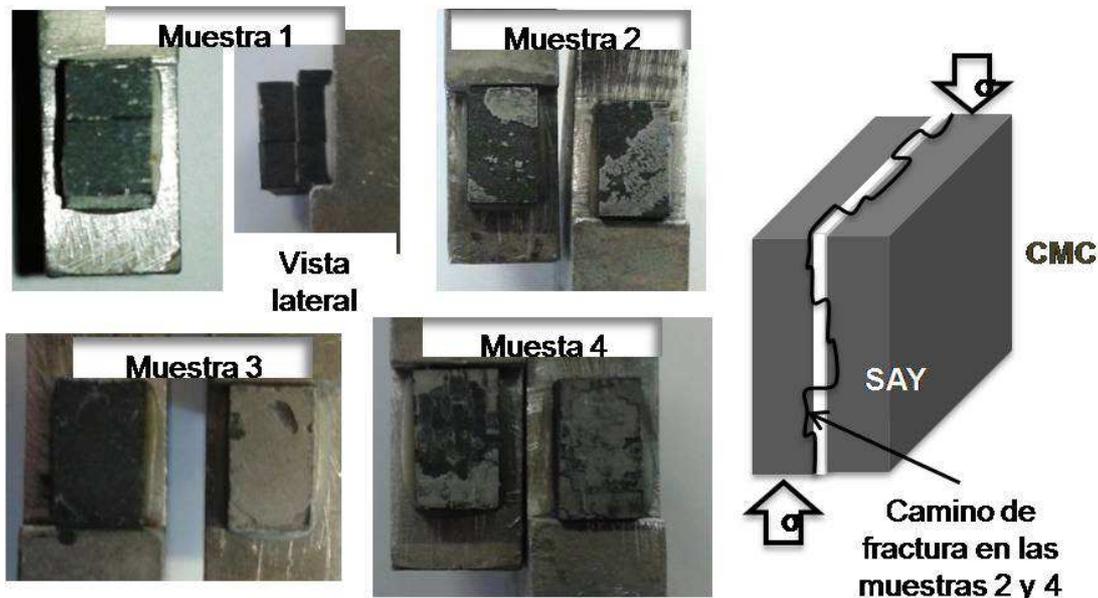


Figura 7.20 Fotos de la superficie de fractura de las cuatro uniones ensayadas. A la derecha de la imagen se ha incluido una representación esquemática del camino de fractura en las muestras 2 y 4.

Análisis de difracción de RX de las superficies de fractura de las muestras 2, 3 y 4 muestran la presencia de las tres fases cristalinas del vidrio cerámico, mullita, cristobalita y keyvyita. En las micrografías SEM de estas superficies de fractura

recogidas en la Figura 7.21 se puede apreciar con claridad la presencia de este vidrio y de fibras de SiC provenientes del compuesto cerámico.

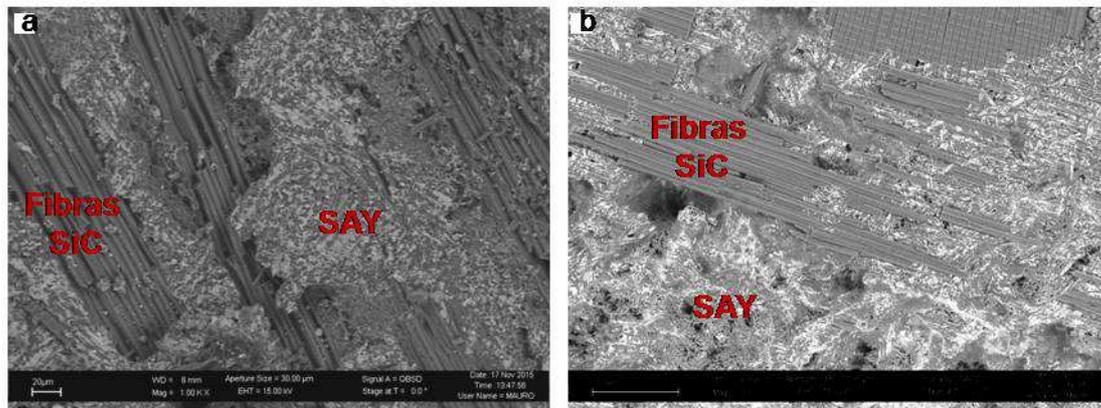


Figura 7.21 Micrografías SEM de las superficies de fractura de las muestras 2 (a) y 4 (b). En ellas se observan fibras de SiC del compuesto y vidrio SAY.

7.3.2.2. Uniones cerámico-cerámico empleando como material de unión el vidrio CA ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$).

