



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERAMICA

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

p r e s e n t a

JULIO OMAR CASTILLEJA CID



Director de Tesis: DR. ARTURO BARBA PINGARRON

México, D. F.

283128

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS:

AL CREADOR DE TODAS LAS COSAS.

**A MIS PADRES MARCO ANTONIO Y LETICIA
POR SU APOYO Y PACIENCIA INTERMINABLES.**

**A MIS HERMANOS
POR SU AYUDA.**

**A LA FACULTAD DE INGENIERÍA Y A TODOS LOS
PROFESORES CON LOS QUE SE CRUZO MI CAMINO EN ESPECIAL
AL DR. ARTURO BARBA.**

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ÍNDICE

| CONTENIDO | Página |
|---|--------|
| OBJETIVO | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 2 |
| CAPÍTULO I | |
| GENERALIDADES DE LOS MATERIALES | |
| COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA. | 5 |
| 1.1 Definición. | 5 |
| 1.2 Clasificación. | 5 |
| 1.3 Los materiales cerámicos ante otros materiales (ventajas y desventajas). | 7 |
| CAPÍTULO II | |
| MATERIALES PARA LA MATRIZ CERÁMICA. | 13 |
| 2.1 Uniones y estructura cristalina. | 13 |
| 2.2 Estructuras cristalinas comunes en materiales cerámicos. | 14 |
| 2.3 Materiales cerámicos no cristalinos. | 15 |
| 2.4 Vitrocerámicos. | 18 |
| 2.4.1 Propiedades mecánicas de los materiales vitrocerámicos. | 20 |
| 2.5 Fabricación convencional de cerámicos y vidrios. | 20 |
| 2.5.1 Sinterizado de polvos cerámicos | 21 |
| 2.5.2 Moldeado por inyección de polvos cerámicos. | 21 |
| 2.5.3 Compresión isostática en caliente | 21 |
| 2.5.4 Deposición química a partir de vapor. | 22 |
| 2.5.5 Conformado por reacción química. | 22 |
| 2.6 Procesos de fabricación no convencionales de cerámicos y vidrios. | 22 |
| 2.6.1 Cerámicos obtenidos vía ruta química. | 23 |
| 2.6.2 El método de "sol-gel". | 23 |
| 2.6.3 Métodos para la obtención de vidrios hechos a base de geles. | 25 |
| (a) Solución desestabilizada de silicio. | 25 |
| (b) Hidrólisis y policondensación de organometálicos. | 26 |
| 2.6.4 Sinterizado por micro ondas. | 27 |
| 2.6.5 Síntesis de autopropagación a alta temperatura. | 27 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.7 | Fabricación y propiedades de algunas matrices cerámicas. | 29 |
| 2.7.1 | Carburo de silicio. | 29 |
| (a) | Compresión en caliente. | 30 |
| (b) | Sinterizado. | 30 |
| (c) | Reacción de enlace. | 31 |
| 2.7.2 | Nitruro de silicio. | 31 |
| (a) | Nitruro de silicio sinterizado. | 31 |
| (b) | Compresión en caliente. | 31 |
| (c) | Reacción de enlace de nitruro de silicio. | 32 |
| (d) | Compresión isostática en caliente para el nitruro de silicio. | 32 |
| (e) | Deposición química a partir de vapor. | 32 |
| 2.7.3 | Alúmina. | 33 |
| 2.7.4 | Mullita. | 34 |
| 2.7.5 | Nitruro de boro. | 34 |
| 2.7.6 | Carburo de boro. | 35 |
| 2.7.7 | Silanos. | 36 |
| 2.7.8 | Intermetálicos. | 36 |
| 2.8 | Termofluencia en matrices cerámicas. | 38 |
| 2.9 | Fracturas en materiales para matrices cerámicas. | 39 |
| 2.9.1 | Tipos de fracturas en materiales para matrices cerámicas. | 39 |
| 2.9.2 | Resistencia y tenacidad en materiales para matrices cerámicas. | 39 |
| 2.10 | Requerimientos de matrices cerámicas. | 41 |

CAPÍTULO III

| | | |
|-------|--|----|
| | REFUERZOS CERÁMICOS | 42 |
| 3.1 | Definiciones. | 44 |
| (a) | Parámetros estructurales de los hilados. | 45 |
| (b) | Densidad lineal. | 45 |
| (c) | Número de fibras. | 45 |
| (d) | Entrelazado de hilos. | 46 |
| 3.2 | Flexibilidad en fibras. | 47 |
| 3.3 | Fibra de vidrio. | 48 |
| 3.3.1 | Fabricación. | 49 |
| 3.3.2 | Estructura. | 52 |
| 3.3.3 | Propiedades y aplicaciones. | 52 |
| 3.4 | Fibra de boro. | 53 |
| 3.4.1 | Fabricación. | 53 |
| 3.4.2 | Estructura y morfología. | 55 |
| (a) | Estructura. | 56 |
| (b) | Morfología. | 57 |
| 3.4.3 | Esfuerzos residuales. | 57 |
| 3.4.4 | Características de las fracturas. | 58 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.4.5 | Propiedades. | 59 |
| 3.5 | Fibra de carbono. | 60 |
| 3.5.1 | Fabricación. | 61 |
| 3.5.2 | Fibra de carbono de base poliacrilonitrílica. | 63 |
| 3.5.3 | Fibra de carbono hecha a base de resina. | 64 |
| 3.5.4 | Fibrización y reología de la resina mesofásica | 66 |
| 3.5.5 | Estructura y propiedades de las fibras de carbono | 66 |
| 3.6 | Fibra de óxidos cerámicos. | 67 |
| 3.6.1 | Fibras de tipo alúmina. | 67 |
| 3.6.2 | Fabricación de fibras de alúmina α | 68 |
| 3.7 | Fibras de crámicos no óxidos. | 68 |
| 3.7.1 | Fibra de carburo de silicio. | 69 |
| 3.7.2 | Fabricación de fibra de carburo silicio por deposición química de la fase vapor. | 69 |
| 3.7.3 | Fibras no óxidas vía polímeros. | 71 |
| 3.8 | Fibras "Nicalon". | 72 |
| 3.9 | Monocristales. | 72 |
| 3.10 | Vidrios metálicos. | 74 |
| 3.11 | Fibras metálicas. | 75 |
| 3.12 | Sumario. | 76 |

CAPÍTULO IV

FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA.

| | | |
|-------|--|----|
| | | 77 |
| 4.1 | Técnicas convencionales. | 78 |
| 4.1.1 | Compresión y sinterizado. | 78 |
| 4.1.2 | Compresión a alta temperatura. | 78 |
| 4.1.3 | Proceso de reacción de enlace. | 81 |
| 4.1.4 | Método combinado de compresión a alta temperatura y reacción de enlace. | 82 |
| 4.1.5 | Materiales compuestos reforzados con monocristales y procesados a alta presión y temperatura. | 83 |
| 4.2 | Técnicas nuevas. | 84 |
| 4.2.1 | Infiltración. | 85 |
| 4.2.2 | Oxidación directa. | 86 |
| 4.2.3 | Técnicas de reacción química. | 87 |
| 4.2.4 | Consolidación reactiva o fase líquida sinterizada. | 90 |
| 4.2.5 | "Sol-gel" y pirólisis polimérica. | 91 |
| 4.3 | Materiales compuestos de matriz intermetálica. | 93 |
| 4.3.1 | Síntesis de autopropagación a alta temperatura. | 93 |
| 4.3.2 | Fabricación de materiales compuestos a partir de tela de polvo intermetálica. | 94 |
| 4.4 | Sumario. | 95 |

CAPÍTULO V

INTERFASE.

| | | |
|-----|--|----|
| 5.1 | Area interfacial en materiales compuestos. | 97 |
|-----|--|----|

| | | |
|--|--|------------|
| 5.2 | Naturaleza cristalográfica de la interfase. | 99 |
| 5.3 | Sistemas metal/cerámico. | 100 |
| 5.4 | Permeabilidad. | 100 |
| 5.5 | Tipos de enlace. | 102 |
| (a) | Enlace mecánico. | 102 |
| (b) | Enlace químico. | 103 |
| 5.6 | Papel de la interface en los materiales compuestos de matriz cerámica. | 103 |
| 5.7 | Esfuerzos térmicos. | 105 |
| 5.8 | Mediciones de resistencia en áreas interfaciales. | 106 |
| 5.8.1 | Prueba de muestra de cuello curvo. | 106 |
| 5.8.2 | Pruebas de pandeo. | 107 |
| (a) | Prueba de pandeo transversal. | 107 |
| (b) | Prueba de pandeo longitudinal. | 108 |
| 5.9 | Resumen. | 109 |
| | | |
| CAPÍTULO VI | | |
| APLICACIONES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA. | | 110 |
| 6.1 | Panorama de aplicaciones de los materiales compuestos de matriz cerámica. | 110 |
| 6.2 | Aplicaciones de los materiales compuestos carbono/carbono. | 113 |
| 6.2.1 | Fabricación para aplicaciones específicas. | 114 |
| 6.2.2 | Proceso a alta presión. | 115 |
| 6.2.3 | Conductividad térmica. | 115 |
| 6.2.4 | Materiales compuestos carbono/carbono como protección contra la oxidación. | 115 |
| 6.2.5 | Frenos de material compuesto carbono/carbono. | 117 |
| 6.2.6 | Otras aplicaciones. | 118 |
| 6.3 | Monocristales de carburo de silicio en matriz de alúmina. | 120 |
| 6.4 | Materiales compuestos de matriz cerámica hechos por impregnación de vapor químico. | 121 |
| 6.5 | Materiales compuestos de matriz cerámica vía precursores poliméricos. | 122 |
| 6.6 | Usos de materiales compuestos con refuerzos cerámicos en matrices poliméricas. | 123 |
| | | |
| CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES. | | 127 |
| | | |
| BIBLIOGRAFIA. | | 129 |

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo, es proporcionar información extensa sobre lo que son los materiales compuestos de matriz cerámica , su clasificación, métodos de fabricación, desarrollo y aplicaciones. Y al mismo tiempo, tratar de fomentar el interés general en esta materia, ya que el diseño y manufactura de materiales de ingeniería es un factor muy importante en el desarrollo tecnológico actual de cualquier nación, por lo que se piensa que en México se puede desarrollar una industria de los materiales compuestos. Por otro lado, buscar y encontrarles diversas aplicaciones tanto académicas como industriales.

INTRODUCCIÓN.

La ciencia de los materiales es, por su naturaleza, una actividad interdisciplinaria, investigadores de distintas especialidades tales como: Metalurgia, física, química, cerámicas, plásticos y de las ingenierías mecánica, eléctrica y electrónica, participan en ésta de manera muy intensa.

La necesidad y aprovechamiento de los conocimientos de cada una de estas materias, refuerzan el entendimiento y avance de esta ciencia, dado que, los materiales llamados de alta tecnología o también llamados materiales de ingeniería, deben satisfacer las necesidades de la moderna industria transformadora, globalizada y más competitiva que nunca, además de que propicia progresos significativos en campos tan diversos del desarrollo como el de la generación de energía, construcción, transporte, electrónica, aeroespacial y de productos de consumo industrial y doméstico. Todos ellos dependen de la disponibilidad y utilización de materiales con características y propiedades específicas, las que podemos modificar para que éstos se sujeten a nuestras necesidades, obteniendo así el material ideal.

Como vemos, ésta llamada ciencia, arte, alquimia tiene una gama infinita de posibilidades de aplicación en la ingeniería y las ciencias en general. Por ejemplo, ahora existen aceites lubricantes sintéticos fabricados a base de silicón, nombre genérico de compuestos organosilíceos y macromoleculares, análogos a las materias plásticas orgánicas, pero en cuyas moléculas los átomos de silicio reemplazan a los de carbono. Otro ejemplo, lo son los conocidos como metales sintéticos, metales moleculares o macrometales, en los que mediante la manipulación físico-química, se transforma la estructura atómica amorfa de un polímero en estructuras cristalinas con la finalidad de que sus propiedades físicas se parezcan a las de un metal. Es evidente que el desarrollo tecnológico ha dependido en gran medida del avance en el campo de los materiales, en la actualidad sería casi imposible fabricar una computadora o un avión sin el uso de materiales adecuados a las condiciones de servicio que se requieren ahora.

En una visión retrospectiva de la relación de los seres humanos con los materiales, es muy clara la profundidad histórica con la que todos estamos involucrados, ya que a diario la ropa que vestimos, los lugares en que vivimos y trabajamos, nuestros transportes y los utensilios que usamos, fueron hechos de algún material.

Históricamente en el principio de la humanidad, las comunidades sociales de aquél entonces usaban materiales tales como piedra, madera, arcilla, fibras vegetales, pieles y huesos de animales, que era lo que estaba a su alcance, para mejorar sus condiciones de vida. La obtención y uso de materiales metálicos y sus aleaciones, textiles, cerámicos y vítreos, representó un refinamiento de ésta relación.

Es hasta épocas recientes en que la comprensión de la estructura física de la materia, la manipulación química, los métodos experimentales y el avance tecnológico nos han permitido desarrollar materiales que ayer nos eran completamente desconocidos, éste es el caso de los polímeros los que siguen inventándose día con día y el de los materiales compuestos.

El diseño de materiales que tengan características y propiedades específicas es fundamental en un mercado cada vez más exigente y con leyes ambientales más estrictas. En la actualidad se requiere de la sustitución de materiales convencionales por los llamados materiales avanzados o de ingeniería, ésto implica que la obtención de ellos se realice con el menor consumo posible de energía y con un cuidado extremo para no dañar el medio ambiente, todo esto se traduce en un menor costo a corto mediano y largo plazo, dado que el reciclaje o destrucción de algunos materiales, resulta casi tan costoso como su fabricación y esto sin tomar en cuenta los impactos ambientales que provocan.

El Consejo Norteamericano de la Investigación Científica hace énfasis en que la síntesis, el proceso de obtención, la caracterización, el funcionamiento y el uso de los materiales sean asuntos de profundo análisis, con la finalidad de conocer entre otras cosas las repercusiones ecológicas que puedan surgir, así como el ciclo de vida del material mismo.

Si bien los metales, los cerámicos y los polímeros son las tres grandes ramas que conforman la ciencia e ingeniería de materiales, el desarrollo alcanzado por esta disciplina es tal, que las líneas de demarcación desaparecen estas tres ramas se mezclan entre sí teniendo excelentes resultados, en la obtención de nuevos materiales con muy buenas propiedades térmicas, mecánicas y anticorrosivas, con un peso específico menor y en algunas ocasiones con un costo mucho menor. En otros casos se pueden obtener propiedades dieléctricas específicas, como por ejemplo en los polímeros semicristalinos, los que han encontrado aplicaciones comerciales muy importantes.

Estas mezclas de materiales son más evidentes en el campo de los materiales compuestos, donde el objetivo final en éste es el diseño y obtención de un material con características especiales, partiendo de los materiales que tenemos a nuestro alcance, los que obviamente poseen características distintas y al mezclar o conjuntar adecuadamente y mediante manipulación física, así como el control microestructural, podemos conseguir el desempeño deseado en el nuevo material y mediante métodos experimentales encontrar lo que buscamos. En la naturaleza encontramos ejemplos impresionantes del comportamiento de ciertos materiales como el colágeno que es un agente multifuncional presente en huesos, cartílago y conchas marinas, que proporciona flexibilidad y resistencia en algunas ocasiones y resistencia a los ambientes hostiles en otras.

Dadas las condiciones actuales del desarrollo, alcanzado por los países industrializados, en todas las ramas de la ciencia y la tecnología y motivados principalmente por la globalización y los mercados mundiales, la rama de los materiales no podía ser la excepción.

Los materiales compuestos se desarrollan desde hace más de tres décadas, en Estados Unidos, Japón, Francia, Alemania, el Reino Unido y Rusia. También los materiales compuestos, han invadido el terreno de la transportación: naval, terrestre, aérea y espacial. Hace más de diez años se comercializó el primer automóvil de serie con carrocería de material compuesto 100%, y continúa en producción (este es el **DodgeViperRT10** de Chrysler). Por otro lado, se están fabricando carros de combate blindados ultra ligeros, en los que la pérdida de peso es, por lo menos, del 30%. Los programas de reducción de peso de las flotas de las grandes aerolíneas en todo el mundo están vinculados al uso de éste tipo de materiales. En el ámbito deportivo el uso de estos materiales es muy extenso, desde las bicicletas de fibra de carbono, los esquís para nieve o agua, tablas para surfing, pértigas para salto, etc, y mediante

el uso de materiales compuestos los científicos han conseguido mejorar el rendimiento de los deportistas.

Al leer el término **composite** (material compuesto), en revistas éste llamo nuestra atención. Sin embargo al buscar información científica, sobre el tipo de material del cual se trataba no era fácil obtenerla, pero al cursar el seminario de Ingeniería Mecánica, en el que uno de los temas era cerámicos modificados, decidimos emprender este trabajo llamado, **FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERAMICA**. Su objetivo es proporcionar información amplia sobre sus propiedades y aplicaciones, dar a conocer las técnicas para su desarrollo y fabricación y hasta donde sea posible abrir o expandir sus campos de investigación y aplicación en las industrias metal mecánica, de la transportación, construcción y biomédica. Así mismo, atraer el interés general hacia los materiales compuestos, no sólo los de matriz cerámica, sino también los de matrices plástica y metálica, los cuales están más desarrollados y ahora que nuestro país ha firmado varios tratados de libre comercio, los que espero algún día beneficien a toda la población. Esta disciplina, desarrollada en México, en el ámbito industrial, quizá, pueda colocarnos en un buen lugar en el mercado mundial, ya que por lo menos en el campo de los sistemas antibalísticos, que usan ésta tecnología es evidente que los productos mexicanos de algunas compañías son mejores que los del blindador más antiguo de todo el mundo y que se dice el mejor, y se ha probado, que nuestros productos poseen calidad de clase mundial, incluso por encima de las normas de calidad estadounidenses y alemanas.

En el capítulo I, se presentan generalidades de los materiales compuestos de matriz cerámica, definición, clasificación, propiedades y una rápida revisión a las propiedades de los materiales cerámicos. En el capítulo II, se exponen los tipos de materiales más importantes que se usan para su aplicación en matrices cerámicas, así como algunos procesos de fabricación, entre los cuales destacan dos muy novedosos e interesantes como son el de Sol-Gel (solución gelatinosa) y el de síntesis autopropagante a alta temperatura. El capítulo III, se refiere a los materiales cerámicos utilizados como refuerzos, sus propiedades y métodos de obtención. Por la naturaleza de las fibras se mencionan y definen términos utilizados en el ámbito de la industria textil. En el capítulo IV, veremos ya de lleno lo referente a fabricación de materiales compuestos, tanto de matrices, así como de refuerzos cerámicos. El capítulo V, se dedica a un factor muy importante que influye de manera determinante en el desempeño del material compuesto, éste es referente a la interfase o las regiones de unión que tienen éstos materiales heterogéneos. Finalmente en el capítulo VI, veremos algunas de las principales aplicaciones y usos de los materiales compuestos de matriz cerámica, así como el uso de una técnica de protección antibalas de muy alto desempeño y que resulta de una combinación muy interesante de materiales cerámicos, metálicos y poliméricos.

Nuestro país podría llegar a ser competitivo en este campo de los materiales compuestos, de matriz cerámica tal como lo es en la industria del cemento, la construcción y otros.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA

1.1 Definición.

Un material compuesto es un material formado por dos o más materiales distintos, que físicamente poseen fases diferenciadas como en cualquier mezcla, una fase continua que aquí se llama matriz y una discontinua llamada refuerzo. Los materiales compuestos generalmente tienen características mejores o distintas a las de los materiales que los componen.

1.2 Clasificación.

Una primera clasificación que podemos utilizar es por el tipo de refuerzo o fase discontinua que el material compuesto contenga, los refuerzos más utilizados y conocidos hasta este momento son los de partículas, monocristales o fibras cortas, fibras largas continuas o discontinuas y láminas empalmadas (sandwich), los que están representados en la figura 1.1.

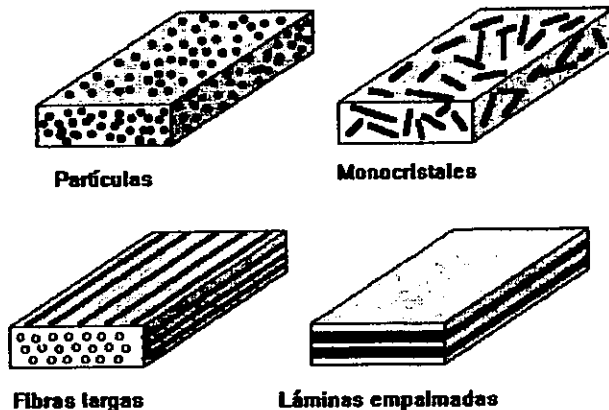


FIGURA 1.1 Tipos de materiales compuestos en función del refuerzo utilizado.

Frecuentemente es también conveniente clasificar los materiales compuestos por el tipo de material que conforma la matriz, por ejemplo: Materiales compuestos de matriz metálica (MCMM) de matriz polimérica (MCMP) y de matriz cerámica (MCMC). (Figura 1.2)

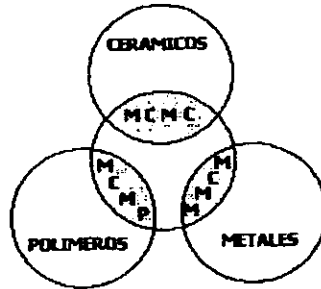


FIGURA 1.2 Las matrices o fases continuas de los materiales compuestos pueden ser Metálicas, Poliméricas o Cerámicas.

El material de refuerzo utilizado en cualquier tipo de matriz, puede ser al mismo tiempo polimérico, metálico o cerámico, por ejemplo los materiales compuestos de matriz plástica contienen refuerzos de carbono o vidrio y son comúnmente usados como materiales de ingeniería, los de matriz metálica contienen partículas o viruta de material cerámico. Los materiales compuestos de matriz cerámica son los más nuevos en entrar en el campo de este tipo de materiales.

Una buena elección de los componentes, el cuidado de su síntesis y composición química, casi siempre garantizara la obtención de un material compuesto de prestaciones elevadas, el proceso requerido para la obtención de materiales y el conocimiento de los comportamientos mecánicos de los mismos, son factores de importancia obvia en el desempeño final del material. Existe otro factor muy importante que debemos tomar en cuenta en la evaluación del funcionamiento de éstos materiales y que es la presencia y conocimiento de la interfase o las zonas entre la matriz y el refuerzo. En la figura 1.3 se muestran los factores más importantes en la fabricación de materiales compuestos.

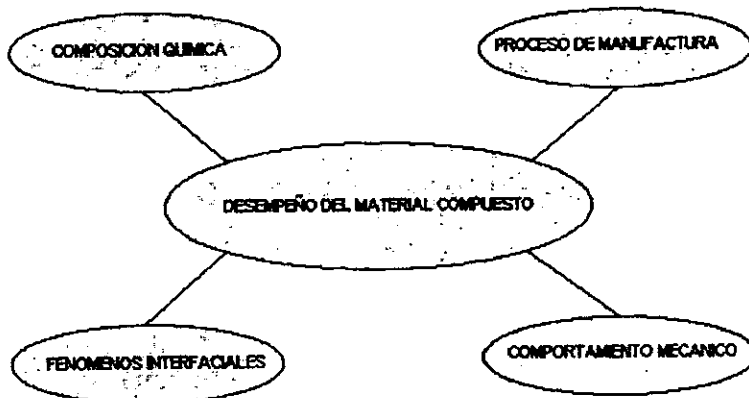


FIGURA 1.3 Factores de mayor influencia en el funcionamiento del material compuesto.

El tema de este trabajo son los materiales compuestos de matriz cerámica por lo que haremos inicialmente una rápida revisión de los materiales cerámicos.

El término cerámico abarca una muy extensa variedad de materiales inorgánicos, los que generalmente son no metálicos y frecuentemente procesados a altas temperaturas, pero en vista de los avances alcanzados en el último cuarto del siglo XX es conveniente clasificarlos en 2 clases:

- 1) Las cerámicas tradicionales o convencionales éstas son por lo general monolíticas, e incluye, ladrillos, tabiques, vasijas, platos y una gran variedad de objetos artesanales, y
- 2) Cerámicas avanzadas o de alta tecnología, éstas representan una nueva y prometedora clase de materiales cerámicos que poseen algún tipo de sofisticación química en su proceso de fabricación. Generalmente, también, los materiales utilizados presentan una muy alta calidad y pureza antes de su cocción, ejemplos de éstos son los óxidos, nitruros y carburos de silicio, aluminio, titanio y circonio. En la tabla 1.1 se muestran algunas propiedades importantes de estas cerámicas de alta tecnología.

Tabla 1.1 Propiedades más importantes de las cerámicas de alta tecnología.

| Material | Módulo de Young E(GPa) | Relación de Poisson γ | Coefficiente de Expansión Térmica $\alpha(10^{-6} K^{-1})$ |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---|
| SiC | 480 | 0.3 | 4 |
| Al ₂ O ₂ | 380 | 0.25 | 8 |
| Cordierita* | 130 | 0.25 | 2 |
| Mulita** | 215 | 0.25 | 5 |
| Vidrio (sosa-cal) | 70 | 0.23 | 9 |

*Silicato natural de aluminio hierro y magnesio.

** Solución sólida de sílica y alúmina.

1.3 Los materiales cerámicos ante otros materiales (ventajas y desventajas).

Otras características importantes de las cerámicas avanzadas son su resistencia a las altas temperaturas, al ataque químico, o la abrasión y al desgaste. Sin embargo, para tener las bondades antes mencionadas, estos materiales no son fáciles de obtener y no existe ni un sólo camino económico para su elaboración, éstos son los tipos de materiales necesarios para la fabricación de materiales compuestos de matriz cerámica.

Las cerámicas monolíticas de alta tecnología, tienen propiedades similares a las anteriormente mencionadas, alta resistencia y dureza, excelente capacidad térmica a alta temperatura, químicamente inertes, resistencia al desgaste y baja densidad.

Entre las grandes desventajas que presentan los materiales cerámicos son su baja resistencia a la tensión, al impacto y a la carga, además jamás tendrán la elasticidad y plasticidad que poseen los metales. Esta falta de capacidad elástico - plástica en las cerámicas provoca que una pequeña fisura se convierta en una fractura de tipo catastrófico al someterse a carga mecánica o térmica (choque térmico).

Con respecto a la diferencia de comportamiento entre metales y cerámicos con relación a la plasticidad se dice que los metales perdonan, mientras que los cerámicos no perdonan, ya que aquéllos presentan algún tipo de deformación antes de romperse. La deformación plástica es un proceso de absorción de energía, en tanto que en la fractura es un proceso de disipación de la misma, la carencia de un fenómeno de absorción de energía, como se dijo antes, es la causa de la aparición de fracturas catastróficas. Por ello, la comunidad científica dedicada a los cerámicos está dirigida a incorporar una variedad de disipadores de energía para lograr hacer que los materiales cerámicos sean más tolerantes a las fracturas, precisamente es por ello que los materiales compuestos de matriz cerámica atraen nuestra atención ya que pueden resultar ser una solución viable.

En la figura 1.4 se muestra una comparación de el uso de distintos materiales trabajando a máxima temperatura durante extensos periodos de tiempo.

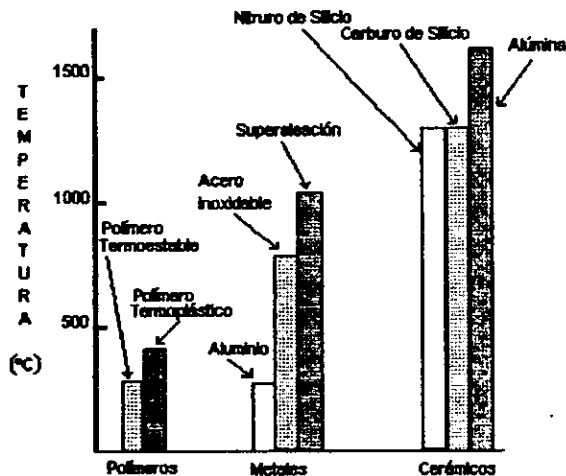
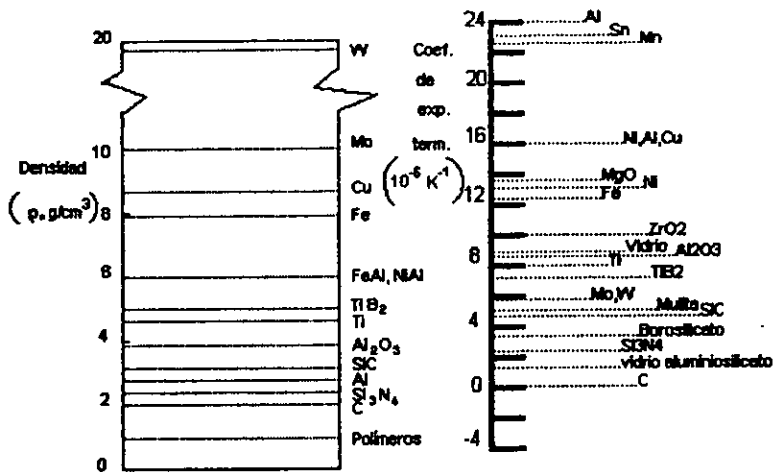


FIGURA 1.4 Temperatura límite de servicio de distintos materiales.

Como se observa, los cerámicos es la única clase de materiales para uso a temperatura extrema, como se ha estado mencionando anteriormente. Además, poseen alta resistencia y dureza, menor densidad que los metales, bajo índice de conductividad térmica y eléctrica; estas características son de importancia en múltiples aplicaciones en ingeniería. Densidades y coeficientes de expansión térmica de varios, distintos materiales se muestran en las figuras 1.5 y 1.6.



FIGURAS 1.5 Densidades de distintos materiales. 1.6 Coeficientes de expansión térmica.

Sin embargo, los materiales cerámicos tienen baja resistencia a la tenacidad a la fractura comparada con la de otros materiales, ésta es verdaderamente pobre. El símbolo (K_{Ic}) tiene unidades de ($\text{MPa m}^{1/2}$) y se le conoce como tenacidad a la fractura, y es usado para denotar esta característica en los materiales. La tabla 1.2 presenta algunos valores típicos de distintos materiales.

TABLA 1.2 TENACIDAD A LA FRACTURA (K_{Ic})

POLIMEROS

| MATERIAL | K_{Ic} ($\text{MPa m}^{1/2}$) |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Polietileno | 1-2 |
| Nylon | 3 |
| Resinas Poliester y Epóxicas | 0.5 |

METALES

| | |
|---|---------|
| Metales puros (Cobre, Níquel, Aluminio) | 100-300 |
| Aleación de Aluminio | 20-50 |
| Aleación de Titanio | 50-100 |
| Acero de bajo carbono | 50 |
| Hierro fundido | 4-10 |

CERAMICOS

| | |
|--------------------|-------|
| Vidrio (sosa-cal) | 0.5-1 |
| Oxido de magnesio | 3 |
| Alúmina | 1-3 |
| Carburo de silicio | 2-4 |
| Nitruro de silicio | 3-5 |

Se pueden tratar de minimizar la cantidad de defectos estructurales en los cerámicos, asegurándose, además, de que los que queden sean lo más pequeño posible. Esto se consigue cuidando el tamaño de grano, pureza de los materiales crudos y el proceso de fabricación. Si existen algunos defectos en la pieza, con la entrada de ésta en operación aquellos crecen de manera crítica por causas tan diversas, como el choque térmico, la carga mecánica o simplemente causas de medio ambiente, que finalmente desembocan en fracturas catastróficas, por lo tanto es primordial diseñar materiales cerámicos que tengan tenacidades a la fractura más altas. Un factor muy importante es el conocimiento de tamaño y distribución de fallas, por que de ésta manera se podrían encontrar alternativas de solución a algunos de estos perniciosos problemas, provocadores de fracturas como son las grietas, las cuarteaduras, el despostillamiento en los vértices y las incrustaciones. Cuando estos materiales cerámicos de alta tecnología son utilizados como componentes de materiales compuestos, digamos como matrices, sus características estructurales y mecánicas mejoran considerablemente.

Estos materiales ya están siendo utilizados principalmente en ambientes de temperatura y presión extrema como son las puntas y bordes de ataque de las naves espaciales, en intercambiadores de calor y motores de combustión interna, en los que en un momento dado podrían carecer de sistemas de enfriamiento, y en herramientas de corte.

El gran reto es la producción de componentes cerámicos baratos, rentables y costeables que posean propiedades superiores reduciendo sustancialmente el costo real de fabricación de dichos materiales y de esta forma sean competitivos ante los materiales que pretenden sustituir.

Por lo anterior se han inventado una serie de nuevos procesos y métodos de obtención, tales como el conocido con el nombre de sol-gel (solución gelatinosa), moldeado por inyección y presión isostática a alta temperatura, los cuales son métodos muy prometedores para grandes lotes de producción de cerámicos a precios muy económicos.

En el área de los refuerzos, también los materiales de este tipo han tenido un desarrollo tan importante que ya es posible encontrarlos comercialmente en forma de partículas (polvo impalpable), monocristales, fibras cortas y fibras largas, así como las matrices. Estos refuerzos muestran avances sustanciales orientados a la creación de nuevos materiales compuestos con resina poliéster como matriz, por ejemplo, en los cuales esta última funciona como disipador de energía. Entre los materiales usados como refuerzo encontramos los carburos, boruros, nitruros y óxidos, que tienen altos puntos de fusión, baja densidad, resistencia al calor y mucha resistencia, algunos ejemplos específicos lo son el carbono, el carburo de silicio, el titanato de boro, el nitruro de silicio y la alúmina.

Las materias cerámicas más comunes están representadas por vidrios, vitrocerámicos y cerámicas puras. La incorporación de fibras, virutas y partículas de estos materiales como matrices cerámicas, resulta ser un encuentro de materiales del mismo tipo que adquieren características muy interesantes, ya que en la región interfacial matriz/refuerzo o regiones de ligadura éstas se comportan como buenos disipadores de esfuerzos o deflectores de grietas; asimismo en el caso de las fibras largas éstas, trabajan como tensores de esfuerzo proporcionando al material una mayor resistencia a la tenacidad, por lo cual resulta de suma importancia el conocimiento del comportamiento de la interfase.

En la mayoría de los materiales cerámicos el número de sistemas de deslizamiento independientes es insuficiente para producir una deformación general y al mismo tiempo su estructura puede ser tan compleja que el movimiento de dislocaciones sea difícil. Sin embargo, el factor que realmente limita la ductilidad es la facilidad con la que se produce la fractura. Si ésta puede suprimirse, los materiales cerámicos cristalinos se deforman plásticamente bajo la influencia de esfuerzos elevados y desplaza las dislocaciones a otros sistemas de deslizamiento. Estos últimos pueden proporcionar los grados de libertad necesarios para la deformación generalizada. Otro punto importante que hay que hacer notar es que, mientras que la relación de módulos de Young de los refuerzos y matrices poliméricas y metálicas, es generalmente de entre 10 y 100, ésta relación para los materiales compuestos de matriz cerámica es muy baja, frecuentemente de uno o menos.

Los materiales compuestos de matriz cerámica, son los últimos en entrar en el terreno de los materiales compuestos, y además representan la más formidable colección de problemas y el más excitante potencial de aplicaciones. Estos materiales han venido a reforzar el campo de los materiales compuestos, ya se pueden conseguir combinaciones únicas de características mecánicas, térmicas y eléctricas entre otras. Como se ha dicho antes, ésto resulta importante porque en muchas situaciones donde los materiales monolíticos y convencionales no pueden ser utilizados, o no se ajustan a los requerimientos deseados, muchas necesidades tecnológicas están limitadas por la disponibilidad de materiales.

Por ejemplo, con los cerámicos estructurales se podrían obtener sustanciales adelantos en la propulsión aerospacial, donde ya son utilizados, y en sistemas generadores de energía. Potencialmente, los componentes cerámicos podrían ser incorporados como componentes en motores de combustión interna para automóviles, en los cuales el mayor beneficio sería la reducción de peso y calentamiento, con el consecuente ahorro de combustible y la reducción de emisiones contaminantes. Otras aplicaciones no aerospaciales son las herramientas de corte en la industria, implantes o prótesis en medicina, motores estacionarios para generación eléctrica y, como se ha dicho antes, motores para transportación. Por sus propiedades de baja conductividad térmica estos materiales tienen, también, mucho futuro para su uso en intercambiadores de calor ya que aumentaría la eficiencia de éstos al reducir las pérdidas de calor y el ahorro de combustible; por su alta resistencia a las altas temperaturas, se reducirían o eliminarían los sistemas de enfriamiento.

Materiales de bajo peso, gran resistencia y dureza, son ideales para su uso en la industria militar, incluyendo blindajes antibalísticos. Finalmente, algunos otros componentes en los que se pueden usar

son los turbocargadores, boquillas de alta presión o toberas, piezas sujetas a desgaste, componentes de sistemas de frenos y hasta rodamientos con muy pocas necesidades de lubricación.

CAPÍTULO II

MATERIALES PARA LA MATRIZ CERÁMICA

2.1 Uniones y estructura cristalina.

Los tipos de materiales cerámicos existentes son principalmente los cristalinos y los no cristalinos o amorfos, los vidrios son una subclase de material cerámico no cristalino, sin embargo existen vidrios con grandes áreas que tienen estructura cristalina.

Algunos materiales se usan en forma elemental, tales como el carbono y el boro, que pueden ser incluidos entre los materiales cerámicos, por otro lado los metales son elementos individuales y todos ellos tienen estructura cristalina. En los materiales cerámicos cristalinos la estequiometría (parte aritmética de la química que trata de las proporciones en que se combinan o reaccionan los elementos para formar compuestos) dicta la relación de un elemento a otro, como por ejemplo en el óxido de hierro (Fe_2O_3), o el nitruro de silicio (Si_3N_4); en los cerámicos no estequiométricos se designan generalmente como (Fe_{1-x}O), por ejemplo. La tabla 2.1 nos muestra algunos materiales que pueden ser buenos candidatos para su utilización en la manufactura de materiales compuestos de matriz cerámica y la tabla 2.2 nos proporciona algunos parámetros físicos y mecánicos de algunos de estos materiales.

TABLA 2.1 Materiales cerámicos más importantes

| | |
|--------------------------|---|
| OXIDOS SIMPLES | Oxido de aluminio (Al_2O_3) |
| | Oxido de circonio (ZrO_2) |
| | Oxido de titanio (TiO_2) |
| | Oxido de magnesio (MgO) |
| | Oxido de silicio (SiO_2) |
| OXIDOS COMPUESTOS | Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) |
| | Espinela ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) |
| CARBUROS | Carburo de silicio (SiC) |
| | Carburo de boro (B_4C) |
| | Carburo de titanio (TiC) |
| NITRUROS | Nitruro de boro (BN) |
| | Nitruro de silicio (Si_3N_4) |

| | |
|-----------------------|---|
| INTERMETALICOS | Aluminuro de níquel (NiAl, Ni ₃ Al) |
| | Aluminuro de titanio (TiAl, Ti ₃ Al) |
| | Siliciuro de molibdeno (MoSi ₂) |
| ELEMENTALES | Carbono (C) |
| | Boro (B) |

TABLA 2.2 Propiedades de algunos de los materiales cerámicos más importantes.

| Material | Densidad ρ (g/cm ³) | Punto de fusión (°C) | Módulo De Young E(G Pa) | Coefficiente de Expansión Térmica α (10 ⁻⁶ K ⁻¹) | Tenacidad a la Fractura K _{Ic} (MPa m ^{1/2}) |
|--------------------------------|---|----------------------------|-------------------------------|--|---|
| Al ₂ O ₃ | 3.9 | 2050 | 380 | 7-8 | 1-3 |
| SiC | 3.2 | * | 420 | 4.5 | 2.2-3.4 |
| Si ₃ N ₄ | 3.1 | * | 310 | 3.1 | 2.5-3.5 |
| MgO | 3.6 | 2850 | 210 | 3.6 | * |
| Mulita | 3.2 | 1850 | 140 | 5.3 | 3-4 |
| Vidrio Boro Silicato | 2.3 | 741 | 60-70 | 3.5 | 0.5-2 |
| Vidrio Sosa cal | 2.5 | 700 | 60-70 | 8.9 | 0.5-1 |

* Datos no disponibles

Los materiales cerámicos presentan uniones o ligaduras de tipo iónico principalmente y covalentes en menor grado. En las uniones covalentes entre dos átomos por ejemplo, los electrones son compartidos por ambos átomos mientras que en las uniones iónicas los electrones se transfieren de un átomo a otro sin que éstos regresen al primero formando de esta manera el compuesto. Los iones positivamente cargados, o cationes, se balancean eléctricamente con los iones negativamente cargados, o aniones, lo que crea un compuesto eléctricamente neutro, por ejemplo en el compuesto NaCl o sal, los iones positivos del sodio se balancean con los iones negativos del cloro.

Las características de resistencia, tanto como de fragilidad, pueden ser producto de estos tipos de uniones, las que son inherentes a la resistencia al movimiento relativo de la red atómica. A diferencia de los materiales metálicos cristalinos, en los cerámicos cristalinos la concentración de esfuerzos produce fracturas al no poder disipar estos esfuerzos a través de una deformación plástica.

2.2 Estructuras cristalinas comunes en materiales cerámicos.

Generalmente, los cationes metálicos son más pequeños que los aniones no metálicos, es por ello que en los cerámicos cristalinos los cationes ocupan posiciones intersticiales en el ordenamiento de los iones. Las estructuras cristalinas más comunes en los materiales cerámicos son las siguientes:

1.- **Cúbico simple**, este sistema además es llamado "estructura del cloruro de cesio" (CsCl). Otros ejemplos de este tipo de estructura son: (CsBr) y el (CsI) este último es el menos común de los tres.

2.- **Cúbico compacto**, a este sistema se le conoce como estructura del "cloruro de sodio" (NaCl) y es en realidad una variante del sistema cúbico de caras centradas (CCC). Ejemplos de compuestos que poseen este tipo de estructura incluye: (CaO), (MgO), (MnO), (NiO), (FeO), (BaO).

3.- **Hexagonal compacto**, ejemplos de éste tipo de estructuras son: (ZnS); (Al₂O₃).

En la figura 2.1 se muestran las representaciones de estos sistemas estructurales de los materiales cerámicos.

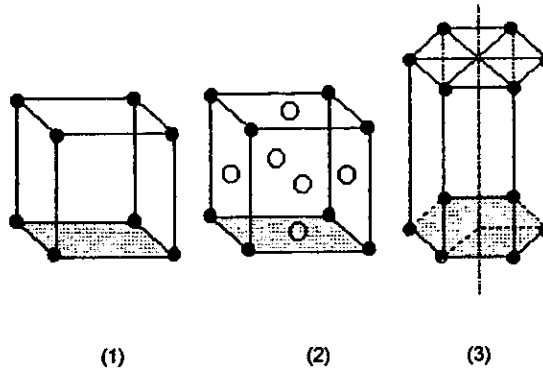


FIGURA 2.1 Estructuras más comunes en los materiales cerámicos.

2.3 Materiales cerámicos no cristalinos.

Amorfos o no cristalinos, los materiales cerámicos de este tipo no son sólidos del todo, sino que en realidad tienen un comportamiento como el de un fluido superviscoso, también llamado líquido subenfriado, en el cual el líquido fluye dentro de su propia masa y aunque macroscópicamente tienen un comportamiento como el de cualquier sólido; microscópicamente mantienen una estructura desordenada, como de cualquier fluido. De esta manera, los cerámicos no cristalinos, tales como los vidrios, se comportan como sólidos pero estructuralmente son como los líquidos.

Cuando un material vítreo fundido es enfriado y pasa del estado líquido al estado sólido, éste sufre una transformación en la que se contrae o compacta. En la gráfica, a continuación, (figura 2.2) se muestra la reducción de volumen específico y temperatura de un material vítreo en comparación con uno cristalino.

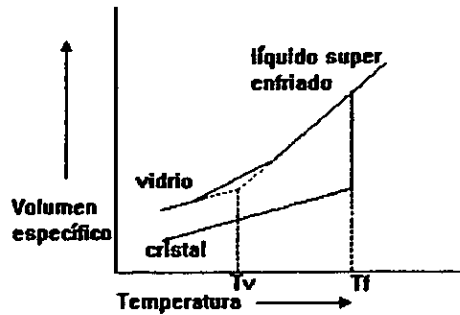


FIGURA 2.2 Volumen específico contra temperatura para un material vítreo y uno cristalino

Como se observa en la gráfica, en el caso del material cristalino la reducción de volumen presenta una pronunciada pendiente que desciende de manera lineal, con la reducción de temperatura, además de sufrir otros cambios en sus propiedades físicas, mientras que en caso del material vítreo el cambio de volumen se presenta de manera más gradual incluso hay una pequeña curva al pasar de temperatura de fusión (T_f) a la temperatura de transición vítrea (T_v). A temperaturas más bajas de (T_v) del vidrio se dice que es un líquido subenfriado y se torna rígido sin que se presente reordenamiento alguno, ni atómico ni molecularmente, o sea permanece tan desordenado como cualquier líquido. Sin embargo, como los sólidos muestra resistencia a esfuerzos cortantes y hasta un comportamiento elástico, (la deformación es linealmente proporcional al esfuerzo aplicado), a bajas temperaturas.

Aunque todos los vidrios están hechos a base de sílice (silicio y oxígeno), las combinaciones o agregados que se hacen con este compuesto son una interesante y versátil clase de materiales. Vidrios de distintas composiciones se obtienen, mostrando éstos muy distintas y variadas propiedades. Sin embargo, todos los vidrios de sílice tienen la misma construcción estructural básica, un tetraedro formado por cuatro grandes iones de oxígeno con un pequeño ion de silicio al centro del mismo, como se muestra en la figura 2.3

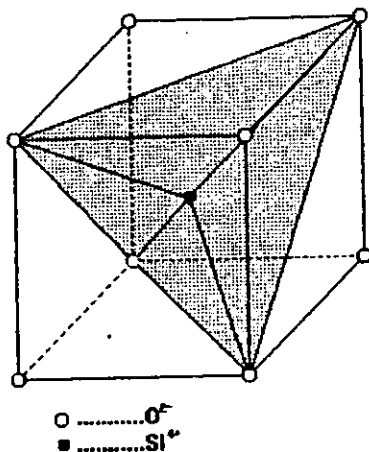


FIGURA 2.3 Un tetraedro formado por cuatro grandes iones de oxígeno con un ion de silicio al centro

La composición de un solo tetraedro es SiO_4 , cada ion de oxígeno está siempre compartido por dos tetraedros dando la composición SiO_2 , éste es el bloque básico de construcción que se repite en tres dimensiones, en el sílice y todos los materiales hechos a base de este compuesto. Sin embargo el cuarzo puro tiene una estructura cristalina, mientras que los vidrios ordinarios tienen estructura amorfa como se muestra en la figura 2.4.

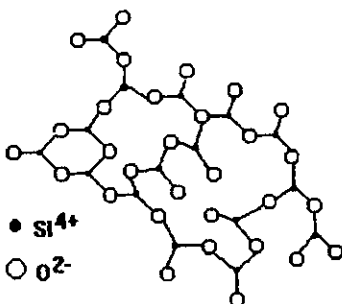


FIGURA 2.4 Estructura amorfa del sílice.

A los vidrios se les clasifica algunas veces como termoplásticos inorgánicos ya que éstos se toman plásticos al elevar su temperatura, pero a diferencia de los termoplásticos orgánicos, los vidrios poseen grandes áreas de fases cristalinas.

La mayor ventaja de cualquier vidrio de sílice es su facilidad de fabricación, mezclado, fundición, filtración, compresión y moldeo, pero tienen bajo módulo elástico y poca resistencia a las fallas por esfuerzo o tenacidad.

2.4 Vitrocerámicos.

Los vitrocerámicos son materiales policristalinos que tienen finos cristalitas cerámicos en una matriz vítrea. La acumulación de la fase cristalina puede ser tan grande como entre el 95 y 98% del volumen. El tamaño de grano de la fase cristalina es generalmente finísimo (menos de $1\mu\text{m}$). Los agentes nucleantes, tales como TiO_2 o ZrO_2 , se introducen en la fase de fusión del vidrio para controlar la cristalización y el vidrio cerámico resultante. Se pueden usar 2 tipos de agentes que ayudan a la nucleación; 1) agentes con bajo índice de solubilidad en vidrio, tales como Pt, Cu, Au, Ag y 2) agentes con alto índice de solubilidad como, TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 . Es de 1-20% del peso de la matriz vítrea la que puede ser ocupada por estos agentes nucleantes.

El proceso de fabricación de vitrocerámico involucra calor, una apropiada composición del vidrio antes de la fase de moldeo y un tratamiento térmico para la conversión en vitrocerámico. En la figura 2.5 se observa una gráfica del proceso tiempo- temperatura.

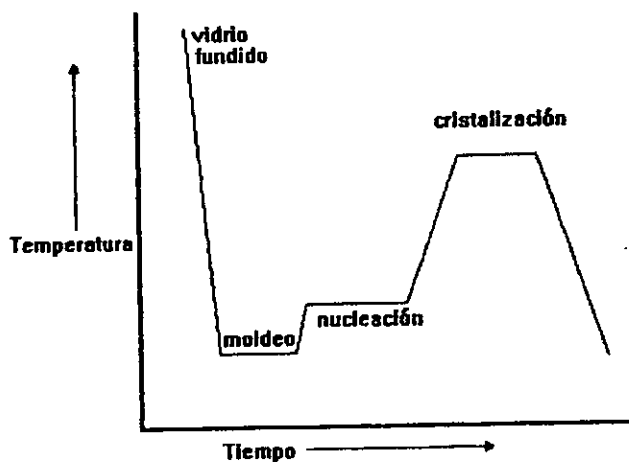


FIGURA 2.5 Gráfica tiempo - temperatura durante la fabricación de vitrocerámicos

Durante el tratamiento térmico, en el vidrio amorfo, pequeños cristalitas de tamaño aproximado de 1nm, entran en un proceso llamado nucleación. Durante tal proceso, las partículas crecen, se aglutinan y unen entre sí, y con un nuevo tratamiento térmico las partículas o cristalitas se alinean de manera regular creando una estructura cristalina. El dióxido de titanio es comúnmente utilizado como agente nucleante en el Aluminosilicato de litio $\text{Li}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ conocido como (LAS). El TiO_2 se precipita

nucleando en la matriz, cuando es calentado por 1.5 horas a 780°C, posteriormente la temperatura se eleva a 950°C, entonces la matriz vítrea cristaliza. Se puede afirmar que en el momento de ir precipitando el dióxido de titanio bajo las condiciones descritas se produce la transformación de vidrio en cristal, que llega a ser de entre un 96 a un 98% del total de la masa de la matriz, esta fase ocurre con un pequeño cambio de tamaño. En la Tabla 2.3, se muestran algunos tipos de vidrios y sus propiedades.