Como se observa en las secciones transversales (Figura 7.22) de las uniones de SA-Tyrannohex empleando un vidrio cerámico basado en CaO y Al_2O_3 como material de unión, se ha obtenido una unión continua independientemente de la orientación de las fibras de SiC en el compuesto. Las interfases no presentan defectos. El vidrio cerámico no tiene grietas y la porosidad encontrada en él es muy baja. Se encuentran poros similares en este mismo vidrio al realizar uniones de SiC/SiC_{CVI} [22]. El espesor de la zona de unión es de $\sim 100 - 110 \mu\text{m}$. En principio cabe esperar una buena resistencia mecánica de estas uniones. Ferraris et al. [22] midieron la resistencia aparente en cizalla de uniones de un compuesto de fibras de SiC, Hi-Nicalon, y una matriz de SiC (CVI) mediante el vidrio CA. El mayor valor de esa resistencia mecánica lo obtuvieron para las uniones más delgadas, 100-200 μm de espesor.

Tanto en este caso como en el anterior, no se han observado grietas en los compuestos cerámicos unidos. Esto se debe a que la composición de los vidrios se ha elegido de modo que su coeficiente de expansión térmica sea similar al del SiC, $\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Otra ventaja de usar estos vidrios como materiales de unión es que modificando su composición se pueden modificar propiedades como este coeficiente de expansión, ajustándolo más si es necesario al del material que se desee unir.

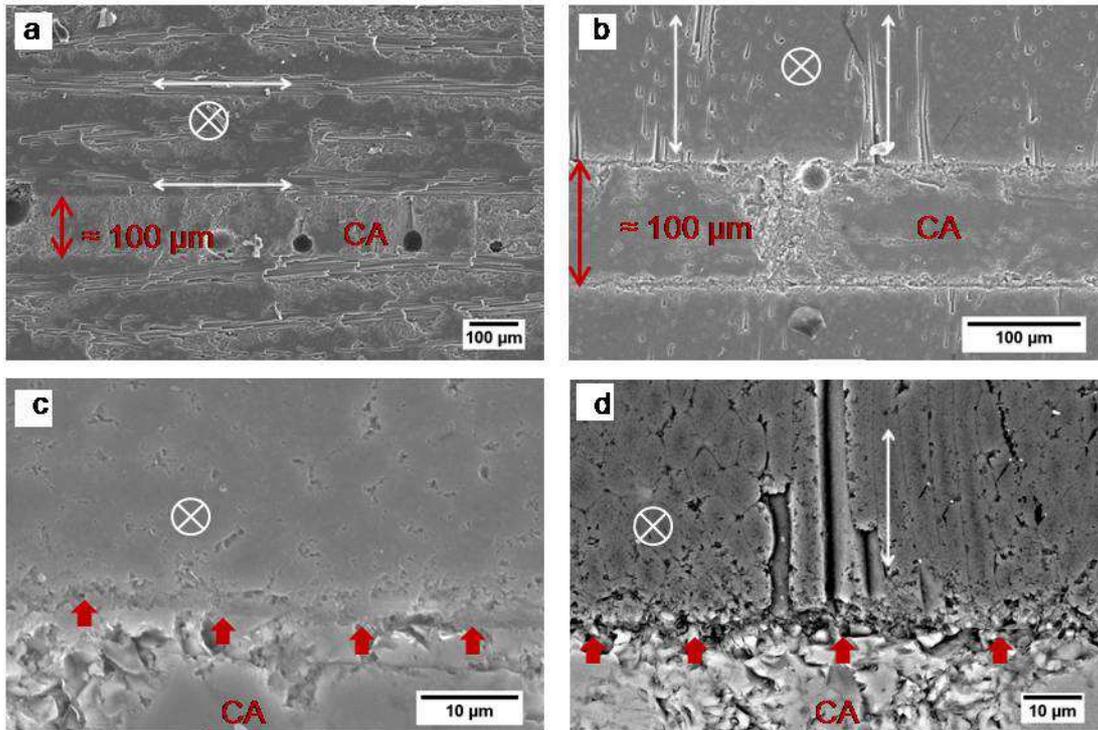


Figura 7.22 Micrografías SEM de secciones transversales de uniones SA-Tyrannohex/vidrio CA/SA-Tyrannohex. c) y d) Muestran con mayor magnificación la interfase SA-Tyrannohex/vidrio cerámico de una zona de las micrografías a) y b) respectivamente. Las flechas en color rojo señalan la interfase. Las fibras del compuesto son paralelas a la interfase de la unión en las micrografías de la izquierda y perpendiculares a ella en las de la derecha. La dirección de estas fibras está representada por las flechas y aspas de color blanco.