TABLA 2.3 Distintos tipos de vidrio y algunas de sus propiedades.

| Vidrio | Punto de ablandamiento (°C) | Densidad ρ (g/cm ³) | Tenacidad a la fractura K_{Ic} (MPa m ^{1/2}) |
|-------------|-----------------------------|--------------------------------------|--|
| 1) Cuarzo | 1580 | 2.6 | * |
| 2) Vycor | 1500 | 2.5 | * |
| 3) Sosa cal | 700 | 2.4 | 0.7 |
| 4) Pyrex | 825 | 2.3 | 0.8 |

(1) dióxido de silicio fundido (2) vidrio que posee 96% de sílice (3) NaOH-Ca vidrio para ventanas
(4) vidrio de Borosilicato

* Datos no disponibles

A continuación se describen algunos de los materiales vitrocerámicos más importantes.

a) Aluminosilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) (LAS). La fase cristalina o solución sólida en éste sistema posee cristallitos diminutos, de diámetros que varían de 30 a 40nm tiene bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al choque térmico, es utilizado en aplicaciones ópticas como espejos de telescopios y para la fabricación de recipientes refractarios. A este sistema se le conoce comercialmente con nombres como **Zerodur** y **Ceran**.

b) ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$). Este presenta una fase cristalina muy estable. Dentro de este sistema encontramos la cristobalita y la tridimita, la corderita ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) la enstatita, el piroxeno ($\text{MgO}-\text{SiO}_2$) y la mulita ($3\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$). Estos son generalmente duros, resistentes a la abrasión y transparentes a las microondas a altas temperaturas. Entre las aplicaciones más importantes encontramos: antenas de radares estacionarios y aeronáuticos.

c) ($\text{Si}_3\text{A}_2\text{O}_3\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}-\text{F}$) Estas son llamadas flúor micas ya que poseen un recubrimiento de silicato (mica), la facilidad de hendir la mica la hace un material muy maleable dentro de los cerámicos.

d) ($\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$) Entre los vitrocerámicos de este tipo está la wollastomita ($\text{CaO}-\text{SiO}_2$) y la anortita, feldespatos ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$), éste es el que posee la densidad más alta de las fases cristalinas.

2.4.1 Propiedades mecánicas de los materiales vitrocerámicos.

Los materiales vitrocerámicos pueden ser considerados como materiales compuestos de vidrio y cerámicos cristalinos. Los factores más importantes que conforman las características de estos materiales son las siguientes:

- 1) Tamaño y acumulación de las fases cristalinas.
- 2) La fuerza interfacial.
- 3) Modulo elástico inhomogéneo (desigual).
- 4) Expansión térmica no uniforme.

Medir y conocer los parámetros de los vitrocerámicos es importante, para saber por ejemplo la densidad de la porosidad y huecos existentes en él, ya que son perjudiciales. También, es indispensable asegurar el grado de pulverización, pues la existencia de granos de tamaño desigual, provocaría serias fallas en el material o pieza terminada. Podemos comparar la resistencia a la flexión y el módulo de Young de un vitrocerámico y otros materiales comunes en la tabla 2.4

TABLA 2.4 Comparación de resistencia y modulo de Young de algunos materiales

| MATERIAL | RESISTENCIA A LA FLEXION (MPa) | MODULO DE YOUNG (GPa) |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Vidrio | 55-70 | 70 |
| Vitrocerámico | 70-350 | 80-140 |
| Al ₂ O ₃ | 200-350 | 280-380 |
| Acero | 300-1400 | 210 |

2.5 Fabricación convencional de cerámicos y vidrios.

Existen varios caminos para la fabricación de piezas cerámicas y vidrios. Primeramente, veremos la fabricación de piezas cerámicas:

- 1) Generalmente la materia prima se prepara en forma de polvos.
- 2) El polvo se mezcla con agua para hacer una masilla con la que se moldea el cuerpo a la forma deseada, a ésta se llama materia cruda.
- 3) La materia cruda es sinterizada a alta temperatura hasta obtener la densidad deseada, frecuentemente es utilizada una combinación de alta presión y temperatura.
- 4) Un sinterizado final le dá el acabado con la forma final.

La fusión, vaciado y conformado de una pieza cerámica moldeada es poco común, sin embargo, el proceso de fabricación de vidrio sí lo es. Existe un proceso de fusión de materiales crudos, seguido de un vaciado, por ejemplo, en el caso de la fibra de vidrio el material se funde en hornos eléctricos el

vidrio fundido se hace pasar por diminutos orificios y se enfría lentamente en un ambiente de vapor para ser enrollado a gran velocidad.

2.5.1 Sinterizado de polvos cerámicos.

El sinterizado es una técnica muy común utilizada para la consolidación de polvos cerámicos. Esencialmente se trata de un proceso de densificación, el que involucra un proceso de difusión atómica. La pieza moldeada, cruda, tiene un exceso de humedad, por lo mismo grandes espacios intermoleculares y enlaces de material orgánico que arden a bajas temperaturas por pirólisis. Siguiendo con el proceso, la pieza es calentada a temperaturas en cuyo rango se realiza la difusión atómica, ya que existe una transferencia de masa de las partículas adyacentes hacia los espacios desocupados. Inevitablemente, esta técnica lleva como resultado una tremenda reducción de volumen, con contracciones que van del 10 al 20%, y se tienen muchas dificultades que no son poco comunes tales como: distorsión, fracturas o la aparición de esfuerzos residuales. Tales problemas pueden ser corregidos, mediante la introducción de cerámicos no óxidos en la fase de moldeado, como por ejemplo, el nitruro de silicio que modifica el comportamiento de los entaces en la reacción.

2.5.2 Moldeado por inyección de polvos cerámicos.

El moldeado por inyección es un método que ha resultado muy atractivo para la fabricación de piezas cuando se requieren grandes lotes de producción y que además es posible que el polvo cerámico pueda ser incorporado en un vehículo orgánico, para que de ésta forma el material pueda ser moldeado por extrusión, soplado o inyectado. Estas técnicas han sido tomadas de las usadas en el campo de los polímeros, con la gran diferencia de que aquí el vehículo orgánico se extrae antes del sinterizado final.

2.5.3 Compresión isostática en caliente.

Este proceso se ejecuta mediante la aplicación de presión uniforme a muy altas temperaturas, la presión es aplicada mediante un gas inerte (nitrógeno o argón) en un recipiente de alta presión, el cual es calentado con resistencias eléctricas. El rango de presión es de entre 100 a 300 MPa, mientras que la temperatura puede llegar a ser de hasta 2000°C. Bajo estas condiciones, el gas argón tiene la viscosidad del agua y la transferencia de calor es una combinación de convección y radiación. El tiempo necesario para la obtención de una pieza fabricada con este método de presión isostática a alta temperatura, varía de entre 1 a 8 horas. Las tres principales variables son: la presión, la temperatura y el tiempo, e iterando estas tres podemos modificar y controlar las propiedades del producto terminado. Las modernas unidades de producción cuentan con microprocesadores, los que proporcionan un programa al ciclo operativo y monitorean y controlan las variables mencionadas. En la 2.6 figura se representa el proceso descrito.

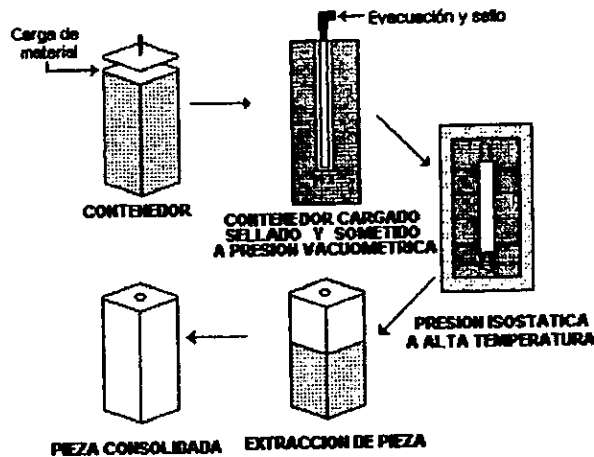


FIGURA 2.6 fabricación de piezas cerámicas por el método de compresión isostática en caliente

2.5.4 Deposición química a partir de la fase vapor.

La deposición química a partir de vapor es otra técnica que puede ser usada para la fabricación de cerámicas. Este método se usa principalmente para hacer películas en dispositivos electrónicos y tiene la ventaja de poder hacerse libre de aditivos. Sin embargo, es un proceso lento y en las piezas con formas muy complicadas es inaplicable.

2.5.5 Conformado por reacción química.

El proceso de conformado por reacción química también es llamado de reacción química de enlace o ligadura. Aquí el cuerpo cerámico es densificado por una reacción química, comúnmente un polvo sólido poco compacto, por ejemplo, el silicio se hace reaccionar con un líquido o un gas, tal como el nitrógeno, para obtener la compactación deseada. En este método de fabricación se da un fenómeno de transferencia de masa entre el sólido y la fase líquida o de vapor, los reactantes combinados, producen un cuerpo homogéneo y compacto. Un ejemplo clásico de la aplicación de este proceso es en la obtención de nitruro de silicio, la principal ventaja del conformado por reacción es el poco cambio dimensional o contracción en el tamaño de la pieza, máximo de un 10%. Una desventaja importante es la gran cantidad de poros, lo que torna la pieza frágil para algunas aplicaciones.

2.6 Procesos de fabricación no convencionales de cerámicos y vidrios.

Aquí veremos métodos para la obtención de cerámicos y vidrios por rutas químicas, tales como el sinterizado por microondas y autopropagación a alta temperatura.

2.6.1 Cerámicos obtenidos vía ruta química.

En un proceso de fundición directa se puede conseguir un cerámico de alta densidad, pero esto requiere de temperaturas muy altas. Estas fundiciones resultan ser muy viscosas, pero permiten una apropiada homogeneización de los componentes, algunas veces, los óxidos presentan grandes diferencias en sus temperaturas de evaporación y en un proceso de fundición directa existen grandes pérdidas de algunos de sus componentes.

La fabricación de cerámicos y vidrios, mediante éste proceso adquiere mucha importancia ya que al alcanzar un alto grado de homogeneidad a escala molecular, consecuentemente se obtienen vidrios y cerámicos de altísima pureza.

Entre las nuevas técnicas para el desarrollo de cerámicas y vidrios en el último cuarto de siglo XX, existe una muy novedosa para el proceso de fabricación de éstos materiales conocida con el nombre de "sol-gel" (solución gelatinosa).

2.6.2 El método de "Sol-Gel".

Este método de obtención de vidrio y cerámica conocido como sol-gel, requiere de la apropiada formación de una estructura vitrocerámica mediante polimerización química de sustitución en estado líquido (sol), a baja temperatura, seguido de reacciones químicas tales como hidrólisis o condensación a más baja temperatura. El (sol) es una suspensión coloidal en la que las partículas son tan pequeñas que no sedimentan, el tamaño de éstas oscila entre 1 y 100 nm. Y obviamente por tratarse de una suspensión ésta posee la forma del recipiente que lo contiene, además se agrega un precursor metálico, un solvente, un catalizador y agua. Con las reacciones de hidrólisis y policondensación la suspensión incrementa su viscosidad hasta que obtiene la apariencia de un gel, éste gel es un sólido húmedo, el líquido presente en ésta suspensión gel es lo bastante viscosa para mas o menos ser como un sólido. Posteriormente el gel se seca para eliminar los residuos de agua, solvente y compuestos orgánicos, este paso va acompañado de un amontonamiento y aglutinación de partículas y los espacios ocupados por el gel, que son casi la totalidad se convierten en vidrio o cerámica, por calentamiento a temperaturas más bajas que las que se requieren para el proceso por fusión, el material ya seco se puede obtener en forma apropiada, ya sea en polvo, película o fibras. La figura 2.7 muestra un diagrama de bloques del proceso, mientras que la figura 2.8 se representan los cambios microestructurales que ocurren en éste.

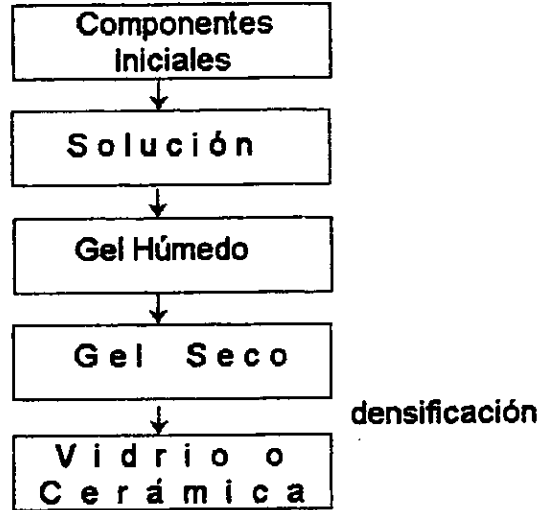


FIGURA 2.7 Diagrama de bloques del proceso conocido como sol - gel

Este proceso conocido como "sol-gel" no es nuevo en realidad. En 1846 un químico francés llamado Jacques Ebelman, reportó la obtención de un sólido transparente que podía ser secado en forma de fibras. El proceso químico vino a aclararse en el año de 1920. Esencialmente cuando el tetracloruro de silicio (SiCl_4) reacciona con alcohol etílico se obtiene un compuesto tipo $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$. Este compuesto es la materia prima para la formación de un polímero inorgánico, que contiene silicio y oxígeno, y que es usado en el proceso de sol-gel, para la fabricación de vidrios cerámicos y vitrocerámicos, además durante el proceso se produce la formación de óxidos metálicos. Este compuesto metálico tiene una fórmula química de la forma $\text{M}(\text{OR})_n$ donde M es un metal o metaloide, R es un radical del grupo alquilo tal como el CH_3 , C_2H_5 , etc. Y n es la valencia del átomo metálico. La hidrólisis del compuesto proporciona una vía para la producción de cerámicas a baja temperatura. Además éstos compuestos reaccionan con agua para promover la hidratación del óxido metálico en calentamiento, dos o más óxidos metales pueden reaccionar, y producir óxidos metálicos mixtos binarios o ternarios en la hidrólisis.

El uso de éstos compuestos metálicos ha sido el método más explotado para la obtención sistemas óxido-cerámicos. Sin embargo existen notables ejemplos de cerámicos no-óxidos, tales como el policarbosilano y aminosilano para la producción de SiC y Si_3N_4 .

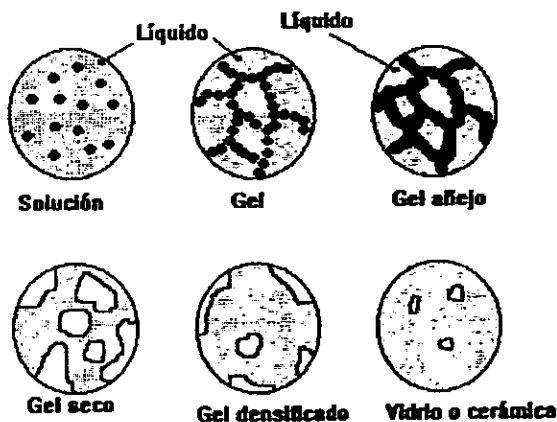


FIGURA 2.8 Cambios microestructurales ocurridos durante el proceso

2.6.3 Métodos para la obtención de vidrios hechos a base de geles.

a) Solución desestabilizada de silicio.

La solución desestabilizada de silicio (pura o mezclada con iones metálicos en una solución salina) ayuda a la obtención de un gel homogéneo con las características necesarias; éste se puede conseguir ya sea incrementando la temperatura o por la adición de electrolitos. El aumento de temperatura sirve para reducir la cantidad de líquido intermolecular por evaporación e incrementa la agitación térmica, que propicia la colisión de partículas y su enlace por condensación superficial.

La adición de electrolitos modifica el pH de la solución y reduce la repulsión eléctrica entre partículas, además la adición de ácido modifica el pH e induce la formación de gel por agregación. Esta transformación se produce progresiva y lentamente con agregados de microgel que por sinergia poco a poco invaden el volumen en su totalidad, cuando alrededor de la mitad de la solución se ha hecho gel existe un notorio incremento de la viscosidad.

Con el paso del tiempo se da una coalescencia parcial entre partículas, en las zonas más superficiales y de unión de éstas se forman radios de curvatura negativa, el silice se deposita preferentemente en éstas regiones con lo que se logra reforzar la unión tal como se muestra en la figura 2.9

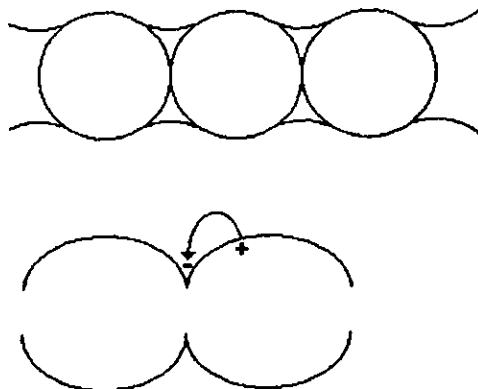
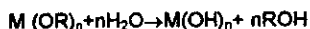


FIGURA 2.9 La coalescencia entre partículas produce radios de curvatura negativa.

b) Hidrólisis y policondensación de organometálicos.

Este método consta de tres pasos.

- 1) La mezcla apropiada del compuesto metálico, sales solubles en agua y una solución de etanol para obtener el nivel catiónico requerido.
- 2) Hidrolización de la mezcla con agua de base ácida que pueda ser diluida en alcohol, ésta polimeriza la mezcla que usa, un gel promotor de la reacción mostrada a continuación.



Donde M es un metal y R un radical del grupo alquilo tal como (C_2H_5) . En este momento se tienen las opciones de obtener el material en bloque, fibras o polvo dependiendo de las necesidades que se tengan.

- 3) Calentamiento lento del gel para la obtención del óxido (vidrio o cerámico) mediante la reacción



Durante el proceso de secado del gel, los solventes (agua y cualquier otro material orgánico) serán eliminados y los espacios ocupados por estos serán ocupados por los óxidos. El proceso de secado debe ser muy controlado ya que se producen espacios de un gran amontonamiento de partículas y otros de gran acumulación de poros. En el estado intermedio del proceso el vidrio o cerámico se llama xerogel. El material resultante tiene virtualmente la misma densidad, coeficiente de expansión térmica, índice de refracción y características mecánicas del material de la misma composición que haya sido fabricado por fusión directa.

En la figura 2.10, a continuación se muestra de manera muy simple la diferencia entre una solución (suspensión coloidal), un gel (en un arreglo tridimensional de partículas) y el fenómeno de precipitación (formación de agregados separados o floculación). La transición de solución en gel, ocurre solamente si no existen fuerzas activas que promuevan la coagulación en agregados de alta concentración de sílice en la solución original, los cationes metálicos particularmente los polivalentes tienden a producir precipitación tan rápido como la transformación en gel.

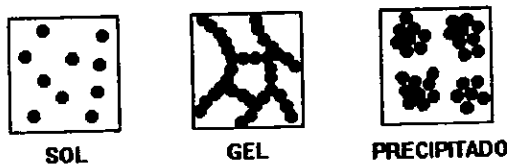


FIGURA 2.10 Diferencia entre una solución, un gel y un precipitado

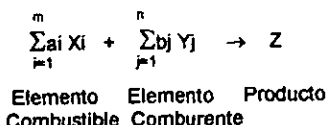
2.6.4 Sinterizado por micro ondas.

La energía proporcionada por las micro ondas, es una nueva manera de fabricar cerámicas y materiales compuestos de matriz cerámica. En el sinterizado convencional, el calor es suministrado por una fuente externa. En el proceso de micro ondas tal y como en un simple horno de micro ondas casero, el calor es generado en el interior del material por fricción de las micro ondas con las partículas de éste. Las micro ondas generan ondas electromagnéticas en una frecuencia de 0.3-300 GHz y con una longitud de onda de 1mm a 1m, coherentes y polarizadas.

Muchos materiales cerámicos aislantes tales como el Al_2O_3 , MgO , SiO_2 y muchos vidrios absorben el calor de manera local en los procesos convencionales, lo que provoca en algunas regiones se alcancen temperaturas críticas, en el sinterizado por micro ondas además de ser más económico en algunos casos, se pueden calentar grandes áreas de manera más uniforme con menor pérdida de calor, ya que los gradientes de temperatura son muy bajos. Los rangos de radiación por micro ondas, pueden ser hasta 50 veces mayores que el calentamiento por métodos convencionales, la transferencia de calor en los componentes se realiza acoplada a éstos desde el principio de la operación, la velocidad de calentamiento produce cerámicos con acabados más finos y uniformes

2.6.5 Síntesis por autopropagación a alta temperatura.

Se trata de la propagación de una onda de combustión a muy alta temperatura, y a gran velocidad a través de los elementos reactivos, dando como resultado un cuerpo sólido. La reacción puede representarse como:



Donde X= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W etc. Y=B (Z=boruros), C (Z=carburos), N (Z=nitruros), Si (Z=siliciuros) y S (Z=sulfuros). La reacción se produce como cualquier reacción de combustión.

Esta técnica puede ser utilizada para la fabricación de una gran variedad de artículos refractarios. Un ejemplo clásico es el conocido como reacción termita. La reacción termita es una fuerte reacción exotérmica que ocurre cuando se mezcla aluminio pulverizado con óxido de hierro ésta mezcla se inflama y se funde alcanzando una temperatura de hasta 2500°C.



En éste proceso de fabricación se da una síntesis de componentes sin una fuente de energía externa. Esta potente reacción exotérmica puede ser explotada para la síntesis de componentes cerámicos difíciles de obtener por métodos convencionales. Por ejemplo la mezcla de titanio pulverizado y negro de humo, comprimida en frío se inflama y se obtiene un cuerpo compacto en un recipiente de pared fría, las ondas de calor pasan a través del cuerpo para dar como resultado el carburo de titanio, la figura 2.11 muestra de manera esquemática la formación de TiC por la técnica de síntesis por autopropagación a alta temperatura.

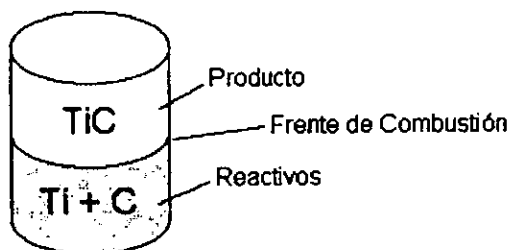


FIGURA 2.11 Esquema de la obtención de TiC por síntesis de autopropagación a alta temperatura.

Los productos fabricados con ésta técnica presentan mucha porosidad, las fuentes de porosidad son 3, (1) La mezcla original de polvos posee entre 30 y 50% de porosidad, (2) la gran diferencia en el volumen molar de los reactivos y los productos y (3) la absorción de gases a alta temperatura por parte del producto durante el proceso. Para evitar éstos problemas se trata de densificar la mezcla aplicando una alta presión dentro del recipiente ya sea durante la combustión o inmediatamente después de ésta cuando la temperatura es aun lo suficientemente alta para que la mezcla sea aun plástica y la presión ejecute su función. Presión a alta temperatura, rolado y ondas de choque son algunas técnicas para aplicar presión.

Algunas características sobresalientes de éste proceso son:

- Combustión a alta temperatura.
- Equipo sencillo y de bajo costo.
- Buen control químico de la composición.
- Poder fabricar piezas de muy variadas formas.

Muchos cerámicos tales como los boruros, carburos, nitruros siliciuros y silanos así como los compuestos como $\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$ tienen que ser sintetizados con éste método al que le sigue una compactación dinámica o explosiva. Una gran cantidad de investigación de éste proceso se ha realizado en los países de la ex Unión Soviética.

2.7 Fabricación y propiedades de algunas matrices cerámicas.

Ahora veremos las propiedades y procesos de fabricación de algunos de los más importantes cerámicos cristalinos, que se usan y pueden ser usados como matrices de materiales compuestos. Características tales como la dureza, resistencia, buen modulo de Young, resistencia al desgaste etc. Son efectivas solamente si se trata de cerámicos cristalinos de alta densidad, por lo general la alta densidad es fácil de conseguir en óxidos cerámicos, sin embargo en los cerámicos no óxidos, tal como el carburo de silicio obtenido por reacción de enlace éste es demasiado poroso y por lo mismo muy quebradizo, aditivos como magnesio o ytrio son utilizados para alcanzar la densidad teórica. Estos aditivos tienen un efecto protector contra las grietas y la oxidación en los materiales.

2.7.1 Carburo de silicio.

El carburo de silicio es un material abrasivo muy duro, con excelente resistencia a la erosión y al ataque químico en ambientes reductores, hostiles y altamente oxidantes, cualquier partícula de silicio libre en la mezcla de SiC será oxidada rápidamente. El carburo de silicio puede oxidarse solo a muy alta temperatura.