7.4. Conclusiones.

Se han implementado uniones del SA-Tyrannohex consigo mismo y con un metal refractario, Cu-Mo-Cu (20-60-20 % de espesor). En el caso de las uniones cerámico-metal, el método empleado ha sido el de la soldadura fuerte que consiste en colocar entre las partes a unir una aleación de relleno y calentar el conjunto por encima de la temperatura de liquidus de la misma durante unos minutos. Como aleación de relleno se ha usado una aleación de Ag-Cu que contiene un 1,75 % de Ti como elemento activo. Esta aleación se encuentra disponible comercialmente como Cusil-ABA. Este estudio ha dado lugar a los siguientes resultados:

- Para una temperatura de unión de 900 °C y un tiempo de unión de 20 - 10 min, se obtienen uniones para ambas orientaciones de las fibras en el compuesto cerámico, paralelas y perpendiculares al plano de unión. La capa de reacción que se forma de espesor $\sim 1 - 2 \mu m$ es continua y libre de poros y defectos. Esta

capa está compuesta por TiC en las cercanías del cerámico y Ti-Si a continuación. Pensamos que se forman sobre la capa de TiC siliciuros de Ti durante el enfriamiento.

- Un estudio preliminar de la resistencia mecánica de estas uniones, para la orientación de las fibras perpendicular al plano de unión, se ha realizado mediante ensayos mecánicos de compresión en configuración SL. La resistencia aparente en cizalla medida es de ~ 23 MPa. La resistencia mecánica de la unión es al menos similar a la del cerámico. Sería necesaria una modificación del proceso de unión que reduzca tensiones térmicas para mejorar esta resistencia mecánica.
- Las medidas de difusividad térmica llevadas a cabo en esta misma unión entre 25- 750 °C revelan que la conductividad térmica de la unión se reduce respecto a la del metal en un 25-35 %, detrimento que se ve compensado con una reducción en la densidad de la unión respecto a la del metal en un 33,5%, lo que puede resultar positivo de cara a aplicaciones de intercambio de calor en las que se requiera del uso de componentes ligeros.

Para las uniones cerámico-cerámico, se ha evaluado el uso de dos vidrios cerámicos: SAY, compuesto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, y CA, basado en $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Para ambos vidrios se obtienen uniones continuas independientemente de la orientación de las fibras de SiC en el compuesto. Los principales resultados obtenidos se resumen en lo siguiente:

- Al utilizar el vidrio SAY como material de unión la resistencia aparente de cizalla medida en las uniones es de ~ 19 MPa cuando la carga se aplica en la dirección de prensado del compuesto y ~ 11 MPa cuando la aplicación de la carga es en la dirección perpendicular. Análisis con microscopía electrónica de barrido y difracción de RX sobre las superficies de fractura revelan que la rotura se produce en la interfase.
- Cuando las uniones se realizan con el vidrio CA la interfase no presenta defecto alguno y se obtiene una baja porosidad en el vidrio. No se ha evaluado la resistencia mecánica de estas uniones.

7.5. Referencias.

1. Mizuhara, H., E. Huebel, and T. Oyama, *High-Reliability Joining of Ceramic to Metal*. American Ceramic Society Bulletin, 1989. **68**(9): p. 1591-1599.
2. Grobner, P.J., *Determination of Physical and Mechanical Properties of Copper-Clad Molybdenum Sheet*. 1988. p. 38.
3. Ube Industries, L., *SA-Tyrannohex Technical Datasheet*.
4. Snead, L.L., et al., *Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*. Journal of Nuclear Materials, 2007. **371**(1-3): p. 329-377.
5. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 2005, Hoboken, NJ: Wiley.
6. Desai, P.D., *Thermodynamic Properties of Manganese and Molybdenum*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1987. **16**(1): p. 91-108.
7. Singh, M. and R. Asthana, *Characterization of brazed joints of C-C composite to Cu-clad-Molybdenum*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(14): p. 3010-3019.
8. Singh, M., et al., *Microstructure and mechanical properties of joints in sintered SiC fiber-bonded ceramics brazed with Ag-Cu-Ti alloy*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2012. **557**: p. 69-76.
9. Iwamoto, C. and S.I. Tanaka, *Reactive wetting of Ag-Cu-Ti on SiC in HRTEM*. Acta Materialia, 1998. **46**(7): p. 2381-2386.
10. C. W. Bale, E.B., P. Chartrand, S. A. Deckerov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen *FactSage Thermochemical Software and Databases- Recent Developments*. 2009, Calphad p. 295-311.
11. Boadi, J.K., T. Yano, and T. Iseki, *Brazing of Pressureless-Sintered Sic Using Ag-Cu-Ti Alloy*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(7): p. 2431-2434.
12. Singh, M., R. Asthana, and T.P. Shpargel, *Brazing of carbon-carbon composites to Cu-clad molybdenum for thermal management applications*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. **452**: p. 699-704.
13. Ferraris, M., et al., *Comparison of shear strength tests on AV119 epoxy-joined carbon/carbon composites*. Composites Part B-Engineering, 2010. **41**(2): p. 182-191.
14. Ventrella, A., et al., *Comparison of shear strength tests on AV119 epoxy-joined ceramics*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(16): p. 4401-4405.
15. Gottstein, G., *Physical Foundations of Materials Science*. Vol. 1. 2004: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 436-439.
16. C.A., H., *Electronic Materials and Processes Handbook*. McGraw-Hill ed. McGraw-Hill, ed. McGraw-Hill. Vol. 10.67-10.68. 2003, New York: McGraw-Hill. 10.67-10.68
17. *Heat Transfer in Multi-Phase Materials*. 2011: Springer. 257.

18. Singh, M., et al., *Integration of Cu-clad-Mo to high conductivity graphite foams*. Current Applied Physics, 2012. **12**: p. S116-S123.
19. Smeacetto, F., et al., *Protective coatings for carbon bonded carbon fibre composites*. Ceramics International, 2008. **34**(5): p. 1297-1301.
20. Ferraris, M., et al., *Torsional Shear Strength of Silicon Carbide Components Pressurelessly Joined by a Glass-Ceramic*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2012. **9**(4): p. 786-794.
21. Ferraris, M., et al., *Joining of machined SiC/SiC composites for thermonuclear fusion reactors*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **375**(3): p. 410-415.
22. Ferraris, M., et al., *Glass-ceramic joining and coating of SiC/SiC for fusion applications*. Journal of Nuclear Materials, 1998. **258**: p. 1546-1550.

Conclusiones generales.

1. Se ha estudiado la microestructura de dos compuestos cerámicos obtenidos por sinterización de fibras de SiC, fabricados por UBE Industries (Japón) mediante prensado en caliente de telas cerámicas. La microestructura de ambos materiales es típica de materiales de prensado, en la que se observa el apilamiento de telas cerámicas en la dirección de prensado. Dichas telas contienen fibras, Tyranno-SA y Tyranno-Lox M respectivamente, en dos direcciones perpendiculares, resultado del tipo de tejido empleado (8HS). Ambos compuestos son altamente densos, presentando un 1-2 % de porosidad.

- La microestructura del material constituido por las fibras SA, SA-Tyrannohex, muestra fibras de sección poligonal conectadas entre sí por una interfase de C. Las fibras constituyen el 87,5 % del volumen del material. Se ha observado un gradiente en la concentración de C residual, siendo ésta mayor en el interior de las fibras, donde se observa también un menor tamaño de grano de SiC. Las fibras son altamente cristalinas siendo β -SiC la fase encontrada. La densidad del compuesto es de $3,07 \text{ gcm}^{-3}$. La estabilidad de esta microestructura se ha estudiado mediante tratamientos térmicos en vacío a temperaturas de hasta 2000 °C. Se ha observado que el efecto de estos tratamientos es la segregación de una capa de grafito hacia el exterior del material, produciéndose una redistribución del carbono residual. Esta capa de grafito puede tener un efecto beneficioso para la aplicación del material, puesto que podría servir como lubricante en procesos de fricción a alta temperatura, dando así lugar a un material autolubricante. Además se ha observado la aparición de cierta cantidad de α -SiC consecuencia de las más altas temperaturas en estos tratamientos.
- El Tyrannohex presenta una microestructura constituida por fibras de SiC, 60 % del volumen, de sección circular, embebidas en una matriz de SiO_2 , principalmente amorfa, resultado del proceso de preoxidación a que se someten las fibras antes del prensado en caliente. Dispersas en la fase oxídica se encuentran algunas partículas de TiC. La fase cristalina de los granos de SiC es β -SiC. La densidad de este material es de $2,34 \text{ gcm}^{-3}$. Al igual que en el compuesto anterior, las fibras están rodeadas de una capa de C turbostrático de

espesor 20-40 nm, que se espera sea esencial en el comportamiento a fractura de los materiales.