El carburo de silicio, no se encuentra de manera natural, no obstante que el carbono y el silicio son los dos elementos más abundantes sobre la tierra. Carborundum, es el nombre comercial que recibe el carburo de silicio, ésta es una combinación de las palabras latinas carbón y corundum (silicio). Este se obtiene en dos formas el SiC- α (hexagonal) y el SiC- β (cúbico), del carburo de silicio hexagonal existen muchos tipos, en los que lo que los hace diferentes es la secuencia de trama estructural. Los cuatro caminos más importantes que se emplean en la obtención de éste material son:

1. Presión a alta temperatura.
2. Sinterizado.
3. Reacción de enlace.
4. Deposición química a vapor.

En la tabla 2.5 se muestran algunas propiedades físicas y mecánicas del carburo de silicio, en función del proceso de fabricación empleado.

TABLA 2.5 Propiedades físicas del carburo de silicio.

| Proceso de fabricación | Resistencia a la flexión en 4 puntos (MPa) | | | Modulo de Young E (GPa) | Coeficiente de exp. Térmica. α ($10^{-6} K^{-1}$) | Conductividad Térmica. ($Wm^{-1} K^{-1}$) |
|--|--|--------|---------|-------------------------|--|---|
| | 25°C | 1000°C | 1375°C° | | | |
| •Presión a alta Temperatura. | 690 | 620 | 330 | 317 | 3.0 | 30-15 |
| Aditivo(MgO) | | | | | | |
| •Sinterizado. | 655 | 585 | 275 | 236 | 3.2 | 28-12 |
| Aditivo(Y_2O_3) | | | | | | |
| •Reacción de enlace δ ($2.45g cm^{-3}$) | 210 | 345 | 380 | 165 | 2.8 | 6-3 |

a) Compresión en caliente.

Como se mencionó anteriormente, el carburo de silicio es muy duro y no se puede manufacturar bajo condiciones normales de presión y temperatura, aditivos tales como MgO, B, o Al independientemente de que se utilice en la producción de SiC- α o β deben usarse típicamente entre los 1900 a 2000°C a una presión de 35 MPa, el acabado a éstas piezas se le da con herramienta con puntas de diamante las que resultan muy costosas

b) Sinterizado.

El carburo de silicio sinterizado no es fundido, pero se descompone en un vapor rico en silicio y un residuo rico en carbono, el material resultante es muy resistente a las cuarteaduras y a la alta temperatura, resulta difícil la fabricación de SiC por sinterizado convencional el polvo de SiC debe de ser de tamaño sub-micrométrico con un bajo contenido de oxígeno, con 0.5% de B y 1% de C como aditivos a lo que sigue un sinterizado a baja presión, el SiC alcanza su máxima densificación entre los 1950 y 2100°C en un ambiente de vacío o de gas inerte.

El sinterizado de SiC tiene la ventaja de poder conformarse en estado plástico, cuando aun está suave, los siguientes puntos son fundamentales para la fabricación de piezas de carburo de silicio sinterizado:

- Se debe garantizar el uso de polvos de tamaño sub-micrométrico ya que proporciona una gran área superficial, cortas distancias durante la difusión entre sólidos y un buen control termodinámico de las fuerzas de densificación.

- La mezcla química de polvos inicial es importante, ya que el carbono sustituye al oxígeno del SiO_2 para dar lugar a la formación de SiC, la adición de boro sirve como acelerador de reacción y como enlace durante la difusión. Se debe tener cuidado para evitar al máximo una distribución no uniforme y un exagerado crecimiento de grano del SiC.

c) Reacción de enlace.

Una mezcla de SiC en polvo, grafito y un material plastificante son los componentes para formación de un cuerpo plástico, éste se comprime, extruye o moldea por inyección ya que es un cuerpo dúctil; el material plastificante es quemado por pirólisis.

El silicio con iones metálicos, (en forma líquida o de vapor) es filtrado dentro del cuerpo. Estos reactivos con el carbón pulverizado darán forma al carburo de silicio. Cualquier exceso de silicio (del 2 al 12%) se concentrará en cualquier hueco, creando así un cuerpo no poroso, el punto de fusión del silicio es de 1400°C o más alto dependiendo de la acumulación de Si libre en el compuesto.

2.7.2 Nitruro de silicio.

Como en el SiC, hay también 2 tipos de nitruro de silicio el Si_3N_4 α y el Si_3N_4 β y ambos de estructura hexagonal; el eje longitudinal del nitruro de silicio α es de más o menos del doble de tamaño que el del nitruro de silicio β . La contaminación de éstos compuestos con oxígeno es un problema pernicioso. Una breve descripción de los diferentes procesos de fabricación de éste material son presentados a continuación.

a) Nitruro de silicio sinterizado.

El sinterizado de nitruro de silicio a baja presión, resulta ser un proceso lleno de dificultades, ya que se requiere una temperatura de entre 1700 a 1800°C y en éste rango de calentamiento existe una descomposición térmica del nitruro de silicio, la descomposición puede evitarse, manteniendo el nitrógeno bajo alta presión o con el uso de materiales auxiliares para la sinterización con los que el proceso se pueda realizar con el nitrógeno a presión atmosférica.

La resistencia que tiene éste material se encuentra en un nivel intermedio entre el que se fabrica con presión a alta temperatura y el que se hace con la reacción química de enlace.

b) Compresión en caliente.

En éste proceso se debe calentar el Si_3N_4 hasta una temperatura de entre 1600 a 1800°C, con algunos auxiliares para aglutinarlo, y mantenerlo a una presión aproximada a 30 MPa, durante varias horas. El MgO es un agregado muy comúnmente usado para está labor, éste se combina con el bióxido de silicio y aunque resulta un contaminante del nitruro de silicio sólo lo hace en la zona más superficial, el silicato de magnesio en su fase líquida penetra en el cuerpo entre los granos de Si_3N_4 , proporcionando una alta difusión y provocando la fase vítrea durante el enfriamiento.

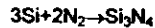
El Si_3N_4 - α disuelto en silicato líquido y transformado en Si_3N_4 - β , se deposita fuera de los granos de éste. Después de que la transformación de α en β ha sido completada, la micro estructura de nitruro de silicio a alta presión y temperatura es contenida en Si_3N_4 - β ligado con una delgada capa de fase vítrea que resulta muy quebradiza si se hace a temperaturas inferiores a los 1200°C. Otros aditivos que pueden ser utilizados son el CeO_2 , Y_2O_3 , y ZrO_2 . Generalmente es posible alcanzar hasta un 98% de la densidad teórica. Tal como cualquier proceso de alta presión y temperatura éste es caro, y resulta difícil producir piezas de geometría muy complicada.

Entre los parámetros más importantes de control de las propiedades de los productos de Si_3N_4 están, la pureza y composición de los polvos iniciales, los aditivos y la cantidad de éstos y el control de las variables de control ya descritas, tiempo, presión y temperatura.

El MgO es por mucho el mejor aditivo conocido para la fabricación de Si_3N_4 , ya que el silicato de magnesio crea una fuerte interfase entre partículas haciendo el producto muy resistente a las cuarteaduras siempre que sea a una temperatura que oscila entre los 1200 y 1350°C.

c) Reacción de enlace de nitruro de silicio.

El silicio pulverizado es compactado en un molde con la forma deseada, se dice que es introducido vaciado y calentado en una atmósfera de nitrógeno puro N_2 o N_2+H_2 a una temperatura de 1100 a 1400°C, a lo que sigue una reacción química llamada nitrurización de silicio



La reacción de enlace del nitruro de silicio produce un material poroso (>10% de porosidad), tiene poca resistencia a la oxidación (menos que el procesado a alta presión y temperatura), además una resistencia menor a 400 MPa por lo general es de 250 MPa.

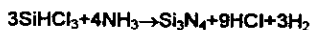
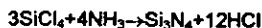
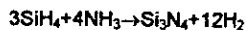
d) Compresión isostática en caliente para nitruro de silicio.

El proceso convencional se hace en un molde de vidrio para la mezcla dúctil de Si_3N_4 , uniformemente densificada y con el mayor control posible de la forma deseada. Sin embargo, en la interacción del molde con el material se crea una capa adherente tan fuerte que el producto resulta dañado superficialmente al retirarlo del molde.

Hay una manera de resolverlo haciéndolo en 2 pasos en el primero, el cuerpo de nitruro de silicio es sinterizado para cerrar la porosidad a una presión de 1 a 10 atmósferas de nitrógeno, en el segundo paso se aplica una presión de entre 20 y 100 atmósferas también de nitrógeno, esto elimina la necesidad de un molde.

e) Deposición química a partir de la fase vapor.

Las películas de Si_3N_4 son fabricadas para ser usadas como aislantes y máscaras difusoras, silanos o sílices se hacen reaccionar con amoníaco a temperaturas de 800 a 1100°C. Y ocurre alguna de las siguientes reacciones dependiendo de las materias utilizadas.



Una alta densidad puede ser obtenida, pero resulta muy complicado hacer piezas de geometría compleja. En la siguiente tabla se muestran las propiedades del nitruro de silicio fabricado con diferentes procesos.

TABLA 2.6 Propiedades del nitruro de silicio fabricado por distintos métodos.

| Propiedad | Reacción de enlace | Alta presión y temperatura | Sinterizado |
|--|--------------------|----------------------------|-------------|
| Densidad ρ (g cm^{-3}) | 2.8 | 3.2 | 3.2 |
| Modulo de Young E (GPa) | 210 | 300 | 275 |
| Relación de Poisson (ν) | 0.22 | 0.25 | 0.23 |
| Módulo de corte | 86 | 120 | 113 |
| Resistencia a la flexión (MPa) | 288 | 760 | 665 |

2.7.3 Alúmina.

La única fase termodinámicamente estable es Al_2O_3 . La alúmina α tiene una estructura hexagonal con iones de aluminio en sitios intersticiales octaédricos, cada ion de aluminio está rodeado por 6 iones de oxígeno equidistantes.

La figura 2.12 muestra la estructura hexagonal compacta de la alúmina α .

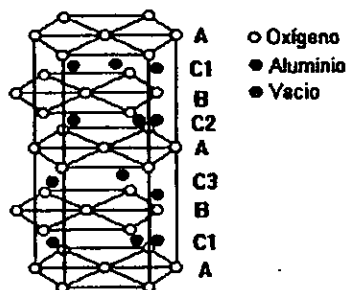


FIGURA 2.12 Estructura hexagonal compacta de la alúmina α .

Las capas A y B contienen los 6 iones de oxígeno mientras las capas C contienen sólo 2 o 3 iones de aluminio y lugares vacantes esto garantiza la neutralidad de la carga.

En la figura 2.13 se ven 2 sistemas de deslizamiento, el plano basal y el plano prismático, en la estructura hexagonal de alúmina a temperaturas de más o menos 1000°C , el deslizamiento se puede dar en cualquiera de éstos planos, es muy deseable que el grano sea lo más fino posible ya que a bajas temperaturas entre más fino sea el tamaño de grano tanto la resistencia como la tenacidad se verán incrementadas.

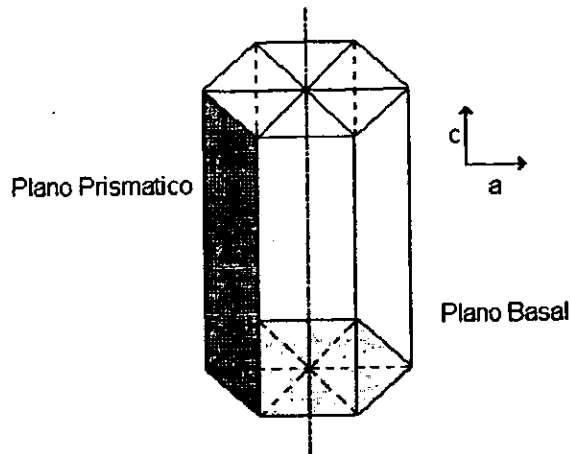


FIGURA 2.13 Dos sistemas de deslizamiento de una estructura hexagonal compacta.

La alúmina α , es endurecida con partículas de circonia, éste pasa de tener una forma tetragonal a monoclinica, la circonia se distribuyé en la región superficial de los granos, ésta transformación de la circonia de tetragonal a monoclinica es acompañada de un aumento de volumen, dando como resultado un endurecimiento de la alúmina. Este proceso se realiza mezclando partículas de aluminio y circonia y sinterizando a una temperatura de 1500°C con o sin presión.

Las características de la alúmina se presentaron en la tabla 2.2

2.7.4 Mulita.

La mulita es una solución sólida de alúmina y silica, en la que la alúmina ocupa de 71 al 75% del volumen; comúnmente la mulita se representa mediante la formula $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Esta posee mucha resistencia a la fractura, así como bajo coeficiente de expansión térmica.

2.7.5 Nitruro de boro.

El boro y el nitrógeno, pueden formar alguno de los siguientes, compuestos los cuales son polimorfos e isoestructurales, como el carbono:

- 1). BN- α éste tiene una estructura hexagonal similar a la del grafito con una densidad teórica de 2.27g cm^{-3} .
- 2). BN- β ésta variante presenta una estructura cúbica, como la del diamante y es extremadamente duro al igual que éste su densidad teórica es de 3.48g cm^{-3} .
- 3). BN- γ éste también tiene estructura hexagonal, pero con una densidad mayor, 3.48g cm^{-3} .

La variedad hexagonal del nitruro de boro, posee un lubricante natural, por lo que resulta fácil de hendir o exfoliar, ya que presenta una estructura laminar, gracias a ésta característica frecuentemente es utilizado como agente separador entre piezas y moldes, por ejemplo en la obtención de piezas de nitruro de silicio por el método alta presión y temperatura. El nitruro de boro se aplica, como pintura, pasta o aerosol. Por su similitud con el grafito, el BN hexagonal es llamado algunas veces grafito blanco, pero a diferencia del grafito que es conocido como un buen conductor eléctrico, y propenso a la oxidación, el BN lo es como buen aislante, con excelente resistencia a la oxidación. Además el nitruro de boro en polvo es usado como aditivo para la producción de nitruro de silicio y alúmina.

Finalmente una aplicación importante del nitruro de boro es el llamado nitruro de boro pirolítico el cual es manufacturado mediante la reacción de amoniaco y un halogenuro de boro a una temperatura de alrededor de 2000°C y depositado en forma de vapor sobre un sustrato de grafito; otra característica del BN pirolítico, es su alto grado de orientación cristalina en el plano basal hexagonal, paralelo a la superficie del molde en la dirección longitudinal y perpendicular al sustrato

2.7.6 Carburo de boro.

El carburo de boro es otro cerámico de alta dureza y alto punto de fusión, así como de baja densidad; el carburo de boro en polvo es producido por reacción de aglomerados de B_2O_3 y C en un horno eléctrico. La reacción es la siguiente.



El carburo de boro puede ser sinterizado a baja presión, por compresión en caliente y por el método de presión isostática a alta temperatura. Y así obtener un material de alta densidad.

La tabla 2.7 muestra las propiedades físicas del carburo de boro.

TABLA 2.7 Propiedades físicas del carburo de boro.

| Propiedad | Alta presión y temperatura | B ₄ C Sinterizado | |
|--|----------------------------|------------------------------|-------------------------|
| | | B ₄ C (1% C) | B ₄ C (3% C) |
| Contenido total de carbón(%en peso) | 21.7 | 22.5 | 24.8 |
| Porosidad | < 0.5 | < 2 | < 2 |
| Densidad de masa (g cm ⁻³) | 2.51 | 2.54 | 2.46 |
| Tamaño medio de grano (μm) | 5 | 8 | 7 |
| Resistencia a la flexión (MPa) | 480±40 | 351±40 | 353±30 |
| Modulo de Young (GPa) | 441 | 390 | 372 |
| Módulo de corte (GPa) | 188 | 166 | 158 |
| Relación de Poisson | 0.17 | 0.17 | 0.17 |
| Tenacidad a la fractura (K _{1c}) | 3.6±0.3 | 3.3 ± 0.2 | 3.2±0.2 |

2.7.7 Silanos.

El término silano fue utilizado para designar una solución sólida de Al_2O_3 en Si_3N_4 . Silano es una contracción usada para denotar las fases Si-Al-O-N sistema formado por (Si, Al)(O, N) tetraédrico.

Siempre cualquier óxido metálico tal como MgO, BeO, y Y_2O_3 pueden formar soluciones sólidas en Si_3N_4 - β . Las aleaciones cerámicas son usadas para la obtención de silanos. El silicio es reemplazado por aluminio y el nitrógeno por oxígeno, en silanos- β . En los silanos- α , el Si es reemplazado con Al, en Si_3N_4 - α . Las variaciones en la acumulación de uniones iónicas y covalentes, es lo que controla la variación en las propiedades del compuesto. Los silanos pueden ser tanto vítreos como cristalinos, al incrementar el nitrógeno hay un aumento de la viscosidad, densidad y dureza, así como su capacidad refractaria y resistencia en el caso de los vidrios.

Los silanos también han encontrado uso en herramientas de corte para metales, sellos, cojinetes, componentes que tengan alto rendimiento al desgaste y recipientes para la manipulación de metales fundidos.

2.7.8 Intermetálicos.

La demanda de materiales que sean resistentes, duros y dúctiles a alta temperatura ha logrado que exista un renovado interés en los llamados materiales intermetálicos. Estos se pueden definir como un material compuesto por fases, ordenadas o desordenadas, de dos o más metales.

El campo de los intermetálicos es verdaderamente muy vasto. Para dar una idea de esto, en 1985 se editó un Manual de datos cristalográficos de fases de materiales intermetálicos de Pearson, el cual consta de tres volúmenes que contienen miles de compuestos. Por supuesto no existe una base de datos que nos proporcione los datos sobre propiedades físicas y mecánicas de éstos.

Entre los usos más prometedores para los intermetálicos están las aplicaciones como los de cojinetes de carga a alta temperatura, tales como los utilizados en rodets de turborreactores y componentes de motores, que incluyen aluminatos de níquel, titanio y hierro, éstos están limitados para ser usados a temperaturas por debajo de $1600^\circ C$. Muchos siliciuros intermetálicos, tienen el potencial de conjuntar resistencia estructural y a la oxidación en requerimientos a $1600^\circ C$

Para servicio a temperaturas mayores a los 1600°C, junto con gran resistencia, la resistencia al deslizamiento y a las fracturas por tensión, características tales como resistencia a la oxidación y estabilidad microestructural son necesarias. Investigando algunos siliciuros metálicos para aplicaciones a altas temperaturas y basados en el aprovechamiento de los cambios de fase en los rangos de temperatura que nos interesa, encontramos materiales compuestos tales como Ti_5Si_3 y el $MoSi_2$, que tienen una gran resistencia a la oxidación a temperaturas superiores a los 1600°C. La figura 2.13 muestra una gráfica de punto de fusión contra densidad para intermetálicos.

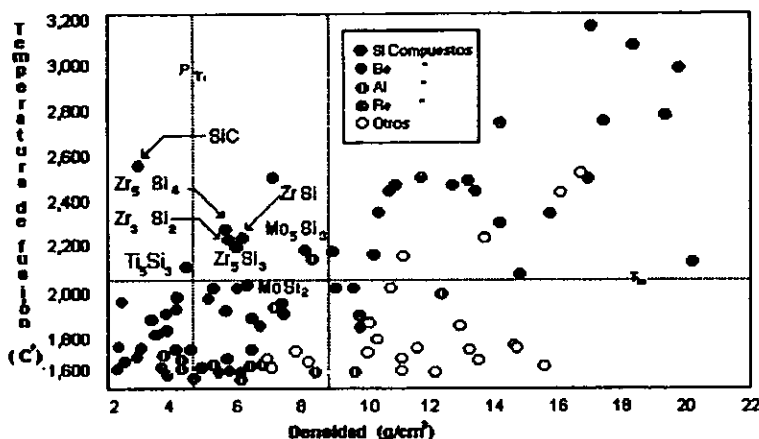


FIGURA 2.13 Temperatura contra puntos de fusión para varios compuestos intermetálicos

Se ha encontrado que la temperatura de fusión, en los materiales antes mencionados es de hasta 2067°C, además se encontraron siete siliciuros incluido el $MoSi_2$ de hasta $(2020 \pm 20^\circ)$ antes de fallar.

Muchos de éstos compuestos, muestran un comportamiento frágil a bajas temperaturas, menores a los 800°C y un comportamiento plástico a más de 800°C. Consecuentemente éstos materiales son quebradizos a temperatura ambiente y escurridizos a altas temperaturas. Para corregir éstas desventajas y que puedan usarse como materiales compuestos, se agregan partículas, monocristales o fibras cortas como refuerzos los que proporcionan resistencia a las fracturas a bajas temperaturas y resistencia al deslizamiento a altas temperaturas. La tabla 2.8 proporciona un sumario de las propiedades típicas de algunos intermetálicos.

TABLA 2.8 PROPIEDADES DE ALGUNOS COMPUESTOS INTERMETALICÓ-

| Compuesto intermetálico | Punto de fusión (°C) | Densidad (g cm ⁻³) | Módulo de Young (GPa) |
|-------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| FeAl | 1250-1400 | 5.8 | 263 |
| Fe ₃ Al | 1540 | 6.7 | 251 |
| NiAl | 1640 | 5.9 | 206 |
| Ni ₃ Al | 1390 | 7.5 | 33.7 |
| TiAl | 1460 | 3.9 | 94 |
| Ti ₃ Al | 1600 | 4.2 | 210 |
| MoSi ₂ | 2030 | 6.3 | 190 |

2.8 Termofluencia en matrices cerámicas.

En los materiales cerámicos más que en ningún otro los sistemas de desplazamiento están limitados, por los tipos de enlaces iónicos / covalentes.

Una curva típica de termofluencia se muestra en la figura 2.14 tal curva se divide en tres estados (1) estado primario, (2) estado estable y (3) en el cual se acelera el daño provocado por una grieta

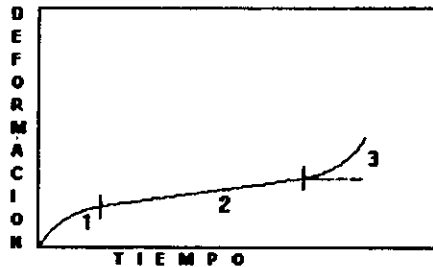


FIGURA 2.14 curva típica de termofluencia

La velocidad de termofluencia en estado estable puede ser expresada por la siguiente relación:

$$C = (ADGb / kT)(b / d_0)^m (\sigma / G)^n$$

Donde (A) es una constante adimensional, (D) es la difusividad, (G) es el módulo de corte, (b) es el vector de Burgers, (k) es la constante de Boltzmann, (T) es la temperatura en grados Kelvin (d_g) es el tamaño de grano, (σ) es el esfuerzo aplicado y (m) y (n) son exponentes, que pueden tener diferentes valores dependiendo de los diferentes mecanismos de deslizamiento.

En los cerámicos policristalinos, los deslizamientos pueden ocurrir por crecimiento de huecos en los bordes de los granos o dentro de granos defectuosos, éste tipo de temofluencias se llaman, temofluencias difusionales por que el mecanismo responsable de ello es precisamente un hueco. Comúnmente ésta situación empeora por la presencia de cualquier fase cristalina en las fronteras de grano, el deslizamiento bajo condiciones de cavitación es observado en fases cristalinas intergranulares. Bajo condiciones de alta tensión los defectos se incrementan significativamente por dislocación.

2.9 Fracturas en materiales para matriz cerámica.

Como se ha expresado repetidamente, los materiales cerámicos tienen gran resistencia, pero poca tenacidad. La baja tenacidad, por lo general es provocada por que éstos materiales son muy sensibles a la presencia de defectos en los mismos.

2.9.1 Tipos de defectos en materiales para matriz cerámica.

- 1.- Defectos introducidos en el proceso: Inclusiones, poros, grandes granos aislados, exfoliación inducida durante el proceso, mellas (pequeñas escisiones en los bordes) y esfuerzos térmicos producidos por el maquinado.
- 2.- Defectos provocados por la forma o diseño de las piezas aristas, esquinas, huecos.
- 3.- Defectos inducidos por el servicio, medio ambiente, degradación, esfuerzos térmicos, impactos, uso.

La porosidad es uno de los grandes defectos de los materiales cerámicos. Existen diferentes tipos de porosidad, éstas pueden ser visibles, o estar en el interior lo que es un verdadero problema para un cuerpo cerámico ya que no se ven, una manera de detectarlas es por la permeabilidad que tenga el material para líquidos o gases. Realizando un procesamiento cuidadoso se pueden eliminar muchos defectos.

2.9.2 Resistencia y tenacidad en materiales para matriz cerámica.

Los defectos internos y de superficie reducen la resistencia y aumentan las posibilidades de fracturas de un material no elástico (como los cerámicos), que si por ejemplo contiene una grieta interna de largo $2a$, existe una relación llamada de Griffith para conocer el esfuerzo máximo permisible y que es la siguiente.