2. Los principales resultados del estudio termomecánico de los compuestos se resumen a continuación.

Se han llevado a cabo ensayos de flexión en cuatro puntos sobre barras preoxidadas de ambos compuestos. Estos ensayos se han realizado en aire a 25, 1000, 1200 y 1400 °C. Los principales resultados encontrados son:

- La resistencia en flexión del SA-Tyrannohex, ~ 250-260 MPa, se mantiene constante con la temperatura debido a la alta estabilidad térmica de sus fibras y a que la preoxidación protege al compuesto de la degradación.
- La resistencia en flexión del Tyrannohex aumenta ligeramente desde los 220 MPa iniciales a ~ 250 MPa para la temperatura más alta, probablemente debido a un reblandecimiento de su matriz de SiO₂.
- Mientras que la fractura del SA-Tyrannohex es brusca, en el caso del Tyrannohex se produce de forma escalonada, siendo clara la delaminación de las distintas capas. El mayor volumen de fibras en el primer compuesto y la ausencia de matriz propiamente dicha pueden explicar esta diferencia. En ambos casos la interfase de C que rodea a las fibras juega un papel esencial en la propagación de grietas.

Barras de ambos compuestos se han sometido a choques térmicos de 1000, 1200 y 1400 °C, enfriando en un baño frío de aceite de silicona tras calentar en un horno durante varios minutos. Estos choques térmicos no afectan significativamente a su resistencia a la flexión a temperatura ambiente:

- En las curvas tensión-deformación de los ensayos de flexión de ambos materiales no se observa cambio en el modo de fractura ni diferencia apreciable en la pendiente, esto es, en el módulo elástico, en comparación con los mismos materiales sin ser sometidos a choque térmico.
- Ambos compuestos conservan ~ 90% de su resistencia a la flexión a temperatura ambiente tras ser sometidos a choque térmico de hasta 1400 °C. Esta alta resistencia al choque térmico puede atribuirse a la presencia de la interfase de C que rodea a las fibras, que deflecta eficientemente las grietas

generadas en el choque consecuencia de las tensiones térmicas. Otro factor que ayuda al escaso deterioro de la resistencia de los materiales es la preoxidación previa al choque que los protege de la oxidación.

- Observación con microscopía electrónica de barrido de las muestras de Tyrannohex ensayadas revela que la propagación de grietas tras los ensayos mecánicos se produce principalmente entre planos de fibras con orientaciones diferentes. Posiblemente el choque térmico esté causando pérdida de integridad entre planos de fibras.

Los ensayos de compresión llevados a cabo a alta temperatura y velocidad de travesía constante de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, aplicando la carga en la dirección de prensado de los compuestos, muestran que:

- La tensión máxima soportada por el SA-Tyrannohex es 3-2 veces superior a la soportada por el Tyrannohex. Un mayor volumen ocupado por fibras en el primer compuesto y unas fibras altamente cristalinas con una composición casi estequiométrica de SiC pueden explicar esta diferencia.
- La variación de la resistencia en compresión con la temperatura de ensayo es diferente en ambos compuestos. En el SA-Tyrannohex se observa una disminución de 1100 MPa a 700 MPa en el rango 1300 - 1450 °C. Este deterioro en la resistencia mecánica se atribuye en otros estudios mecánicos en aire a un aumento del tamaño de grano de SiC en las fibras a partir de 1300 °C. La resistencia del Tyrannohex desciende ligeramente de los 450 MPa a 1200 °C para comenzar un lento aumento a partir de 1350 °C hasta 375 MPa a 1450 °C. Este incremento puede atribuirse a un reblandecimiento de la SiO₂ o a la aparición de cierta plasticidad en ella.
- La no aparición de signos de plasticidad en las curvas tensión-deformación del SA-Tyrannohex nos indica que un estudio en fluencia de este compuesto debe iniciarse a temperaturas superiores a 1450 °C. Las curvas de compresión del Tyrannohex revelan que podría iniciarse su estudio en fluencia a partir de 1400 °C.

El estudio del comportamiento en fluencia del SA-Tyrannohex es aún incompleto y necesita de mucho trabajo adicional. En el caso del Tyrannohex, se ha obtenido el valor

de $n=1,35\pm 0,24$ para el exponente de tensiones a 1450 °C, compatible con una fluencia por flujo viscoso.

3. Se ha estudiado el comportamiento del compuesto SA-Tyrannohex ante el rozamiento causado por deslizamiento sin lubricación de una bola de Si₃N₄ en aire (~ 50 % RH) a temperatura ambiente. Los ensayos se han realizado con un tribómetro de pin estacionario sobre disco rotatorio, bajo diferentes cargas normales, 2, 5 y 10 N, y a distintas velocidades de deslizamiento de los elementos en movimiento relativo, 25, 50 y 100 mm/s. Los resultados encontrados pueden resumirse como sigue:

- El coeficiente de fricción del SA-Tyrannohex decrece ligeramente con el aumento de la carga normal aplicada, para una misma velocidad de deslizamiento de 100 mm/s. La interfase de C turbostrático presente entre las fibras del compuesto es la responsable de este decrecimiento. Cuanto mayor es la carga más C se desprende de la superficie del compuesto y éste actúa como lubricante sólido reduciendo el coeficiente de fricción.
- El coeficiente de fricción no muestra una dependencia significativa con la velocidad de deslizamiento en el rango 25 - 100 mm/s estudiado, probablemente debido a la alta resistencia al choque térmico del material. Se deben estudiar velocidades mayores para tratar de determinar si existe un valor crítico de la velocidad de deslizamiento por encima del cual se observe cierta dependencia.
- Se han medido velocidades de desgaste del orden de 100 mm³/MJ. La microfractura de las fibras es el principal mecanismo de desgaste en todos los casos. No se ha encontrado dependencia con la orientación de las fibras en el compuesto. Las propiedades del compuesto como alta energía de fractura, alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica son esenciales para que el desgaste no sea mayor.

Los valores medidos en este estudio, hasta donde sabemos, son unas primeras medidas en compuestos obtenidos por sinterización de fibras de SiC y pueden servir como punto de partida para evaluar el comportamiento de materiales cerámicos de este tipo en aplicaciones que implican condiciones de fricción. Aunque el coeficiente de fricción es algo menor al de materiales sinterizados de SiC gracias a la presencia de la interfase de C entre las fibras, la contrapartida es una velocidad de desgaste mayor debido a la microfractura y desunión de las fibras.

4. Se han implementado uniones del SA-Tyrannohex consigo mismo y con un metal refractario, Cu-Mo-Cu (20-60-20 % de espesor). En el caso de las uniones cerámico-metal, el método empleado ha sido el de la soldadura fuerte que consiste en colocar entre las partes a unir una aleación de relleno y calentar el conjunto por encima de la temperatura de liquidus de la misma durante unos minutos. Como aleación de relleno se ha usado una aleación de Ag-Cu que contiene un 1,75 % de Ti como elemento activo. Esta aleación se encuentra disponible comercialmente como Cusil-ABA. Este estudio ha dado lugar a los siguientes resultados:

- Para una temperatura de unión de 900 °C y un tiempo de unión de 20 - 10 min, se obtienen uniones para ambas orientaciones de las fibras en el compuesto cerámico, paralelas y perpendiculares al plano de unión. La capa de reacción que se forma de espesor $\sim 1 - 2 \mu m$ es continua y libre de poros y defectos. Esta capa está compuesta por TiC en las cercanías del cerámico y Ti-Si a continuación. Pensamos que se forman sobre la capa de TiC siliciuros de Ti durante el enfriamiento.
- Un estudio preliminar de la resistencia mecánica de estas uniones, para la orientación de las fibras perpendicular al plano de unión, se ha realizado mediante ensayos mecánicos de compresión en configuración SL. La resistencia aparente en cizalla medida es de ~ 23 MPa. La resistencia mecánica de la unión es al menos similar a la del cerámico. Sería necesaria una modificación del proceso de unión que reduzca tensiones térmicas para mejorar esta resistencia mecánica.
- Las medidas de difusividad térmica llevadas a cabo en esta misma unión entre 25- 750 °C revelan que la conductividad térmica de la unión se reduce respecto a la del metal en un 25-35 %, detrimento que se ve compensado con un reducción en la densidad de la unión respecto a la del metal en un 33,5%, lo que puede resultar positivo de cara a aplicaciones de intercambio de calor en las que se requiera del uso de componentes ligeros.

Para las uniones cerámico-cerámico, se ha evaluado el uso de dos vidrios cerámicos: SAY, compuesto de $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$, y CA, basado en $CaO-Al_2O_3$. Para ambos vidrios se obtienen uniones continuas independientemente de la orientación de las fibras

de SiC en el compuesto. Los principales resultados obtenidos se resumen en lo siguiente:

- Al utilizar el vidrio SAY como material de unión la resistencia aparente de cizalla medida en las uniones es de ~ 19 MPa cuando la carga se aplica en la dirección de prensado del compuesto y ~ 11 MPa cuando la aplicación de la carga es en la dirección perpendicular. Análisis con microscopía electrónica de barrido y difracción de RX sobre las superficies de fractura revelan que la rotura se produce en la interfase.
- Cuando las uniones se realizan con el vidrio CA la interfase no presenta defecto alguno y se obtiene una baja porosidad en el vidrio. No se ha evaluado la resistencia mecánica de estas uniones.

Conclusions.