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{2E\gamma}{a}\right)}$$

Donde E es el módulo de Young y γ es la energía superficial para la formación de nuevas superficies durante el crecimiento de la grieta

En términos de fractura mecánica elástica lineal, se dice que existe un cambio en el tamaño de la grieta, mediante un parámetro llamado factor de intensidad de esfuerzo K . Podemos escribir, para el esfuerzo en la vecindad de la punta de la grieta en un punto (r, θ) de la figura 2.15 como:

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{(2\pi r)}} f_{ij}(\theta)$$

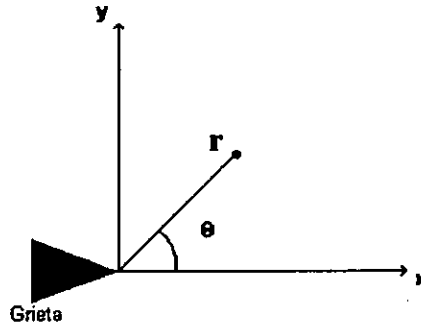


FIGURA 2.15

Donde $f_{ij}(\theta)$ es una función del ángulo θ . La fractura ocurre cuando el factor de intensidad de esfuerzo K alcanza un valor crítico, K_{Ic} . En deformación mecánica plana la tenacidad de fractura, como parámetro del material, es un equivalente aproximado de la intensidad de esfuerzo desde el punto de vista de la energía. De acuerdo con ésta aproximación la fractura, tendrá un esfuerzo G , y un valor crítico G_{Ic} . Que para materiales cerámicos será $G_{Ic} = 2\gamma$. Lo que se puede representar como.

$$K^2 = EG \quad \text{esfuerzo plano}$$

y

$$K^2 = \frac{EG}{(1-\nu)} \quad \text{deformación plana}$$

Donde ν es la relación de Poisson. Estas expresiones muestran que K y G son aproximadamente equivalentes.

2.10 Requerimientos de matrices cerámicas.

Si bien un sólo cerámico no cubre todos los requerimientos necesarios, la lista de atributos de características deseables se puede hacer, esto es lo que uno quisiera ver, un material ideal que nos sirva para la fabricación de una matriz, pero si podemos esperar un buen número de características tales como las que se describen a continuación.

- Que puedan filtrarse fibras, monocristales o partículas en la matriz cerámica.
- Que exista un buen enlace mecánico de los refuerzos con la matriz.
- Que las fibras o refuerzos no sufran daño físico.
- Que tengan buena resistencia a la exfoliación o deslizamiento, fatiga o impacto.
- Que posea alta tenacidad.
- Que sea químicamente estable, como impermeable, resistente a la oxidación, que no se hidrate o evapore.

En aire u oxígeno, los óxidos cerámicos son más estables que los no óxidos. La alúmina (Al_2O_3) es uno de los cerámicos más estables, en una gran variedad de ambientes, a pesar de que su punto de fusión es de (2050°C) no es uno de los más elevados.

Siempre se garantizará un cerámico de altas prestaciones teniendo, en cuenta la finura en el tamaño de grano lo que asegura tener muy pequeños defectos estructurales y buen servicio a altas temperaturas; la resistencia de un cerámico está determinada por las características de su fase vítrea la que con frecuencia está presente en las fronteras de los granos que componen el cuerpo.

Durante las altas temperaturas del sinterizado, la densificación se da por un proceso de difusión en el cual las partículas migran de donde están para cubrir los posibles huecos o poros tales como los dejados por las regiones intergranulares y otras fronteras internas. La presión a alta temperatura restaura el orden molecular, obteniendo así una alta densidad y un acabado superficial muy fino.

CAPÍTULO III

REFUERZOS CERAMICOS.

Los refuerzos cerámicos se producen en forma de polvos o partículas, monocristales o fibras cortas y fibras continuas, éstas últimas son de los refuerzos más atractivos que existen ya que combinan resistencia, flexibilidad y resistencia a altas temperaturas y en general no provocan daños ambientales por lo que son muy usados como refuerzos estructurales para aplicaciones a alta temperatura. Es conveniente dividir también a estos materiales en categorías de óxidos y no óxidos

En la tabla 3:1 se presentan algunos de los refuerzos cerámicos más usados y en las formas disponibles en que se encuentran.

TABLA 3.1 Refuerzos cerámicos más importantes.

| | |
|---------------------|--|
| Partículas | SiC, TiC, Al ₂ O ₃ |
| Fibras discontinuas | |
| (a) Monocristales | SiC, TiB ₂ , Al ₂ O ₃ |
| (b) Fibras cortas | vidrio, Al ₂ O ₃ , SiC, (Al ₂ O ₃ +SiO ₂) |
| Fibras continuas | |
| Oxidos | Al ₂ O ₃ , (Al ₂ O ₃ +SiO ₂), ZrO ₃ |
| No óxidos | vidrio de silicio B, C, SiC, Si ₃ N ₄ , BN. |

En las tablas 3.2 y 3.3 se proporciona información de la composición química de algunos refuerzos óxidos y no óxidos respectivamente, excepto para las fibras de vidrio, (base sílice) y fibras de carbono de los que hay tantos productores y nombres comerciales que resultaría inoperante exponerlos en éstas tablas, sin embargo se incluyen nombres comerciales y fabricantes de las fibras cerámicas más novedosas del mercado.

Aquí hay tres tipos de fibras fabricadas por distintos métodos, deposición de vapor químico, pirólisis polimérica y el proceso conocido como "sol-gel". Los dos últimos métodos son muy recientes en la obtención de cerámicos a través de polímeros organometálicos. Indudablemente el gran avance en el área de las fibras cerámicas ha sido el conocer y aplicar la pirólisis polimérica bajo condiciones controladas, conteniendo las sustancias deseadas para la producción de fibras cerámicas a alta temperatura.

TABLA 3.2 Refuerzos de cerámicos óxidos comercialmente disponibles

| Nombre comercial | Fabricante | Composición (%) | | | | |
|---------------------|--------------|--------------------------------|------------------|---|-------------------------------|-------------------|
| | | Al ₂ O ₃ | ZrO ₂ | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Fe ₂ O |
| FP* | DuPont | >99 | | | | |
| PRD-166* | DuPont | 85 | 15 | | | |
| | Sumitomo | 85 | | 15 | | |
| | | 80 | | 20 | | |
| Nextel 312 | 3M | 62 | | 24 | 14 | |
| Nextel 440 | 3M | 70 | | 28 | 2 | |
| Nextel 480 | 3M | 70 | | 28 | 2 | |
| Nextel 550 | 3M | 73 | | 27 | | |
| Nextel 610 | 3M | >99 | | 0.2-0.3 | | 0.4-0.7 |
| | - | | 68 | 32 | | |
| Astroquartz | J.P. Stevens | | | 99.95 | | |
| | varios | | | vidrio de sílice | | |
| Saphikon | Saphikon | | | Al ₂ O ₃ Cristalino | | |
| Fibras discontinuas | | | | | | |
| | Varios | | | vidrio de base sílice | | |
| Saffil | ICI | 96 | | 4 | | |
| Fibermax | Carborundum | 72 | | 28 | | |
| Fibermax | Carborundum | 52 | | 48 | | |

*- Descontinuadas

Por ejemplo, un precursor policarbosilano contiene carburo de silicio. La variedad es verdaderamente muy amplia para incluir todas las vías de producción de fibras de carbono por pirólisis polimérica en ésta categoría. En éstos casos los polímeros adecuados deben ser sujetos a un estricto control de temperatura para la fabricación de éstas fibras. La ruta de pirólisis para la obtención de fibras cerámicas puede utilizar polímeros que contengan Si, C, N y B, con productos finales tales como SiC, Si₃N₄, B₄C y BN.

TABLA 3.3 Refuerzos cerámicos no óxidos comercialmente disponibles.

| Composición | Nombre comercial | Fabricante |
|--|------------------|---------------------------------------|
| Fibras continuas | | |
| SiC+O ₂ +C | Nicalon | Nippon Carbon Co. |
| SiC* | SCS | Textron Speciality |
| | Sigma | Materials, BP |
| SiC+Ti+C | Tyranno | Ube Ind. |
| Si+Zr+C | Tyranno | Ube Ind. |
| B | - | Textron Speciality |
| C | - | Varios |
| Fibras discontinuas | | |
| SiC monocristal | - | Tateho |
| Si ₃ N ₄ monocristal | - | - |
| SiC monocristal | Silar | Advanced composite Materials Corp. |
| SiC monocristal | Tokawhiskers | Tokai Carbon |

*En sustrato de tungsteno o carbono

Ahora se describirán algunas de las características generales y se proporcionaran más detalles de la descripción del proceso, microestructura y propiedades de los refuerzos cerámicos.

3.1 Definiciones.

Prácticamente cualquier material (polímero, metal o cerámico) puede ser transformado en forma de fibras. Históricamente y tradicionalmente, las fibras siempre han sido utilizadas principalmente en la industria textil. Por ello, los términos más comunes usados en las fibras provienen de los usados en la tecnología textil, examinemos algunos de estos importantes términos a continuación.

Fibra es la unidad fundamental en la fabricación de hilos y telas, las **fibras naturales** pueden ser tanto orgánicas como inorgánicas. Por ejemplo:

Orgánicas- seda, lana, algodón, yute, henequén.

Inorgánicas- asbestos, basaltos.

Así mismo hay **fibras sintéticas**, fibras poliméricas tales como nylon, polietilentereftalato (PET) Poliacrilonitrilo (PAN), politetrafluoroetileno (PTFE), aramid, polietileno, etc son fibras muy comunes. Los cables o filamentos metálicos han estado disponibles desde hace mucho tiempo. Ejemplos hay muchos incluidos acero, aluminio, cobre, tungsteno, molibdeno, oro, plata etc. Entre las fibras cerámicas y de vidrio, la fibra de vidrio ha servido de refuerzo de polímeros desde los años 40s y por su parte las fibras

cerámicas tales como el carbono, carburo de silicio y la alúmina, lo han hecho desde principios de los años 60s y han seguido avanzando. Siguiendo con los términos usados en el campo de los refuerzos, algunos de éstos son solamente definiciones operacionales mientras que otras, están estrechamente ligados a la industria textil. El rango de una fibra, esta dado por una relación entre el largo y el diámetro de ésta al que se denomina grosor. Una fibra puede ser definida como un material alargado, con un diámetro mas o menos uniforme de menos de $250\mu\text{m}$ y más de $100\mu\text{m}$, ésta no es sólo una definición operacional sino además es una definición geométrica aplicable a cualquier material. Otros términos relacionados con los refuerzos son los siguientes:

Filamento: Se trata de una fibra continua, cuyo diámetro en apariencia se aproxima al infinito.

Monofilamento: Fibra continua de diámetro mayor a $100\mu\text{m}$.

Tira o listón: Fibra continua de sección rectangular con una relación ancho/ espesor mayor de 4.

Partícula: fibra de forma más o menos equiaxial, su relación es aproximadamente 1.

Hebra: Fibra corta, en bruto de largo discreto de (10-100 mm).

Torcido: manajo de filamentos largos, enrollados a lo largo del eje longitudinal (torcidas) o no.

Atado: manajo de fibras largas sin torcer.

Cable: Filamento metálico.

Urdimbre: Fibras longitudinales de un tejido.

Trama: Fibras transversales en un tejido.

Pelusa: fibras de algunos milímetros de largo y algunas micras de diámetro (viruta).

Tejido: Nombre genérico dado a las telas, hechas con fibras largas entrelazadas.

a) Parámetros estructurales de los hilados.

De las fibras hiladas se dice que son multifilamentos ensamblados, frecuentemente usados para la fabricación de tejidos o telas, éstos tienen parámetros de los que es importante determinar sus propiedades.

b) Densidad lineal

Es un termino utilizado para dar una idea del tamaño del tejido. El Denier es la unidad de peso del hilo que es comúnmente usado en América, es el peso en gramos de un hilado de 9000 m de largo, el Tex es la unidad de peso usada en Europa y es el peso en gramos de un hilado de 1000 m de largo. Estrictamente hablando, ésta densidad lineal, puede aplicarse a una sola fibra. La idea básica es conocer el tamaño del tejido a través del peso del hilado ya sea en deniers o en texes. Por ejemplo una fibra individual puede ser de 1.5 deniers mientras que las fibras hiladas pueden ser de 200, 400 o hasta de 1500 deniers. Es claro que el número de deniers se incrementa al incrementar el tamaño del tejido.

c) Número de fibras.

Este nos proporciona el número de fibras y se cuentan por cm o pulgadas, además se puede conocer por el número de espacios entre fibras.

d) Entrelazado de hilos.

Dos tipos de entrelazados se usan en hilados, (a) levogiro o hilado en "S" y (b) destrogiro o hilado en "Z" se pueden hacer pliegues en el hilado enlazando en reversa lo que sirve para balancear cualquier esfuerzo residual además pueden hacerse dos o más pliegues juntos para crear una cuerda.

Comúnmente en los hilados se proporciona información tal como densidad lineal, número y tipo de fibras. En el caso de la fabricación de un tejido el hilado de urdimbre se hace a lo largo de la tela, mientras que el hilado de trama se hace en el sentido transversal de la misma. En la figura 3.1 se muestran 2 tipos de tejidos distintos uno simple (tafetán) y otro raso (satín).

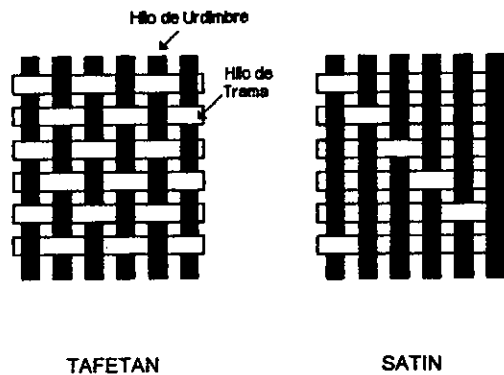


FIGURA 3.1 Dos tipos de tejidos.

En la tela simple la trama va alternada una por debajo y otra por arriba del tejido lo que le proporciona firmeza de construcción en las dos direcciones ortogonales, sin embargo por ser una tela posee mucha porosidad. En la tela raso el tejido es menos apretado esto se logra brincándose un número determinado de hebras, por ejemplo 5 como en el dibujo con lo que se consigue que la tela tenga más flexibilidad esto es útil, ya que al usarse como refuerzo es más fácil darle forma a contornos complicados además resulta menos porosa que la de hilado simple. En la figura 3.2 es un diagrama de bloques de la fabricación de una tela partiendo de la fibra de la que está compuesta.

Las fibras tienen características únicas en lo que respecta a la geometría de su sección y su largo. De esto depende tanto su flexibilidad así como la resistencia a la tracción que posea.

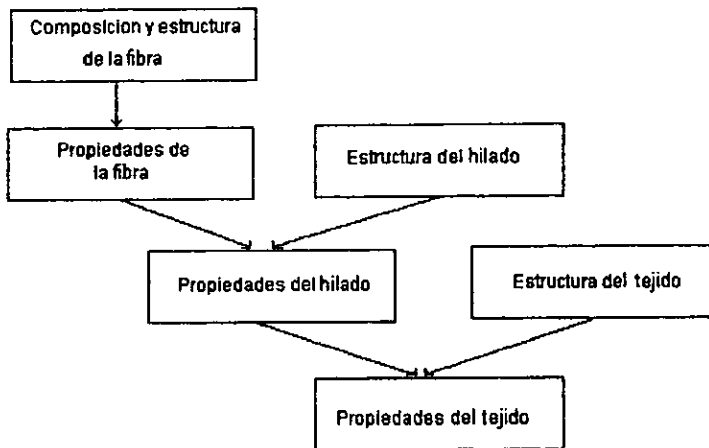


FIGURA 3.2 Diagrama de flujo de la transición de fibra a tejido

3.2 Flexibilidad en fibras.

Un atributo importante de las fibras es su flexibilidad. Un alto grado de flexibilidad, es una característica de un material que tiene bajo módulo de Young y un diámetro pequeño. Esta flexibilidad permite una variedad de técnicas para ser empleadas en la fabricación de materiales compuestos con éstas fibras. La flexibilidad de un material dado es función de su módulo elástico (E) y el momento de inercia de su sección transversal (I). El módulo elástico de un material es completamente independiente de su tamaño, y generalmente tiene una constante que está dada por su composición química y su densidad. De este modo teniendo composición y densidad, la flexibilidad de un material es determinada por la forma y área de su sección transversal y el radio de curvatura que es función de su resistencia, podemos usar el inverso del producto del momento flexionante (M) y el radio de curvatura (R) como una medida de flexibilidad, a partir de la fuerza elemental del material se puede usar la siguiente relación.

$$M / I = E / R$$

Y si tenemos que $I = d^4 / 64$ y rearreglando en la expresión anterior, podemos escribirla como

$$MR = EI = Ed^4 / 64 \quad \text{o}$$

$$1/MR = 64/Ed^4 \quad \text{--- (3.1)}$$

donde (d) el diámetro equivalente e (I) es el momento de inercia de la sección de la fibra. La ecuación (3.1) indica que ($1 / MR$) es una medida de flexibilidad, y es muy sensible a la función del diámetro, (d). Las fibras de diámetros muy pequeños, son flexibles independientemente de la geometría de la sección transversal que posean y del material que estén hechas, sea éste polímero, metal o cerámico, en otras palabras podemos hacer fibras muy flexibles de materiales cerámicos tales como carburo de silicio o alúmina sin embargo hacer fibras de diámetro demasiado pequeño en cualquiera de éstos materiales es un verdadero problema.

3.3 Fibra de vidrio.

Fibra de vidrio es un nombre genérico, tal como la fibra de carbón o el acero, una gran variedad de diferentes composiciones químicas se encuentran disponibles en el mercado. Comúnmente la fibra de vidrio está hecha a base de sílica ($\approx 50-60\%SiO_2$) más agregados de otros óxidos de Ca, B, Na, Al, Fe, etc. En la tabla 3.4 se proporcionan datos de la composición de algunas de las fibras de vidrio más comúnmente usadas. Se designa como fibra de vidrio (E), es aquella que se usa en aplicaciones eléctricas ya que es un buen aislante, además tiene buena resistencia a la tracción y razonable modulo de Young; la fibra de vidrio con la designación (C) tiene buena resistencia a la corrosión química, y la fibra de vidrio con la designación (S) significa que posee alto contenido de sílica que son fibras muy resistentes a las altas temperaturas; la fibra más utilizada como refuerzo en matrices poliméricas es la fibra (E).

TABLA 3.4 Composición química aproximada de algunas fibras de vidrio (% de peso)

| Compuesto | Fibra de vidrio (E) | Fibra de vidrio (C) | Fibra de vidrio (S) |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| SiO ₂ | 55.2 | 65.0 | 65.0 |
| Al ₂ O ₃ | 8.0 | 4.0 | 25.0 |
| CaO | 18.7 | 14.0 | * |
| MgO | 4.6 | 3.0 | 10.0 |
| Na ₂ O | 0.3 | 8.5 | 0.3 |
| K ₂ O | 0.2 | * | * |
| B ₂ O ₃ | 7.3 | 5.0 | * |

* Datos no disponibles

3.3.1 Fabricación.

Los vidrios son materiales amorfos, que presentan un fenómeno que depende del tiempo y la deformación, llamado viscoelasticidad o anelasticidad. Como hemos dicho en la temperatura de transición vítrea (T_v), tales materiales presentan una viscosidad Newtoniana, es decir el esfuerzo es proporcional a la velocidad de deformación, ésta propiedad es aprovechada para la obtención de fibras y hojas de vidrio. Podríamos decir que en condiciones de esfuerzo y deformación normales

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon} \dots\dots\dots(3.2)$$

donde σ es el esfuerzo, η es la viscosidad y $\dot{\epsilon}$ la velocidad de deformación, tal deformación se produce a volumen constante aumentando su largo y reduciendo el área de su sección transversal. Si el incremento del largo es $d l$ y la reducción correspondiente del área de su sección transversal es $-dA$, entonces

$$d l / l = d \epsilon = -d A / A$$

donde l y A son los valores instantáneos del largo y el área de la sección transversal respectivamente. Introducimos la velocidad de deformación en función del tiempo entonces

$$\dot{\epsilon} = d \epsilon / d t = -(d A / A) (1/d t) = (d A/d t) (1/A) \\ = -\dot{A} / A$$

$$\dot{A} \dot{\epsilon} = -\dot{A} \dots\dots\dots(3.3)$$

Si F es la carga aplicada, entonces la forma de la ecuación (3.2) nos queda como

$$F/A = \sigma = \eta \dot{\epsilon}$$

O usando la ecuación (3.3) podemos escribir

$$F = \eta \dot{\epsilon} A = -\eta \dot{A} \dots\dots\dots(3.4)$$

La ecuación (3.4) nos dice que la relación de área de la sección transversal de la fibra u hoja de vidrio es proporcional a la fuerza aplicada. Esta medida de adelgazamiento y grosor en las regiones que sufren una reducción del área transversal tienen valores proporcionales. Esta expresión además informa, sobre la carga dada, el incremento de viscosidad y el decremento de la deformación axial. Esto tiene

implicaciones muy importantes en el conformado de fibras, éstas implicaciones nos son útiles para examinar la temperatura como función de la viscosidad que está dada por la ecuación de Eyring

$$\eta = \left(\frac{hN}{V_m} \right)^{\frac{QR}{T}} = A^{\frac{QR}{T}}$$

donde (h) es la constante de Planck, (N) es el número de Avogadro, (V_m) es el volumen molecular del líquido en gramos, (Q) es la energía molar de activación, (A) es una constante exponencial y (R) es la constante universal de los gases. La ecuación de Eyring nos indica que la viscosidad varía inversa y exponencialmente con respecto a la temperatura. En las regiones más delgadas de la fibra el enfriamiento es más rápido así como el incremento de la viscosidad, lo que no permite que la fibra no se adelgace lo suficiente para formar un cuello de botella, y mantener así un espesor uniforme y evitar que la fibra se rompa por el adelgazamiento de la sección. Esta característica es explotada en la manufactura de fibra de vidrio, la que se describe a continuación.

Un esquema de la fabricación convencional de fibra de vidrio se muestra en la siguiente figura.

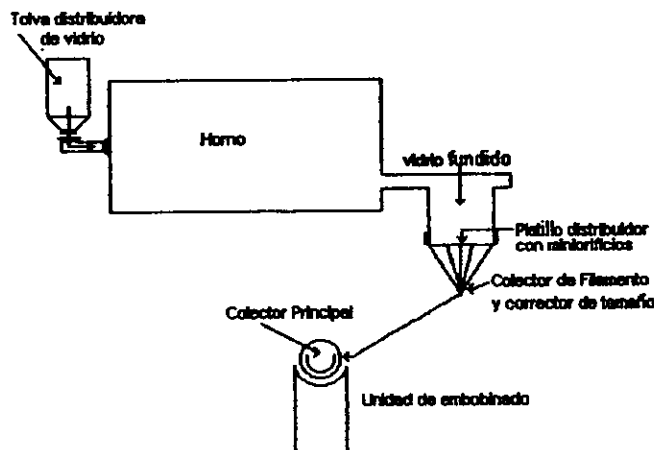


FIGURA 3.3 Fabricación convencional de fibra de vidrio.

Los materiales crudos son alimentados a través de una tolva en un horno donde se funden, el vidrio fundido, se hace pasar por uno platos perforados de platino rodio eléctricamente calentados, cada plato contiene alrededor de 200 orificios, a ésta operación se le llama tirado de fibra. Una cantidad constante de vidrio fundido se mantiene en el horno de donde fluye por gravedad hasta los platos, y pasa a través de los orificios, formando finos filamentos continuos, los que se recogen y son estirados y enrollados en carretes a una velocidad de 1 a 2 Km min⁻¹, posteriormente se le aplica a una emulsión polimérica, (resina poliéster flexible por lo general), antes de enrollarlo en un tambor como operación final. El diámetro final de la fibra es una función del diámetro de los orificios del plato, y de la viscosidad que a su vez es función de la composición del vidrio y la temperatura. La viscosidad es por lo regular es de 100 N / m².s para lograr un buena fibrización, el diámetro de los orificios en los platos es de (1 a

2mm). La cantidad de vidrio fundido y la viscosidad son los elementos de control del estiramiento y enrollado de las fibras.

Los filamentos de vidrio por su naturaleza son quebradizos y muy sensibles a dañarse por defectos superficiales y por incrustaciones, para minimizar éstos defectos y hacer el producto más fácil de manipular, se les hace un encolado que además de protegerlos los pega y los hace más resistentes y flexibles. Lejos de ser el parámetro de control más importante, la masa fundida la temperatura o viscosidad de ésta, lo es el garantizar la pureza química de la mezcla, así como cuidar que el tamaño de las partículas sea menor a unas cuantas micras, ya que hay filamentos de hasta 5μ y cualquier inclusión o partícula de mayor tamaño en el momento de la decantación a través de los orificios, secado o enrollamiento, podría provocar la ruptura de una fibra y al chocar con las fibras más cercanas hacer una reacción en cadena, que detendría el proceso de manera catastrófica.