1. The microstructure of two sintered SiC fiber-bonded ceramics was studied. These composites were manufactured by UBE Industries (Japan) by hot-pressing of ceramic fabrics. The microstructure of both materials is typical of pressed materials, where the stacking of the ceramic fabrics in the pressing direction can be observed. The above-mentioned fabrics contain Tyranno-SA and Tyranno-Lox M fibers, respectively, along two perpendicular directions, as a result of the type of waving (8HS) employed. Both composites are very dense, with porosities in the 1-2% range.

- The microstructure of the SA-Tyrannohex material, composed of Tyranno-SA fibers, shows fibers with polygonal cross section connected to one another by a C interface. Fibers make up the 87.5% of the volume of the material. The fibers cores were found to have higher residual C content than their surroundings and a smaller size of SiC grains. Fibers are highly crystalline and mostly composed of β -SiC. The density of the composite is $3,07 \text{ gcm}^{-3}$. The stability of this microstructure has been tested by means of thermal treatment in vacuum and temperatures up to 2000°C . As a result of these treatments, a graphite layer was found to segregate to the outer side of the material, and so a redistribution of the residual C took place. The presence of the graphite layer could be beneficial for the potential applications of this material, for it could be used as a lubricant in those processes where the material must bear friction at high temperature; resulting thus, in a self-lubricating material. Furthermore, a certain amount of α -SiC was observed to form as a consequence of high temperatures in these thermal treatments.
- The 60% in volume of the Tyrannohex microstructure is made of SiC fibers (Tyranno Lox M) with circular cross sections surrounded by a SiO_2 mostly amorphous matrix, resulting from the peroxidation process that fibers go through before the hot-pressing process. Some TiC particles can be found inside the oxidic phase. The crystalline phase of the SiC grains is β -SiC. The density of the material is $2,34 \text{ gcm}^{-3}$. As in the previous material, a turbostratic C interface of

20-40 nm in thickness exists around the fibers, which is thought to be essential in the fracture behavior of these materials.

2. Main results of thermomechanical study can be summarized as follows:

Four point bending tests were performed on pre-oxidized bars of both composites. Tests were carried out in air at four different temperatures: 25, 1000, 1200 and 1400°C. The main results are:

- SA-Tyrannohex material maintains its flexural strength, ~250-260 MPa, up to 1400 °C due to the high thermal stability of its fibers. Preoxidation process of the material also helps to retain its flexural strength avoiding degradation of the composite at high temperature.
- Flexural strength of the Tyrannohex material slightly increases from the initial value of 220 MPa to ~250 MPa obtained for the highest temperature, probably as a consequence of the softening of the SiO₂ matrix.
- Failure of the SA-Tyrannohex is more abrupt, while in the case of the Tyrannohex, where the delamination of the several layers can be observed, several sharp decreases of load are registered before complete failure. The higher fiber volume fraction in the first composite and the absence of a proper matrix like in the second one may be a plausible explanation for the observed difference in the failure modes. In both cases, the C interface around the fibers plays an important role in the crack propagation.

A water quench technique was employed to evaluate thermal shock resistance of both composites. A silicon oil bath was used as the cool bath. Temperature gradients of 1000, 1200 y 1400 °C, were applied. These thermal shocks do not have a significant effect on the flexural strength of the materials measured at room temperature:

- Stress-strain curves of the bending tests shows no change in the failure mode of each composite because of the thermal shock. Neither remarkable difference can be observed in the slope of these curves, that is in the elastic modulus, in comparison with the as received samples.
- Both composites retain ~90% of their flexural strength at room temperature after being exposed to thermal shock of 1400°C. Such a high thermal shock resistance can be explained by the presence of the C interface around the fibers, which

deflects cracks generated as a result of thermal stresses. Another factor that helps to minimize the degradation in the strength of these materials is the previous pre oxidation step, that prevents them from oxidation.

- In Tyrannohex samples crack propagation after mechanical tests took place mainly between planes of fibers with different orientation, as observed with scanning electron microscopy. Maybe thermal shock is causing loss of integrity between planes.

Compression tests performed at high temperature and at a constant crosshead velocity of 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ when applying the load parallel to the pressing direction of both composites showed that:

- The compressive strength of SA-Tyrannohex material is 3-2 times higher than that of the Tyrannohex. This difference can be explained by the higher fiber volume fraction of SA-Tyrannohex, along with the fact that SA fibers are highly crystalline with an almost stoichiometric composition of SiC.
- The dependence of compressive strength of both composites with the testing temperature is different too. A variation from 1100 MPa to 700 MPa can be observed in the temperature range 1300 – 1450 °C in the case of the SA-Tyrannohex material. This degradation of the mechanical strength is explained in other studies, as a consequence of a SiC grain growth above 1300°C. Mechanical strength of Tyrannohex slightly decreases from the initial value of 450 MPa at 1200°C and then slowly increases from 1350°C up to 375 MPa at 1450°C. The observed increase can be due to the softening of SiO₂ matrix or the appearance of some plasticity in it.
- Stress-strain curves of SA-Tyrannohex show no plasticity signs, so creep study of this composite must be initiated at temperatures above 1450 °C. Compressive curves of Tyrannohex reveal that creep tests could be performed starting at 1400°C.