El proceso de "sol-gel" puede además ser utilizado para la fabricación de fibra de vidrio. (Fig 3.4) El tirado de fibra se realiza durante la transformación de sol, (solución) en gel, la transformación se lleva a cabo a viscosidades $> 1N / m^2 \cdot s$ y el gelado, se hace a alta temperatura para la obtención de la fibra de vidrio. Cuando el tetraethoxyilano, el agua, el ácido clorhídrico, y la solución de alcohol, tienen la composición apropiada y se mantiene a la temperatura requerida para que se de la hidrólisis y policondensación, la solución incrementa su viscosidad. Las fibras pueden ser tiradas cuando la viscosidad es de $10 N / m^2 \cdot s$, que, como se mencionó anteriormente es cuando se transforma ésta solución en gel. Es importante hacer notar que la solución alcoxide que se escoja debe tener la capacidad de poder hilarse o hacerse hilos, la solución debe tener polímeros lineales y una relación apropiada de $[H_2O]/[Si(OC_2H_5)_4]$ llamada (r) de relación, las soluciones con relación menor a 2 son propensas a poder hilarse, éstos son en general algunos de los puntos importantes que deben ser considerados, en el proceso de fabricación de fibra de vidrio mediante éste proceso. Un gran peso molecular de 10^6 o más es deseable, es preferible una solución diluida ya que resulta en un mínimo alargamiento de la cadena polimérica, además el gelado de fibras es muy poroso y elástico, entonces durante el calentamiento las fibras tienden a estrecharse al perder humedad tanto de solventes como de agua, pero obviamente se reduce la porosidad.

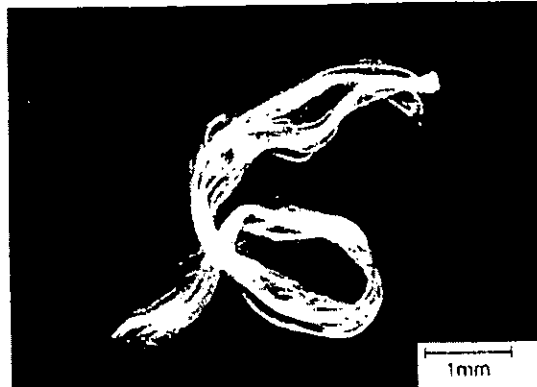


FIGURA 3.4 Segmento de fibra de vidrio fabricada por el método de "sol-gel"

3.3.2 Estructura.

El vidrio tiene una estructura amorfa, esta exento de cualquier orden molecular de largo alcance característico de los materiales cristalinos. Como sabemos los vidrios molecularmente hablando son un arreglo tridimensional poliédrico que consiste en átomos de oxígeno ligados covalentemente al silicio, el agregado de óxidos metálicos sirve para alterar ésta estructura las uniones, y consecuentemente sus propiedades.

3.3.3 Propiedades y aplicaciones.

Las propiedades típicas de la fibra de vidrio (E) se condensan en la siguiente tabla 3.5

TABLA 3.5 Propiedades de la fibra de vidrio (E).

| Densidad (g cm ⁻³) | Resistencia a la tensión (MPa) | Módulo de Young (GPa) | Coefficiente de expansión térmica (K ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---|
| 255 | 1750 | 70 | 4.7 X 10 ⁸ |

En éste tipo de fibra de vidrio la densidad es muy baja y la resistencia a tensión muy alta. el módulo de Young como siempre no es muy alto. Por lo tanto, mientras la relación resistencia - peso de la fibra es muy alta, la relación módulo de Young - peso es sólo moderada y no sería una exageración el decir que lo bajo de la relación rigidez - peso, puede controlarse mediante el desarrollo de las llamadas fibras avanzadas, tales como fibras de B, C, Al₂O₃, SiC, etc. La fibra de vidrio es completamente isotrópica; el modulo de Young y el coeficiente de expansión térmica, son iguales tanto a largo de eje de la fibra como en la dirección perpendicular a ésta, esto es resultado de la estructura tridimensional del vidrio.

La fibra de vidrio es usada extensamente como refuerzo de polímeros, tanto de termoplásticos como de termoestables. Además resultan muy baratas, y están disponibles en una gran variedad de formas continuas trenzadas en grupos de 204 fibras individuales, o en grupos paralelos ambos cortados en largos, que van de los 5 a los 50mm.

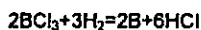
La presencia de humedad, da como resultado un incremento de la velocidad de propagación de fracturas en vidrios y cerámica con bajos valores de intensidad de esfuerzo y la fibra de vidrio no es la excepción a éste fenómeno, la fibra tiende a absorber humedad de la atmósfera, sufriendo así una pérdida de resistencia. La fibra de vidrio también es susceptible a algo conocido con el nombre de fatiga estática, por lo que no puede estar sujeta tensión máxima por largos periodos de tiempo.

3.4 Fibra de boro.

Las fibras de boro se encuentran comercialmente, y son fabricadas por deposición química de vapor de boro sobre un sustrato. Por lo tanto, las fibras de boro como cualquier otra fibra hecha por deposición química de vapor es en sí misma una fibra compuesta. Este proceso requiere que la deposición de vapor se realice a alta temperatura, además de necesitar un material como sustrato, por ejemplo en el caso de las fibras de boro se usa un finísimo alambre de tungsteno como núcleo, aunque también el carbón es usado con éste propósito. Las primeras fibras de boro fueron obtenidas por un investigador llamado **Weintraub**, mediante la reducción de un haloide de boro con hidrógeno, usando un alambre caliente como núcleo o sustrato, éstas fibras no eran muy resistentes. Otro investigador de nombre **Talley** usó el proceso de reducción de un haloide, para obtener fibras de boro amorfo de gran dureza.

3.4.1 Fabricación.

Como se mencionó con anterioridad las fibras de boro se hacen por deposición a partir de la fase vapor, en éste caso se usa gas de hidrógeno para reducir el tricloruro de boro, mediante la siguiente reacción.



El proceso de reducción del haloide, se realiza a muy alta temperatura, por lo que se requiere un material refractario que posea un alto punto de fusión, para ser usado como núcleo. El tungsteno es el material usado como sustrato, éste es uno de los metales más pesados, su densidad es de (19.3gcm^{-3}) , por lo que las fibras de boro tienen una densidad muy alta para un elemento como el boro, sin embargo éstas fibras son de muy alta calidad.

La figura 3.5 muestra un esquema de la fabricación de filamentos de boro.

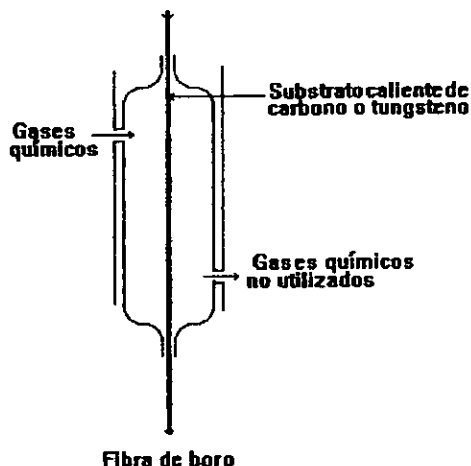


FIGURA 3.5 producción de fibras de boro, mediante deposición química de fase vapor.

Un fino alambre de tungsteno (10-12 μm de diámetro) es introducido en una cámara de reacción en uno de los extremos, pasa por un sello de mercurio y al salir de la cámara, pasa por otro sello de mercurio colocado en el otro extremo. Los sellos de mercurio funcionan como contactos eléctricos para calentar el alambre substrato, tal como una resistencia mientras tanto se introducen los gases ($\text{BCl}_3 + \text{H}_2$) en la cámara donde reaccionan sobre el alambre de tungsteno incandescente.

El tricloruro de boro es un compuesto químico caro y tan sólo un 10% de éste es convertido en boro durante la reacción, pero una recuperación eficiente del BCl_3 , genera una considerable reducción de costos en la obtención de fibras de boro.

La temperatura requerida para la obtención de fibras de boro con propiedades óptimas y estructura adecuada, hace necesario que se tenga un tamaño de grano de 2 a 3 nm, bajo esa temperatura se forman microcristales, mientras que sobre la misma sólo se crean cristales, y el boro cristalino no tiene muy buenas propiedades mecánicas. La temperatura crítica es de 1000°C. En un sistema de alambre en movimiento, la temperatura crítica es más alta y se incrementa con la velocidad del alambre. La siguiente figura 3.8 presenta un diagrama general, donde se muestran varias combinaciones con temperaturas y velocidades de transferencia de alambre, para la producción de fibras de boro de diferentes diámetros.

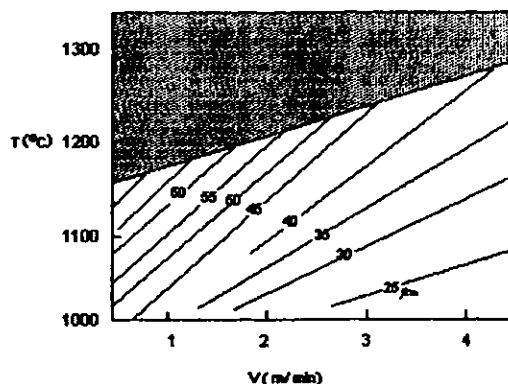


FIGURA 3.6 Temperatura contra velocidad de alambre usado como sustrato para la producción de fibras de boro.

Las fibras conformadas por arriba de la línea punteada son relativamente quebradizas, éstas contienen formas de boro no deseadas, debido a la recristalización, el boro es depositado en forma amorfa por lo que se requiere una mayor velocidad de salida de alambre de la cámara de reacción y a la temperatura adecuada, por supuesto una mayor velocidad en ésta operación resulta en un aumento del rango de producción y una reducción del costo de la misma.

La deposición de boro sobre un filamento de carbono como sustrato de $\approx 35\mu\text{m}$ de diámetro, necesita un recubrimiento previo de carbono pirolítico de $1\text{-}2\mu\text{m}$. El recubrimiento de carbono pirolítico es producido por exposición de un corazón de carbono a una mezcla de metano, argón e hidrógeno en un ambiente a 2500°C . El carbono pirolítico controla el crecimiento de esfuerzos que se produce durante la deposición de boro. Las cámaras de reacción para W o C como sustrato son ligeramente diferentes, la aplicación del carbono pirolítico se hace en línea.

3.4.2 Estructura y morfología.

La estructura y morfología de las fibras de boro depende de las condiciones de deposición; temperatura, composición de los gases, la dinámica del gas etc. Mientras que teóricamente las propiedades mecánicas estén sólo limitadas por la fuerza de la unión atómica, en la práctica los defectos estructurales y las irregularidades morfológicas reducen las propiedades mecánicas todo el tiempo. Los gradientes de temperatura y la presencia de impurezas, inevitablemente provocan irregularidades en el producto, así mismo éstas irregularidades pueden deberse a fluctuaciones en la potencia eléctrica, inestabilidad en el flujo de gases o cualquier otra variación inducida.

a) Estructura.

El boro elemental es alotrópico, esto es que presenta diferentes estructuras cristalinas, dependiendo de las condiciones de deposición, de la fusión a la cristalización del vapor químico depositado. Cuando se realiza por arriba de los 1300°C se obtiene una estructura romboédrica β , a temperaturas por debajo de la antes mencionada la estructura es romboédrica α , que es mucho más común.

Las fibras de boro fabricadas por el proceso descrito con anterioridad, poseen una estructura microcristalina. Esta designación está basada en los patrones de difracción de rayos X característicos producidos, con el método Debye-Scherrer; grandes y difusos halos aparecen, marcas características de los materiales amorfos. Los estudios hechos por difracción electrónica, muestran que éste boro amorfo es realmente de tamaño de grano extremadamente fino de alrededor de 2nm. Cuando las fibras de boro son hechas sobre un alambre de tungsteno, el núcleo puede consistir de W con un aditivo, que dependiendo de las condiciones de temperatura éste puede ser W_2B , WB, W_2B_5 , y WB_4 . Un corte seccional de tal fibra de boro de 100 μ m de diámetro se muestra en la siguiente figura 3.7, mientras que en la figura 3.8 se exponen esquemáticamente y se especifican varias subpartes de dicha sección.

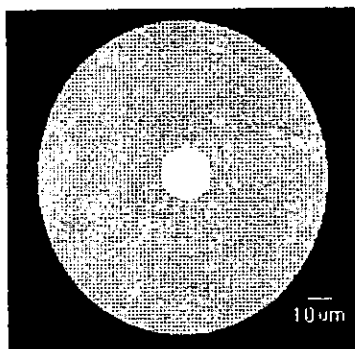


FIGURA 3.7 Sección transversal de una fibra de boro de (100 μ m).

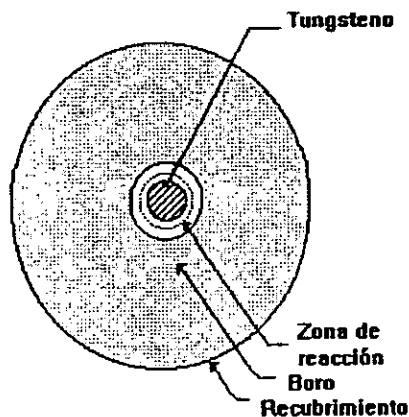


FIGURA 3.8 Partes de la fibra de boro, el recubrimiento final es opcional para evitar cualquier reacción adversa con la matriz.

La fase de boruro de tungsteno está formada por la difusión de B dentro de W, generalmente el núcleo de la fibra es sólo WB_4 y W_2B_5 , pero durante un calentamiento prolongado el núcleo se convierte completamente en WB_4 . A medida que el boro se difunde dentro del tungsteno el corazón de boruro de tungsteno expande su diámetro de aproximadamente de 12.5 μ m inicial hasta 17.5 μ m final. El

recubrimiento mostrado en la figura 3:8 es una barrera usada para prevenir cualquier reacción adversa entre las fibras y la matriz a altas temperaturas, comúnmente los recubrimientos de las fibras B son SiC y B₄C.

b) Morfología.

La superficie de las fibras de boro, tiene una estructura parecida a la de las mazorcas de maíz, consistentes en nódulos separados por grietas o hendiduras, el tamaño de los nódulos varía durante el proceso de fabricación y tiene su origen en la naturaleza misma del proceso de deposición química de la fase vapor. (figura 3.9).

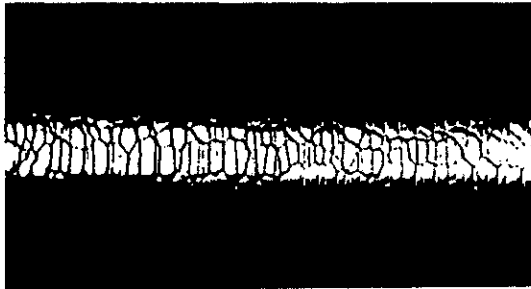


FIGURA 3.9 Superficie de una fibra de boro en sustrato de tungsteno.

Además cualquier fibra hecha por éste proceso en un sustrato resulta en la morfología de tal superficie nodular, esto es particularmente más intenso en un alambre de tungsteno como sustrato, por que el alambre tiene marcas de rigidez longitudinal, producto del proceso de obtención del mismo. Estas marcas proporcionan sitios preferenciales de nucleación donde se forman los nódulos de boro, en éstas regiones se deposita el vapor y empieza a nuclear creciendo desde el corazón de W hacia afuera, de forma cónica e individual, conforme va creciendo el diámetro del filamento a la fibra hasta a 80 - 90µm, los nódulos van reduciendo sus áreas superficiales, ya que se deposita material entre los conos, pero siempre origina una interfase con partículas extrañas o inclusiones.

3.4.3 Esfuerzos residuales.

Las fibras de boro como cualquier otra fibra hecha por deposición de vapor químico, tiene esfuerzos residuales inherentes al mismo del proceso de fabricación, el crecimiento de esfuerzos en los nódulos de boro son esfuerzos inducidos debido a la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el boro depositado y el corazón de boruro de tungsteno, todo contribuye en la creación de esfuerzos residuales que tienen una considerable influencia en las propiedades mecánicas de la fibra. Un esquema de los principales esfuerzos residuales a través de la sección transversal de una fibra de boro

se muestran en la figura 3.10 el esfuerzo a compresión, en la superficie de la fibra es debido a la extracción de ésta de la cámara de reacción

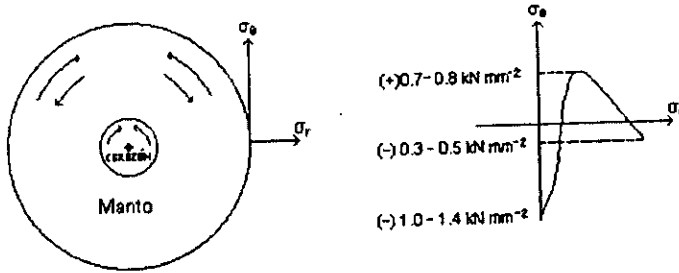


FIGURA 3.10 Esquema de los principales esfuerzos residuales en la sección de una fibra de boro.

3.4.4 Características de las fracturas.

Los materiales quebradizos presentan una resistencia muy similar en todas sus partes independientemente de la geometría que posean, las imperfecciones en éstos materiales presentan concentraciones de esfuerzos mucho mayores a los niveles de esfuerzo aplicados. Un material así no es capaz de deformarse plásticamente en respuesta a ésta concentración de esfuerzos, y la fractura es inminente en éste o varios sitios. Las grietas se originan a partir de defectos preexistentes en la interfase entre el núcleo de tungsteno y el boro o en la superficie. En la figura 3.11 se observa una fotografía, de una fractura superficial en una fibra de boro, donde es notorio que ésta se originó en la interfase o zona del núcleo de la fibra.

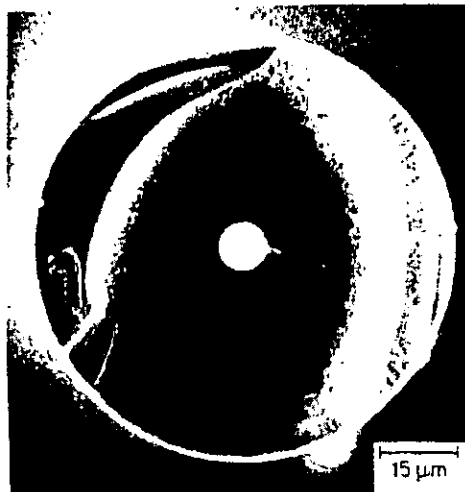


FIGURA 3.11 Fractura característica de las fibras de boro, en forma de grieta radial

3.4.5 Propiedades.

Debido a la naturaleza compuesta de las fibras de boro, éstas están sometidas a complejos esfuerzos internos y defectos, tales como huecos y discontinuidades estructurales, resultado de la deposición química a partir de la fase vapor sobre un sustrato. Por lo tanto, la fortaleza de la fibra de boro no es igual al valor que tendría el boro elemental, la resistencia a la tensión de las fibras es de 3-4 GPa, mientras que el módulo de Young es de entre 380 a 400 GPa.

La resistencia intrínseca del boro puede ser estimada mediante una prueba de flexión, asumiendo que en una prueba de flexión el núcleo y la interfase están cerca del eje neutral, el esfuerzo a la tensión crítica puede no estar en el núcleo o la interfase. Las pruebas de flexión en las fibras de boro, ligeramente lavadas en agua fuerte para retirar cualquier imperfección superficial, tienen una resistencia de 14 GPa. Sin el lavado, éste valor se reduce a la mitad.

El tratamiento a alta temperatura, proporciona a la fibra propiedades de resistencia al someter a la fibra a un esfuerzo axial de contracción permanente en la superficie. Producida comercialmente, la fibra de boro de 142 μm de diámetro muestra una resistencia a la tensión < 3.8 GPa

En los valores de esfuerzo a la tensión y energía relativa, son notorias las diferencias de las fibras sin tratamiento y las fibras con tratamiento y pulimentado químico, las fibras presentan una resistencia mayor a los 4 GPa cuando la fractura es controlada por un núcleo de boruro de tungsteno, mientras que en las fibras con resistencias menores o iguales éste mismo valor, las fracturas son producidas por imperfecciones superficiales.

El boro tiene una densidad de 2.34 g cm^{-3} (alrededor de un 15% menor que la densidad del aluminio), las fibras de boro con núcleo de tungsteno tienen una densidad de 2.36 g cm^{-3} para fibras de 100 μm de diámetro. El punto de fusión es de 2040°C y tienen un coeficiente de expansión térmica de $4.86 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ a temperaturas por arriba de 315°C.

Comercialmente las fibras de boro de máximo diámetro que se producen son de 142 μm , y las de menor diámetro son de 25 μm por deposición química a partir de la fase vapor asistida por laser. Hacer fibras más pequeñas es físicamente imposible ya que está limitado por el tamaño de difracción del laser. Ya que el rayo laser se usa como fuente de calor, y se hace coincidir con el borde exterior del sustrato por lo que se requiere ajustar su distancia a éste constantemente, dado el crecimiento del diámetro de la fibra durante la deposición.

3.5 Fibra de carbono.

El carbono es un elemento versátil, es muy ligero ya que tiene una densidad teórica de 2.27 g cm^{-3} y existe en una gran variedad de formas, las dos más importantes son el diamante y el grafito. La estructura hexagonal del carbono en forma de grafito se representa en la siguiente figura 3.12.

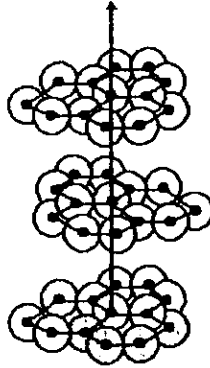


FIGURA 3.12 Estructura hexagonal del grafito.

Fibra de carbono, es el nombre genérico de una familia de fibras que al paso de los años ha venido a ser uno de los refuerzos en forma de fibras más importantes en todo tipo de materiales compuestos, sin embargo éste ha sido un factor que desafortunadamente ha dado pie a que los términos carbono y grafito sean utilizados de manera intercambiada tanto en la práctica comercial como en la literatura científica. Estrictamente hablando, las fibras de grafito son fibras de carbono que se someten a un calentamiento de más de 2400°C , éste proceso es llamado grafitización, el resultado es una alta orientación en el acomodamiento cristalino estructural, el cual cambia de manera muy significativa las propiedades físicas y químicas de éstos materiales con respecto a las formas no grafitadas del carbono. Un caso extremo es el de un monocristal de grafito, el cual posee una simetría hexagonal y consecuentemente características anisotrópicas, en particular las propiedades elásticas son transversalmente isotrópicas en los estratos planos. Una simetría hexagonal requiere cinco constantes elásticas independientes. El módulo de Young $E(\theta)$ como una función del ángulo θ , el ángulo entre el eje (a) y el eje de esfuerzo para un cristal hexagonal está dado en términos de las deformaciones S , por la siguiente expresión:

$$1/E(\theta) = S_{11}\cos^4\theta + S_{33}\sin^4\theta + (S_{44} + 2S_{13})(\sin^2\theta \cos^2\theta) \dots \dots \dots (3.6)$$

La tabla 3.7 a continuación proporciona los valores de deformación (S) y rigidez (C) para un monocristal de grafito.

| S (GPa ⁻¹) | C (GPa) |
|----------------------------|------------------------|
| S ₁₁ = 0.00098 | C ₁₁ = 1060 |
| S ₃₃ = 0.0275 | C ₃₃ = 36.5 |
| S ₄₄ = 0.25 | C ₄₄ = 4 |
| S ₁₂ = -0.00016 | C ₁₂ = 180 |
| S ₁₃ = -0.00033 | C ₁₃ = 15 |

Si introducimos éstos valores en la ecuación (3.6) podemos obtener una curva del valor calculado del módulo de Young (E) como una función de θ [el desplazamiento angular desde el eje(a)] para un monocristal de grafito (Figura 3.13). Esta figura muestra la alta naturaleza anisotrópica de un monocristal de grafito. En el caso de las fibras de carbón entre más grafitada sea su estructura más se alinean los planos basales y más alto es el módulo de Young en la dirección del eje.

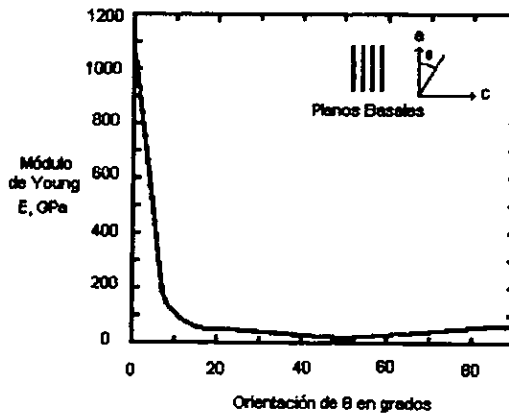


FIGURA 3.13 Valor calculado del módulo de Young (E), como función de (θ) desplazamiento angular desde el eje (a), para un monocristal de grafito.

3.5.1 Fabricación.

Las fibras de carbono son fabricadas por pirólisis controlada de una fibra orgánica como precursor. Algunos de los precursores comerciales más importantes, su estructura química así como el rendimiento de la fibra de carbono, se presentan en la tabla 3.8. Dependiendo del precursor y el proceso, una gran variedad de fibras de carbono con diferentes resistencias y módulos, se pueden obtener.

TABLA 3:8 Algunos precursores para fibra de carbono y sus rendimientos¹

| Precursor | Estructura | Rendimiento (%)de peso |
|-------------------|--------------------|------------------------|
| Rayón | $(C_6H_{10}O_5)_n$ | 20-25 |
| Poliacrilonitrilo | $(CH_2-CH)_n$ | 45-50 |
| Resina mesofásica | CN | 75-85* |

*Excluyendo las pérdidas en la preparación inicial de conversión un paso antes de la preparación de la fibra usada como precursor.