Creep behavior of SA-Tyrannohex material is still a work in progress, only some tests were included. The compressive creep tests carried out on the Tyrannohex material at 1450 °C gave us a stress exponent value of $n=1,35\pm 0,24$, typical of viscous flow creep.

3. The tribological behavior of the SA-Tyrannohex material when sliding against a Si₃N₄ ball in air (~50% RH) at room temperature without lubrication was investigated.

Friction experiments were performed on a pin-on-disk tribometer under different normal loads, 2, 5 and 10 N, at different sliding speeds of 25, 50 and 100 mm/s. The main findings can be summarized as follows:

- A decrease of the friction coefficient of the material with load was found due to the presence of the turbostratic C layer between the fibers, for a constant sliding speed of 100 mm/s. C debris, larger with higher load, act as a solid lubricant reducing friction.
- Friction coefficient exhibits no significant dependence with the sliding speed in the studied range of 25 – 100 mm/s, probably due to the high thermal shock resistance of the material. Higher sliding speeds must be tested in order to assess whether there exists or not a critical value for the sliding speed over which some dependence may be observed.
- Wear rates of the order of 100 mm³/MJ were measured. Microfracture of the fibers is the main wear mechanism in all cases. No dependence with the fibers orientations in the composite was found. The high fracture energy, high thermal conductivity and low thermal expansion coefficient are key properties of the material to avoid harder wear.

To the best of our knowledge, these are the first tribological measurements made in sintered SiC fiber bonded composites like SA-Tyrannohex, and will serve to evaluate friction related applications for this new family of ceramic materials. The friction coefficient is slightly lower than that of sintered SiC, due to the presence of the C interface around the fibers, but the counterpart is a larger wear rate due to microfracture and debonding of the fibers.

4. SA-Tyrannohex material was joined to itself and to a refractory metal, Cu-Mo-Cu (with 20-60-20% thickness). The ceramic-metal joint was performed using the active metal brazing method. This method consisted of placing a foil of an alloy between the two materials to be joined and heating the assembly to the brazing temperature, above the liquidus temperature of the alloy, for some minutes. We've used a Ag-Cu alloy containing 1.75% Ti as the active element. The referred alloy is commercially available as Cusil-ABA. The main results of this study are:

- Joints were obtained for a brazing temperature of 900 °C and a brazing time of 20-10 min for both fibers orientations in the composite, that is, parallel and perpendicular to the joining area. A continuous reaction layer of $\sim 1 - 2 \mu\text{m}$ was

formed along all the joining area. This layer shows no voids or micro cracks. The reaction compounds are TiC in the vicinity of the ceramic and Ti-Si grains on it. Ti silicides are thought to be formed during cooling.

- A preliminary study of the mechanical strength of the perpendicular type SA-Tyrannohex/Cu-Mo-Cu joints was carried out. Single-lap shear strength tests were conducted at room temperature. The apparent shear strength was ~23 MPa. The joint strength is at least similar to that of the ceramic material. In order to improve mechanical strength, the joining procedure should be modified to reduce thermal stress that can damage the composite.
- Thermal diffusivity measurements were carried out for the perpendicular joint at temperatures between 25 and 750 °C. The thermal conductivity of the joints is about 25-35% lower than that of the metal. This detrimental effect is compensated for by a decrease in the density of the joint of 33,5% relative to that of the metal. This decrease in density can be beneficial for those applications that require heat exchange and the use of light materials.

For the ceramic-ceramic joints, two glass-ceramics were evaluated as joining materials: SAY, composed of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, and CA, based on $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Continuous joints were obtained for both glasses, regardless the fibers orientation in the composite. Main findings can be summarized as follows:

- When joining SA-Tyrannohex material using SAY glass, an apparent shear strength of ~19 MPa was obtained when applying load in the pressing direction of the composite, and ~11MPa when load is applied in the perpendicular direction. Scanning electron microscopy and x-ray diffraction spectroscopy analysis of the fracture surfaces reveal that failure took place in the joining interface.
- SA-Tyrannohex/CA glass/SA-Tyrannohex joints interfaces shows no defects. Glass porosity is low. Mechanical strength of these joints was not evaluated.