Las fibras de poliacrilonitrilo son más caras que las fibras de rayón, sin embargo las fibras de poliacrilonitrilo son más frecuentemente utilizadas por que el rendimiento de la fibra de carbono es de alrededor del doble, que en el caso del rayón. Las fibras de carbono fabricadas con un precursor a base de resina son también importantes, su potencial está en lo barato que resulta el material crudo y por el alto rendimiento que posee, como se aprecia en la tabla anterior.

Ahora expondremos los pasos más comúnmente usados el proceso de manufactura de fibras de carbono.

1. Fibrización, extrusión de un polímero fundido o solución dentro de una fibra precursora.
2. Estabilización, (oxidación o termotratamiento) se hace a relativamente bajas temperaturas (200-400°C) éste paso se realiza para acondicionar a la fibra a los subsecuentes procesos que se llevan a cabo a más alta temperaturas.
3. Carbonización, ésta se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno puro generalmente, a temperaturas de 1000 a 2000°C. Al final de éste paso la fibra contiene entre el 85-99% de carbono.
4. Grafitización (opcional) ésta operación se hace en un ambiente de argón o nitrógeno a temperaturas por arriba de los 2500°C, en ésta operación se incrementa el contenido de carbono hasta más del 99% e impone un alto grado de orientación a la fibra.

¹ Este porcentaje se refiere a la cantidad de fibra de carbono que se obtiene de procesar una cantidad dada de fibra precursora.

3.5.2 Fibra de carbono de base poliacrilonitrilica.

La estructura de cadena, polimérica flexible de las fibras precursoras de poliacrilonitrilo, se expone en el siguiente diagrama (fig 3.14), donde se observa en tres etapas, en la primera (a), se ven las fibras tal y como se recibe en bruto, la flechas indican la direcciones a las que se somete la fibra durante el estiramiento, en la segunda (b), las fibras ya estiradas, sin tratamiento de estabilización y finalmente la en la tercera (c), la fibra estirada y estabilizada, en ésta se observan puentes que se forman entre las fibras lo que proporciona mucha rigidez a la estructura.

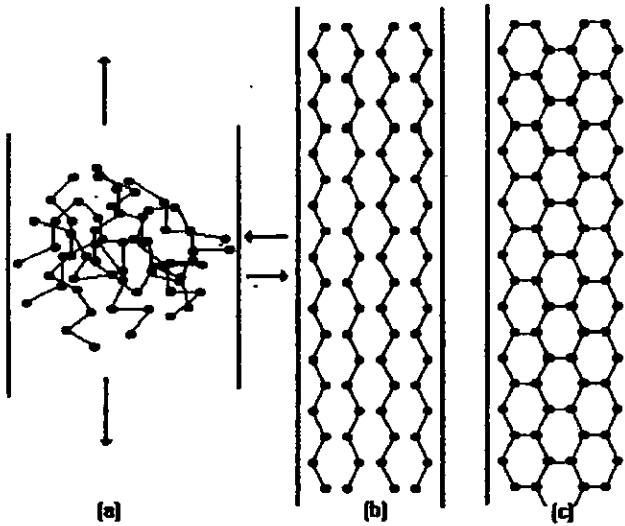


Figura 3.14. Cambios estructurales del precursor de poliacrilonitrilo en tres etapas.

La figura 3.15 es un diagrama de flujo de la obtención de fibra de carbono mediante éste proceso.

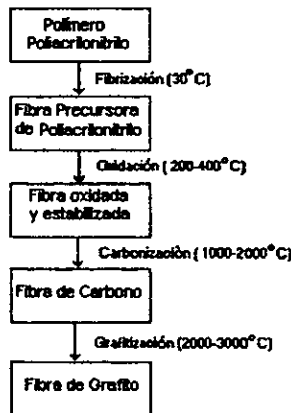


FIGURA 3.15 Diagrama de flujo de fabricación de fibra de carbono de base poliacrilonitrilica.

El precursor poliácilonitrílico, posee una estructura flexible de cadena polimérica, y como todas las cadenas carbónicas tiene grupos nitrilo polares (fig3.16a). Durante el tratamiento de estabilización las fibras son calentadas a 200 o 220°C bajo tensión, los grupos nitrilos reaccionan formando una estructura como escalera, rígida y térmicamente estable (fig 3.16b). Además durante el calentamiento la fibra absorbe oxígeno que crean eslabones cruzados en la cadena. Hacer la operación bajo tensión ayuda a mantener la orientación de la estructura de anillo durante el proceso de carbonización que se hace a una temperatura de entre 1000 a 1500°C.

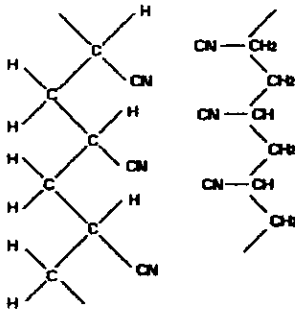
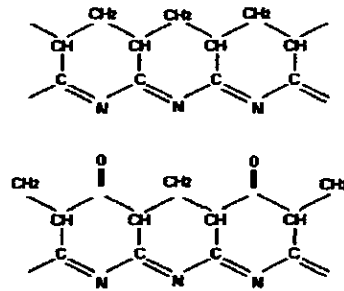


FIGURA 3:16 (a) Cadena carbónica de poliácilonitrilo sin estabilización.



FIBRA 3:16 (b) Cadena de poliácilonitrilo estabilizada.

Comercialmente éstas fibras de carbono se producen con un recubrimiento, con la finalidad de facilitar su manipulación ya que le proporciona protección superficial, así como características adhesivas que ayuden al usarse en una matriz polimérica. Las fibras sin recubrimiento tienen el problema de que se exfolian muy fácilmente, o sea que las capas más superficiales se levantan y más aun cuando las fibras tienen contacto con elementos de hule, de las herramientas con las que se trabajan, tales como roladoras, poleas, punzones, guías etc.

3.5.3 Fibra de carbono hechas a base de resina.

Las resinas son un grupo importante de materiales, de bajo costo para la producción de fibras de carbono, las tres fuentes de resina más importantes son.

1. Asfalto.
2. Alquitrán de carbón.
3. Cloruro de polivinilo (PVC).

Estas resinas son termoplásticas por naturaleza, y difíciles de carbonizar sin un tratamiento estabilizador, ya que se pueden fundir durante la pirólisis. Un diagrama de bloques de la fabricación de fibras de carbono a base de resina se muestra en la figura 3.17

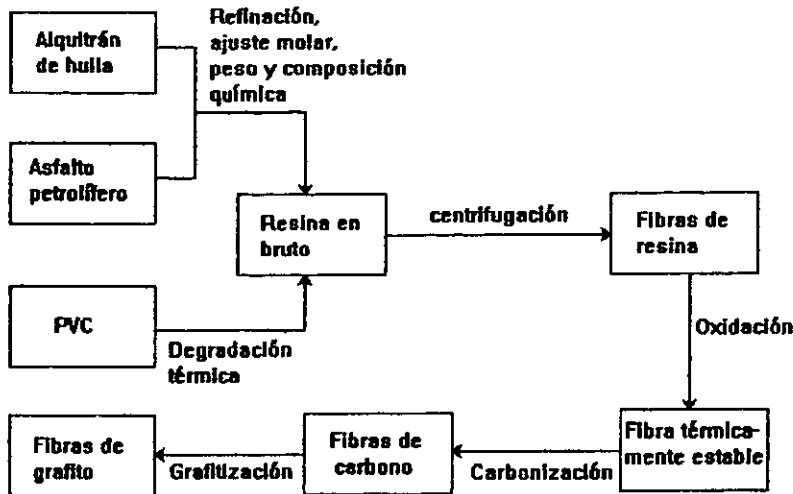


FIGURA 3.17 Fabricación de fibras de carbono producidas a base de resina.

Como en la fabricación de todas las fibras de carbono en éste proceso se siguen los mismos pasos: (1) extrusión o fusión del material para su obtención en forma de fibra, (2) estabilización entre 200 y 250°C, (3) carbonización y finalmente, (4) grafitización.

La formación de fibras y su conversión a estado no fusible son los pasos más importantes del proceso. Las propiedades del material dependen de la composición química y la distribución del peso molecular de la resina. Por ejemplo, las resinas de asfalto y alquitrán requieren una preparación previa, mientras que la resina de PVC no la necesita, ya que tiene una degradación térmica cuidadosamente controlada. El peso molecular de la resina controla la viscosidad y el punto de fusión, tal es el caso del control de la temperatura y la velocidad de fibrización, mientras que la composición de la resina depende de sí misma, porque ésta es tremendamente variable, ya que la composición de la resina puede ser una mezcla de cientos de diferentes especies, que varía según la fuente de crudo y las condiciones y proceso de refinación. Ciertamente éste es uno de los principales problemas que existen en la fabricación de fibra de carbono con base en resinas. Generalmente las resinas son formadas de diferentes componentes orgánicos conteniendo grupos separados de sistemas de anillos de benceno condensado en cadenas de álcalis. El asfalto y el alquitrán presentan grandes acumulaciones de azufre. En la resina PVC, también la mezcla de componentes orgánicos es impresionante, componentes aromáticos poli - nucleares, éstos tienen de tres a cuatro anillos por molécula. Una fórmula sugerida es $C_{62}H_{52}$ la que se obtiene por degradación térmica de PVC a 400°C bajo nitrógeno durante 30 minutos, teniendo un rendimiento promedio del 20%. El punto de fusión es entre 150 y 200°C y el peso molecular de entre 700 y 800.

3.5.4 Fibrización y reología de la resina mesofásica.

Si bien la fibrización fundida es la más popular comercialmente hablando, existe el método de fibrización centrífuga o fibrización a chorro, la resina mesofásica como termoplástica que es, tiene una estructura como la del cristal líquido, nemática es decir mesomórfica entre cristalina y amorfa, las moléculas alargadas forman vástagos rígidos. Las dos fases de la resina precursora se agitan, como operación previa a la fibrización para tener una mezcla homogénea durante la formación de filamentos por centrifugación, a una temperatura donde la viscosidad es de 1-20 (Poisés). Las fibras pueden ser centrifugadas a velocidades de entre 3 y 100 m/min, con diámetros de 10 a 20 μ m teniendo un peso molecular similar al de la composición de la resina.

3.5.5 Estructura y propiedades de las fibras de carbono.

La tabla 3.9 presenta las propiedades de tres diferentes tipos de fibras de carbono hechas a base de poliacrilonitrilo, mientras que la tabla 3.10 muestra las propiedades de diferentes fibras de carbono de precursor de resina mesofásica. Diferencia notable muestra la fibra de resina mesofásica en densidad así como en el módulo de tensión los que resultan superiores.

Tabla 3.9 Propiedades de la fibra de carbono de poliacrilonitrilo

| Característica | Alta resistencia (a) | Super alta resistencia (b) | Alto módulo (c) |
|--|----------------------|----------------------------|-----------------|
| Diámetro del filamento (μ m) | 5.5-8.0 | 5.4-7.0 | 8.4 |
| Densidad (g cm^{-3}) | 1.75-1.80 | 1.78- 1.81 | 1.96 |
| Contenido de carbón (%) | 92-95 | 99-99+ | 99+ |
| Resistencia a la tensión (MPa) | 3100-4500 | 2400-2550 | 1865 |
| Módulo tensil (GPa) | 225-260 | 360-395 | 520 |
| Deformación a la fractura (%) | 1.3-1.8 | 0.6-0.7 | 0.38 |
| Resistividad eléctrica ($\mu\Omega$ m) | 15-18 | 9-10 | 6.5 |
| Conductividad térmica ($\text{W}(\text{mK})^{-1}$) | 8.1-9.3 | 64-70 | 120 |

a) Thorne! T-300, T-500, T600, T-700 (Union Carbide Corporation.) Celion 3000,6000,1200 (Celanese Corporation); AS2, AS4, AS6, IM6 (Hercules Corporation).

b) Thorne! T-50, Celion G-50, HMS.

c) Celion GY-70.

El tratamiento a alta temperatura o grafitización que se hace a 3000°C incrementa el grado de ordenación y el módulo elástico de las fibras de carbono, además de reducir en número de defectos superficiales en la fibra, los principales defectos de las fibras son producidos por inclusiones inorgánicas, inclusiones orgánicas, huecos irregulares por rápida coagulación y huecos cilíndricos precipitados por gases disueltos.

Tabla 3.10 Propiedades de la fibra de carbono de resina mesofásica.

| -Característica | Thomei P555 | Thomei P755 | Thomei P200 |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Diámetro del filamento (μm) | 10 | 10 | 10 |
| Densidad (g cm^{-3}) | 2.02 | 2.06 | 2.15 |
| Contenido de carbón (%) | 99 | 99 | 99+ |
| Resistencia a la tensión (MPa) | 1895 | 2070 | 2240 |
| Módulo tensil (GPa) | 380 | 517 | 690 |
| Deformación a la fractura (%) | 0.5 | 0.4 | 0.3 |
| Resistividad eléctrica ($\mu \Omega \text{ m}$) | 7.5 | 4.6 | 2.5 |
| Conductividad térmica ($\text{W}(\text{mK})^{-1}$) | 110 | 185 | 515 |

Estos defectos son transformados durante el tratamiento a alta temperatura en diversas imperfecciones, que se producen por las contracciones térmicas anisotrópicas de la estructura durante el enfriamiento a menos de 1500°C ésta fisuras generalmente se alinean a lo largo del eje de la fibra. La presencia de baja resistencia a la tensión provoca fácil ruptura en los sitios de nucleación, el módulo elástico de la fibra no se ve afectado porque la deformación elástica es muy pequeña. Los defectos superficiales también pueden limitar la resistencia a la tensión de las fibras carbonizadas. Los tratamientos de oxidación tienden a eliminar los defectos superficiales y así incrementa los niveles de resistencia de la fibra de carbón.

3.6 Fibras de óxidos cerámicos.

Las fibras de óxidos cerámicos continuas y discontinuas, existen comercialmente desde 1970, el proceso y control microestructural son muy importantes para obtener las propiedades deseadas a continuación describiremos algunas de éstas características.

3.6.1 Fibras de tipo alúmina.

Como alúmina es alotrópica, puede tener γ , δ , η y α formas. La alúmina α es de forma termodinámicamente estable, pero en la práctica, es muy difícil obtener el tiempo preciso y las condiciones de temperatura para cambiar de forma γ a α , y en medio de otros problemas, como el de la porosidad interna atrapada por la migración de la frontera de grano durante el proceso a alta temperatura, que es difícil de eliminar completamente. Entre las características deseables en cualquier fibra cerámica para aplicaciones estructurales están:

Alta densidad teórica, (baja porosidad).

Tamaño de grano pequeño, para aplicaciones a baja temperatura.

Tamaño de grano grande, para aplicaciones alta temperatura.

Alta pureza.

El proceso a baja temperatura del sinterizado, proporciona tamaño de grano pequeño pero al mismo tiempo un inaceptable nivel de porosidad residual. A alta temperatura la porosidad puede ser eliminada, pero se da un excesivo crecimiento del tamaño de grano. Este problema puede evadirse, mediante la introducción de una segunda fase que restringe la movilidad de la frontera de grano, mientras que la porosidad es eliminada por la alta temperatura. En principio es posible escoger el tipo de material a usarse en la segunda fase, éstos inhibidores de crecimiento de grano son óxidos de silicio, fósforo, boro o circonio, sin embargo reducen el desempeño de la temperatura. Como ejemplos están la alúmina α + ZrO_2 , la alúmina δ + 20% de SiO_2 , y la alúmina α + 0.4% de Fe_2O_3 y 0.25% SiO_2 para alta resistencia a la fractura.

Muchas compañías, tienen la capacidad de producir fibras de alúmina policristalina de diferentes tipos. Du pont produce desde los 80s, dos tipos de filamentos de alúmina α , una fibra policristalina llamada FP, y otra con entre 15 y 20% de ZrO_2 llamada PRD-166. Sumitomo Chemical Co. produce una fibra con una composición de 70-100% de Al_2O_3 y 30-0% SiO_2 . ICI Co. hace un tejido corto de alúmina δ al 98% de nombre comercial Saffil. Un monocristal de óxido de aluminio continuo o de fibras de zafiro puede ser producido por estiramiento de alúmina fundida. Las fibras obtenidas por éste método, son llamadas saphikon, tienen una estructura hexagonal, con el eje "c" paralelo al eje de la fibra y por lo tanto el plano basal perpendicular al eje de la fibra. El diámetro puede ser desde 75 a 250 μm .

3.6.2 Fabricación de fibra de alúmina α .

La fibra FP y la de alúmina + circonia conocida como PRD-166, se elaboran por fibrización de una solución viscosa. La producción de fibra FP, se hace como sigue.

1. Se hace una pasta acuosa, mezcla de partículas de alúmina seleccionada y algunos aditivos, para que rinda la filamentación, la solución acuosa está formada por apropiados precursores solubles tales como el oxiclورو de aluminio [$Al_2(OH)_5Cl$] y puede ser usada para producir una solución de alto contenido de óxido equivalente en el precursor de fibras de alúmina. La viscosidad se controla obviamente con la cantidad de agua en la mezcla.
2. La mezcla es centrifugada y secada al mismo tiempo de la formación de las fibras.
3. El producto centrifugado y seco es sometido a tratamiento térmico en dos pasos, el primero a baja temperatura controla la contracción, mientras que el segundo a más alta temperatura incrementa la densidad. Un delgado recubrimiento de silice, es aplicado a la superficie, las fibras con este recubrimiento poseen hasta un 50% más resistencia a la tensión que las que no lo tienen.

3.7 Fibras de cerámicos no óxidos

Las fibras de cerámicos no óxidos se han desarrollado durante el último cuarto del siglo XX, en particular en Japón, éste proceso involucra pirólisis controlada de un precursor carbosilano para obtener una fibra flexible, y se considera el proceso precursor de la fabricación de fibras cerámicas con corazón polimérico.

3.7.1 Fibras de carburo de silicio.

Los métodos de fabricación se pueden clasificar como convencionales y no convencionales, en la primera, podemos incluir la deposición de vapor químico, mientras que en la segunda la de pirólisis controlada en un precursor polimérico. Estos son los dos métodos más importantes para la producción de fibra de carburo de silicio con la finalidad de usarse como refuerzos.

3.7.2 Fabricación de fibras de carburo de silicio por deposición química de la fase vapor.

Estas fibras se hacen por deposición química de la fase vapor sobre un sustrato a 1300°C de temperatura. El sustrato puede ser tungsteno o carbono. Los gases reactivos, son una mezcla de hidrógeno y alquil - silano. Típicamente la mezcla consta de un 70% de hidrógeno y un 30% de silano ésta se introduce al reactor por la parte superior, lo mismo que el sustrato de tungsteno de ~13µm de diámetro, que entra en el reactor, en la figura 3.18 se muestra un esquema del proceso usado por la BP (British Petroleum) para la fabricación de su fibra (BP sigma), sellos de mercurio son usados en ambos extremos como electrodos de contacto, para el filamento.

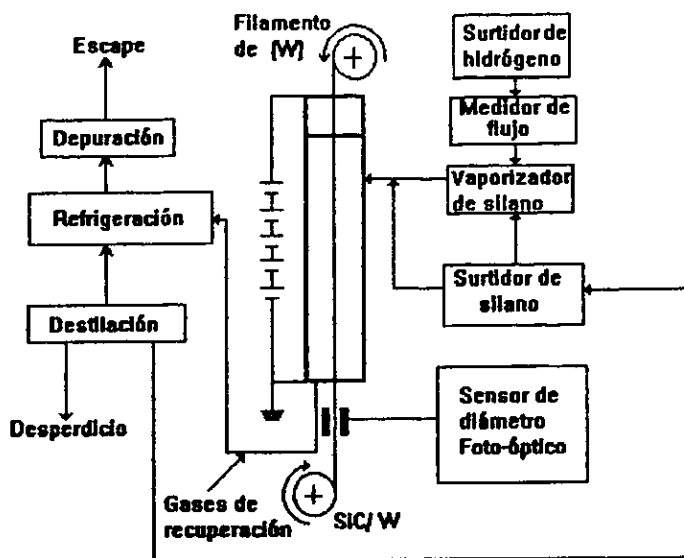
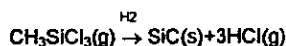


FIGURA 3.18 Esquema de fabricación de la fibra de carburo de silicio de British Petroleum.

El sustrato es calentado por una combinación de corriente directa (250mA) a muy alta frecuencia (VHF-60MHz) para obtener la temperatura requerida. Así se recibe un monofilamento de 100 μm , aunque en realidad se hacen aproximadamente 20 por cada reactor. El filamento es enrollado en la base del reactor. Los residuos de los gases (95% de la mezcla original + HCl) son transportados a un condensador para recuperar los silanos no utilizados, esta operación es de suma importancia para reducir el costo efectivo del proceso. Efectivamente resulta un proceso muy caro el metilclorosilano es un material crudo ideal, ya que contiene un átomo de carbono y uno de silicio y se puede esperar estequiométricamente del SiC al ser depositado la siguiente reacción.



Se requiere una óptima acumulación de hidrógeno, si el hidrógeno no es suficiente, el clorosilano no se reduce a (Si) y habrá carbonos libres en la mezcla, y si el hidrógeno está presente en exceso el (Si) saldrá como residuo. El filamento final tiene un diámetro de entre 100 y 150 μm consiste de una vaina de SiC- β con núcleo de tungsteno. En la tabla 3.11 se proporcionan las propiedades de la fibra de carburo de silicio fabricada con este método.

TABLA 3:11 Propiedades físicas de la fibra de SiC- β elaborada por deposición química de vapor..

| | Diámetro (μ m) | Densidad (g cm ⁻³) | Resistencia a la tensión (MPa) | Módulo de Young (GPa) |
|--------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| SiC- β | 140 | 3.3 | 3500 | 430 |

3.7.3 Fibras no óxidas vía polímeros.

Las fibras de carburo de silicio descritas con anterioridad son poco flexibles y muy quebradizas. Trabajando en rutas alternativas a mediados de los años 70s se desarrolló el proceso de pirólisis controlada sobre un precursor polimérico. Este método utiliza un polímero hecho a base de silicio para producir una familia de fibras cerámicas, que tienen buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad térmica y resistencia a la oxidación.

Las operaciones unitarias para la producción de éstas fibras son las siguientes.

1. Caracterización del polímero (rendimiento, peso molecular, pureza etc.)
2. Fusión y filamentación del polímero en fibra precursora.
3. Curado de la fibra precursora, para crear un eslabonamiento cruzado de la cadena molecular y de ésta manera hacerlo incombustible durante la pirólisis subsecuente.
4. Pirólisis de la fibra precursora bajo condiciones controladas, para la obtención de la fibra cerámica.

El policarbosilano es un polímero de alto peso molecular que contiene (Si) y (C) se sintetiza, y se utiliza como material de arranque. Se encuentra comercialmente como dimetilclorosilano. El polidimetilsilano sólido es obtenido por dechlorinación de dimetilclorosilano mediante reacción con sodio. El policarbosilano se obtiene por descomposición térmica y polimerización de polidimetilsilano, éste carga en un autoclave, a muy alta presión a una temperatura de 470°C en atmósfera de argón durante 8-14 h, se continua con un tratamiento que es una destilación al vacío a temperatura superiores a 280°C. El promedio del peso molecular del polímero resultante es de alrededor de 1500. El material fundido es centrifugado a través de 500 agujeros (toberas) a 350°C en un ambiente de nitrógeno y así se obtiene la fibra precursora pre-cerámica continua, que es verdaderamente frágil. Tiene una resistencia a la tensión de ~10Mpa, la conversión a SiC inorgánico, se realiza con aire caliente a 1000°C bajo N₂, seguido de otro calentamiento con estirado a 1300°C y con el mismo gas. Durante la pirólisis, el primer estado de conversión ocurre a los 550°C, en éste momento se forman los eslabonamientos cruzados de la cadena polimérica, arriba de ésta temperatura las cadenas más exteriores conteniendo hidrógeno y grupos metilo se descomponen, la conversión a SiC inorgánico se completa por arriba de los 850°C.

3.8 Fibras "Nicalon".

La fibra multifilamento Nicalon (10-20 μ m de diámetro) producida de manera comercial contiene SiC, carbono libre y SiO₂. Las propiedades de las fibras Nicalon empiezan a degradarse a los 600°C, por que es termodinámicamente inestable en composición y microestructura. Las fibras Nicalon de grado cerámico, son designadas como serie NL de bajo contenido de oxígeno, se fabrican con un proceso muy similar al anteriormente descrito. Las fibras Nicalon de variedades comerciales presentan una naturaleza amorfa, mientras que existen otras no comerciales producidas en laboratorio que muestran una estructura microcristalina, el tamaño de grano es de 1.7nm y su densidad de 2.6g cm⁻³, la cual es baja en comparación con la de la fibra de SiC puro.

Las propiedades de la fibra Nicalon sintetizadas se presentan en la tabla 3.12, en una rápida comparación de la fibra Nicalon con las fibras de SiC fabricadas por deposición de vapor químico. Es notoria la superioridad de la última esto es por que ésta es 100% SiC y aquella es una mezcla de SiC, SiO₂ y C.

Tabla 3.12 Propiedades de la fibra Nicalon de 3 diferentes variedades.

| | Grado cerámico | Grado HVR | Grado LVR |
|---|-----------------|------------------|-----------|
| Densidad (g cm ⁻³) | 2.55 | 2.32 | 2.45-2.55 |
| Resistencia a la tensión (MPa) | 2960 | 2930 | 2960 |
| Módulo de Young (GPa) | 196 | 186 | 192 |
| Deformación a falla | 1.5 | 1.6 | 1.5 |
| Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹) | 4 | 2 | 3 |
| Volumen de resistividad (Ω cm) | 10 ³ | >10 ⁶ | 0.5-5.0 |

-HVR Fibra de bajo coeficiente dieléctrico. Alto volumen de resistividad.

LVR Fibra de alta conductividad. Bajo volumen de resistividad.

3.9 Monocristales (fibras cortas).

Los monocristales, son fibras cortas con elevada resistencia que es muy próxima a la resistencia teórica del material de que están hechas. Esta resistencia puede ser producto de la ausencia de imperfecciones cristalinas, tales como las dislocaciones. Típicamente los monocristales tienen un diámetro de algunos μ m y un largo de algunos mm, la relación diámetro / largo puede variar entre 50 y 10 000, éstas no tienen dimensiones ni propiedades uniformes, y está quizá sea su principal desventaja, el abanico de propiedades es extremadamente grande, el manejo y alineamiento de monocristales en una matriz para la manufactura de un material compuesto es otro problema.

Las fibras cortas son normalmente obtenidas por crecimiento a partir de fase de vapor. A principios de los 70s. se desarrolló un nuevo proceso a partir de cascanilla de arroz para la producción de partículas y monocristales de SiC, de finísimo tamaño. La cascanilla de arroz es el desperdicio o

subproducto de la molienda de arroz. Por cada 100kg de la molienda de arroz se obtienen 20kg de cascarilla. Esta contiene celulosa, sílice y otros materiales orgánicos e inorgánicos, las impurezas del sílice se disuelven y éste es transportado a la planta como ácido monosilícico. Es depositado en una estructura celulósica por evaporación líquida. Esta operación extrae el máximo de sílice de la cascarilla, la íntima mezcla de sílice y celulosa proporciona la cantidad casi ideal de sílice y carbón, para la producción de carburo de silicio. La cascarilla de arroz cruda es calentada en ausencia de oxígeno a 700 °C para expulsar los componentes volátiles, esta operación se llama cocinado, la cascarilla de arroz cocinada contiene casi la misma cantidad de SiO₂ y C al ser calentado en atmósfera inerte o reducida por gas de nitrógeno (N₂) o amoníaco (NH₃) a una temperatura de entre 1500 y 1600°C por lo menos durante 1 hora. El carburo de silicio se forma por la siguiente reacción.



Cuando la reacción ha concluido, el material es calentado a 800°C para eliminar cualquier residuo de carbono. Generalmente las fibras cortas y las partículas se producen al mismo tiempo con algún exceso de carbono. Un proceso húmedo se usa para separar la viruta de las partículas en la figura 3.19 se representa éste proceso a través un diagrama de bloques.

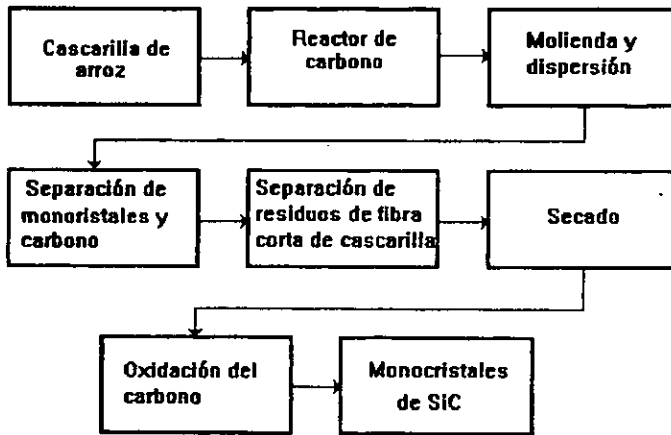


FIGURA 3.19 Diagrama de flujo de la obtención de monocristales de SiC a partir de cascarilla de arroz.

Además de las fibras cortas de carburo de silicio, existen otros tipos de monocristales cerámicos como por ejemplo las de nitruro de silicio, carburo de boro y nitruro de boro.

El carburo de silicio en forma de partículas es barato y fácil de adquirir y de manera abundante para usos abrasivos refractarios y químicos, el proceso se lleva a cabo por calcinación de sílice

pulverizado y carbón en forma de coque, los que se hacen reaccionar a 2400°C en horno eléctrico. El SiC se obtiene con tamaño de grano muy grande por lo que se requiere un proceso de pulverización para llevarlo al tamaño deseado.

3.10 Vidrios metálicos.

Los metales de condición amorfa, llamados metales amorfos o vidrios metálicos, pueden obtenerse por solidificación rápida de apropiadas aleaciones metálicas. La velocidad de enfriamiento es de $10^3 - 10^6 \text{ K s}^{-1}$. En contraste los vidrios óxidos, requieren un enfriamiento de varias decenas de grados por segundo. Los vidrios metálicos son producidos por algunas variantes de hilado de vidrio fundido. El proceso se hace de una delgada capa de la aleación fundida, en contacto con un medio de excelente conductividad térmica generalmente cobre. Listones continuos de 25-100 μm de espesor y de 1-15mm de ancho pueden ser hechos a velocidades de 5 a 20m/s.

Si bien los vidrios metálicos son similares a los vidrios óxidos, y aunque los dos son amorfos, existen importantes diferencias entre ambos. Los vidrios metálicos consisten primeramente de materiales metálicos, éstos son opacos y tienen principalmente uniones metálicas. Sus propiedades mecánicas son muy cercanas o son superiores a las de los metales convencionales, más aun las composiciones aleadas son binarias, ternarias o de sistemas aleados más complejos. Típicamente los vidrios metálicos tienen densidades de alrededor del 2% menores, y un esfuerzo cortante y módulo de Young 20-30% más bajo que sus contrapartes cristalinas. Sus valores de tenacidad de fractura son como del doble de magnitud que los de los vidrios óxidos. Algunos vidrios metálicos, su composición, así como algunas de sus propiedades se presentan en la tabla 3.12 a continuación.

TABLA 3.12 Propiedades y aleaciones de vidrios metálicos.-

| Aleación | Dureza Vickers (Kg/mm^2) | Resistencia última (MPa) | Densidad (g cm^{-3}) |
|---|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Vidrios metálicos | | | |
| $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_5\text{Si}_{16.5}$ | 500 | 1600 | 10.30 |
| $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ | 580 | 1800 | 7.33 |
| $\text{Ti}_{60}\text{Be}_{35}\text{Si}_5$ | 805 | 2530 | 3.90 |
| $\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{B}_1$ | 835 | 2500 | 7.30 |
| $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ | 1100 | 3700 | 7.40 |
| $\text{Co}_{80}\text{W}_{30}\text{B}_{10}$ | 1600 | 3600 | — |
| $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ | — | 4900 | — |

3.11 Fibras metálicas.

Cuando los metales son conformados como fibras, pueden mostrar niveles de alta resistencia, por ejemplo el berilio, acero, molibdeno y tungsteno tienen buena combinación de módulo de Young, resistencia y alto punto de fusión. Una gran ventaja de las fibras metálicas es que tienen valores de resistencia más consistentes que cualquier fibra cerámica. Los metales tienen una densidad muy grande, la única excepción es el berilio, el cual tiene un alto módulo de Young de 300 GPa y una densidad muy baja de 1.8 g/cm³, resulta tóxico y muy caro, su resistencia es relativamente baja (1300MPa). El tungsteno por ejemplo tiene un alto punto de fusión (3400 °C), alto módulo (360GPa) y una densidad muy alta (19.3g cm⁻³), junto con la desventaja del peso, el tungsteno se oxida muy fácilmente y el óxido de tungsteno es extremadamente volátil a alta temperatura.

Las varillas de acero son usadas como refuerzos de estructuras de concreto desde hace mucho tiempo. Por otro lado se producen fibras de acero muy finas (0.1 mm de diámetro) con alto contenido de carbono (0.9%C) que tienen muy alta resistencia (~5Gpa). Sin embargo la producción de fibras metálicas muy finas es muy cara.

Convencionalmente los métodos de manufactura de fibras son los adecuados para la producción de fibras de Ti, W, Ta, Mo, aceros etc, con diámetros de 100µm. El costo se incrementa, tremendamente para la producción de fibras de diámetros más pequeños. Fibras de diámetros de 10µm o menos, pueden obtenerse mediante el llamado proceso Taylor, el cual utiliza una vaina o cápsula de vidrio como material de sacrificio, dentro de la cual fluye el metal fundido, que funde o rompe el delgado filamento de vidrio que le sirve de molde. En la tabla 3.13 se exponen algunas de las propiedades mecánicas de los fibras metálicas más comunes.

Tabla 3.13 Propiedades físicas de fibras metálicas más comerciales

| Material | Diámetro (µm) | Densidad (g cm ⁻³) | Resistencia a la tensión (MPa) | Módulo de Young (GPa) | Coefficiente de expansión Térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹) | Punto de fusión (°C) |
|------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|---|----------------------|
| Acero | 100 | 7.8 | 4250 | 210 | 11.8 | 1300 |
| Acero Inox | 50-250 | 8.0 | 700-1000 | 198 | 11.7 | 1450 |
| Berilio | 200 | 1.85 | 1260 | 300 | 11.6 | 1280 |
| Tungsteno | < 25 | 19.3 | 3850 | 360 | 4.5 | 3400 |
| Molibdeno | < 25 | 10.2 | 2450 | 310 | 6.0 | 2600 |

Las fibras metálicas más utilizadas son las de acero inoxidable, ya que combinan buena resistencia, alto punto de fusión, densidad media entre el berilio y las más pesadas tungsteno y molibdeno y propiedades antioxidantes y anticorrosivas.

Además, tienen la gran ventaja de ser el material metálico más difundido en el mercado y de costo más bajo a excepción de acero, así como la facilidad de obtención en comparación con las otras fibras metálicas.

Sin embargo, los beneficios de cualquier fibra metálica están en función de la aplicación que se de a ésta.

3.12 Sumario.

Las características más importantes de cualquier refuerzo, son su resistencia, módulo de young y el comportamiento que tengan a alta temperatura. Otros puntos importantes que podemos señalar son su estabilidad química y propiedades anticorrosivas, así como la facilidad de obtención y costo del mismo.

Las fibras de carbono tienen una razonable resistencia a la alta temperatura en atmosferas inertes, pero en aire atmosferico ésta empieza a oxidarse a temperaturas por arriba de los 450°C, mientras que las fibras manufacturadas a base de silicio representadas principalmente por SiC y Si₃N₄, se oxidan a temperaturas por arriba de de los 1300°C.

La estabilidad térmica de de las fibras cerámicas deriva de sus precursores poliméricos en los que se pone especial interes principalmente, por que éstos presentan frecuentemente durante su fabricación algunas fases indeseables, por ejemplo, las fibras de SiC derivadas de carbosilano, tales como la fibra Nicalon o Tyrano, involucran una oxidación térmica controlada, que se describio anteriormente, en el proceso el material llega a contener hasta un 10% de oxígeno, durante el proceso la reacción es acompañada por un cambio de morfología y cambio cristalino lo que provoca que las fibras presenten una perdida de su resistencia tensil.

Otro factor importante que se debe de tomar en cuenta es el tipo de tejido utilizado para la conformación de la pieza en cuestión.

Con respecto a las particulas y monocristales lo más importante es además del material de que sean, es controlar la distribución, homogeneidad y densidad de de éstos en la matriz, así como evitar cualquier reacción química adversa con ésta.

CAPÍTULO IV

FABRICACION DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERAMICA.

Antes de describir las técnicas de fabricación de éstos materiales, se deben de tomar en consideración los aspectos más importantes en la selección de matrices y refuerzo; entre éstos se encuentran los siguientes:

1. Punto de fusión.
2. Volatilidad.
3. Densidad.
4. Módulo elástico.
5. Coeficiente de expansión térmica.
6. Características de deslizamiento.
7. Resistencia.
8. Tenacidad de fractura.
9. Compatibilidad entre fibras y matrices.
 - (a) Compatibilidad química.
 - (b) Compatibilidad térmica. (debe de ser capaz de resistir exposiciones a alta temperatura).
 - (c) Compatibilidad con el ambiente, ésta tiene que ver con las condiciones de uso bajo evaporación y oxidación.

La mayoría de éstas características tienen un peso importante, en la elección del proceso de fabricación así como en el desempeño final del material compuesto.

Los materiales compuestos de matriz cerámica, pueden ser hechos de cualquiera de dos maneras, proceso convencional de polvos, técnicas usadas para la fabricación de cerámicos policristalinos o a través de técnicas no convencionales, (algunas de éstas técnicas no son si no variantes del proceso de fabricación de cerámicos monolíticos). Lo más importante a realizar en el proceso de fabricación del material compuesto, es que se debe de considerar como parte integral en el diseño de los componentes. Por ejemplo cualquier daño causado al refuerzo, durante el proceso de fabricación, puede afectar las condiciones ideales de trabajo del material. La orientación de los refuerzos, es un factor preponderante en la respuesta mecánica que tenga el material sometido a carga.

4.1 TECNICAS CONVENCIONALES

4.1.1 Compresión y sinterizado.

La compresión en una matriz mezclada con polvos o con fibras, seguido de un sinterizado, es un proceso convencional en la producción de cerámicas, bajo ciertas circunstancias se puede variar la velocidad de fabricación, con métodos tales como extrusión, moldeado soplado, moldeado por inyección. Muchas de éstas técnicas requieren echar mano del campo de los polímeros al incorporar el polvo cerámico en un vehículo orgánico. Evidentemente el "pegamento" orgánico es retirado completamente antes de que se termine el sinterizado, con lo que se obtiene una densidad muy cercana a la densidad teórica del cerámico en cuestión. Generalmente, durante la sinterización, la matriz se contrae considerablemente teniendo como resultado un gran número de grietas en el material compuesto obtenido, junto con el problema de la contracción. Existen otros problemas como son la relación largo/diámetro de los refuerzos inmersos en la matriz, que inhiben la sinterización. Por ejemplo, como resultado de la diferencia de coeficientes de expansión térmica de la matriz vitrocerámica y los refuerzos, durante el enfriamiento se puede desarrollar un esfuerzo hidrostático de tensión, tal efecto sirve para controlar y minimizar el nivel de la energía superficial durante el sinterizado. La densificación en matrices cristalinas es retardada por la presencia de refuerzos en cantidades tan pequeñas como (3% de volumen); en las matrices vítreas el retardo es producido por volúmenes mayores al 15%. Un último aspecto es la formación de "puentes" fenómeno causado por monocristales o fibras, su orientación y tamaño. La percolación crítica en fracciones de volumen se reduce tanto por las dimensiones de los refuerzos así como por el porcentaje e incremento de éstos. Por ejemplo, se ha observado que la densidad de una matriz de carburo de silicio sinterizado con refuerzos de monocristales de alúmina se reduce de forma proporcional al incremento de la cantidad de monocristales.

4.1.2 Compresión a alta temperatura.

Con mucha frecuencia se recurre al proceso de compresión a alta temperatura en la consolidación de materiales compuestos de matriz cerámica. Esto es por que la aplicación simultánea de presión y alta temperatura puede acelerar la densificación y proporcionar un material de grano fino compacto y libre de porosidad. Una variante llamada proceso de pasta infiltrada, es quizá la técnica más importante utilizada en la producción de materiales compuestos de vidrios y vitrocerámicos con fibras continuas como refuerzos. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas.

1. Incorporación de los refuerzos en una matriz no sólida.
2. Consolidación de la matriz por compresión alta temperatura.

La figura 4.1 es un esquema de éste proceso. Además de la incorporación de la fibra está requiere ser incorporada con un tipo de alineamiento.

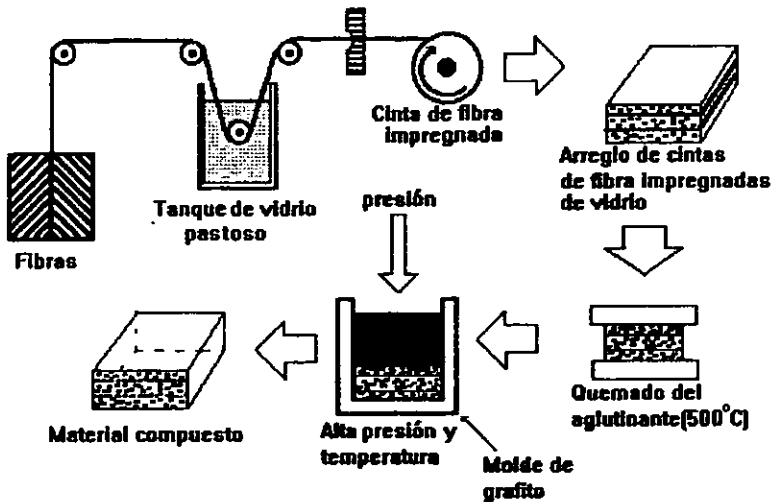


FIGURA 4.1 Esquema de fabricación de un material compuesto de refuerzos de fibra impregnada de vidrio por infiltración en una matriz vitrocerámica.

La fibra debe ser preformada, ésta se impregna en el vidrio fundido haciéndose pasar a través del tanque que contiene vidrio líquido. A ésta operación se llama prelaminao y es una operación muy usada en la fabricación de materiales compuestos de matriz plástica. La pasta consiste de un polvo cerámico en el seno de un líquido, agua o alcohol y un aglutinante orgánico (éste es retirado por incineración antes de la consolidación). Agentes humidificadores pueden ser agregados para facilitar la infiltración de la fibra o preformado, la fibra impregnada es enrollada en un tambor que la seca al mismo tiempo, después de esto la fibra es cortada, acomodada en la matriz para su consolidación a alta presión. El proceso tiene grandes ventajas, una de ellas es el poder acomodar los refuerzos de distintas maneras, unidireccional, cruzado ($0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}$, etc.) ú oblicua cruzada ($+\theta/-\theta/+\theta/-\theta$, etc.).

El proceso de pasta infiltrada, es muy usado en la fabricación de materiales compuestos de matrices de vidrio y cerámica, principalmente quizá por que las temperaturas son más bajas que las usadas para materiales compuestos de matrices cristalinas, como se menciona en el capítulo II los procesos de compresión a alta temperatura tienen serias limitaciones para la creación de piezas muy complejas. Algunos de los puntos importantes a tomar en consideración para la producción de éste tipo de materiales son:

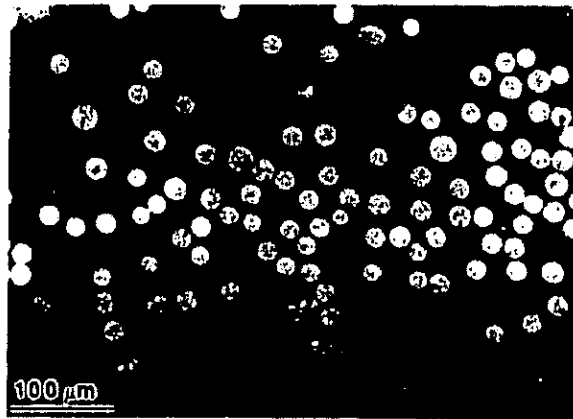
1. Las fibras deben manejarse muy cuidadosamente, durante todas las operaciones para evitar dañar la superficie de la fibra.
2. La cantidad de tensión aplicada determina la capacidad de la pasta para penetrar las fibras, sin embargo un exceso de tensión puede provocar la ruptura de la fibra.
3. Las fibras pueden sufrir daño no sólo por su manipulación, la aplicación de mucha presión puede dañar la fibra. Las partículas refractarias de cerámicos cristalinos pueden dañar las fibras por contracción

3. Las fibras pueden sufrir daño no sólo por su manipulación, la aplicación de mucha presión puede dañar la fibra. Las partículas refractarias de cerámicos cristalinos pueden dañar las fibras por contracción mecánica, también pueden verse afectadas por reacciones con la matriz en procesos a muy alta temperatura.

4. La composición de la pasta es obviamente de gran importancia. Parámetros tales como contenido de polvo, tamaño y distribución de partículas, tipo y acumulación de agente adhesivo, medio de transporte, etc, tienen un impacto significativo en las características del producto final. Esencialmente, las cantidades relativas de matriz y refuerzos pueden ser controladas y se controlan por éstos parámetros. Otros factores tales como velocidad de devanado del filamento y recorrido de éste a través de la pasta, pueden hacer variar el contenido de polvo de la matriz.

5. La matriz por lo general, presenta cierta porosidad que resulta indeseable. Mas aun, si se trata de materiales compuestos estructurales, es muy importante retirar cualquier partícula de material orgánico residual es aconsejable que el tamaño de grano sea similar al diámetro de las fibras.

6. Aunque los parámetros de operación de presión y alta temperatura son importantes, el control preciso de las condiciones de trabajo en un rango de temperatura estrecho para minimizar el tiempo y uso de la presión y no afectar la fibra es factor importante en la consolidación final del material. Daños en el refuerzo o en la interfase matriz / refuerzo, producen efectos determinantes en la fuerza de enlace de las dos fases y por lo tanto en el desempeño final del producto. En la figura 4.2 se muestra una micrografía de la sección transversal de un material compuesto, de fibra de alúmina unidireccional en una matriz vítrea, hecho por pasta infiltrada.



(a)

FIGURA 4.2 Micrografía de un corte transversal de un material compuesto de fibras de alúmina, dispuestas de manera unidireccional en una matriz vítrea, fabricado por el proceso de pasta infiltrada.

Ejemplos de materiales usados como refuerzos en éste proceso son carbono, alúmina, carburo de silicio y fibras metálicas en una variedad de matrices cerámicas, vitrocerámicas y oxidas cerámicas. En la figura 4.3 se presenta una gráfica que muestra los valores de presión, temperatura y tiempo, requeridos para éste proceso.

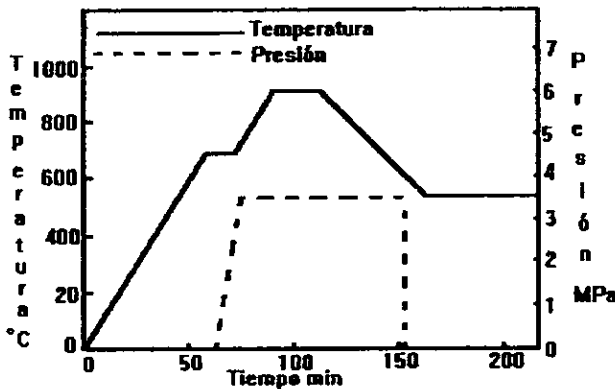


FIGURA 4.3 Presión, temperatura y tiempo durante el proceso

En suma el proceso de pasta infiltrada resulta generalmente en una distribución uniforme de la fibra y con muy baja porosidad y altos valores de resistencia. La gran desventaja que tienen éste proceso es una restricción con respecto al bajo punto de fusión y la baja temperatura de ablandamiento de los materiales de la matriz.

4.1.3 Proceso de reacción de enlace.

La técnica de reacción de enlace es similar a una usada para la fabricación de cerámicas monolíticas y puede ser usada para la producción de materiales compuestos de matriz cerámica. La reacción de enlace tiene grandes ventajas, siendo pequeña o no la contracción que se da durante la densificación. Este proceso se usa principalmente para la fabricación de matrices de carburo de silicio o nitruro de silicio. Entre otras ventajas podemos enumerar las siguientes.

1. Se pueden utilizar, refuerzos ya sean monocristales o fibras de tamaño un poco más grandes.
2. También fibras continuas preformadas de manera multidireccional pueden ser aplicadas.
3. Las temperaturas de reacción de enlace son mucho más bajas que las usadas para el sinterizado, por lo que la degradación de las fibras se puede evitar.

La gran desventaja de éste proceso es la alta porosidad la cual es muy difícil de evadir.

4.1.4 Método combinado de compresión a alta temperatura y reacción de enlace.

Un proceso híbrido que involucra una combinación de compresión a alta temperatura y reacción de enlace, es una técnica desarrollada por la NASA. La figura 4.4, es un diagrama de flujo del proceso. Una tela de silicio se prepara, mediante molienda por frotamiento de una mezcla de polvo de silicio, un aglutinante polimérico y un solvente orgánico, con éstos componentes se hace una pasta de consistencia apropiada.

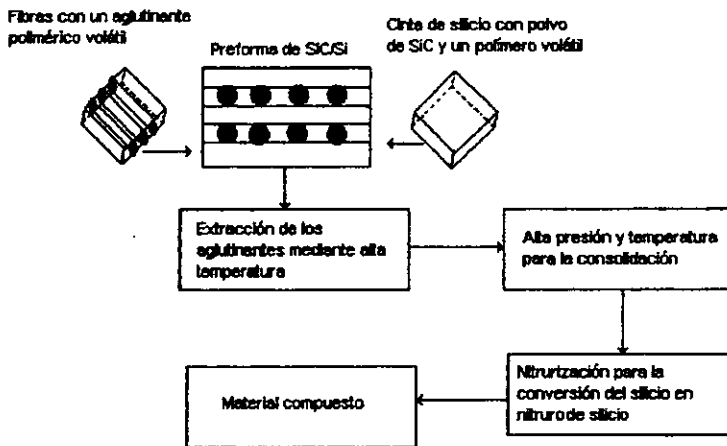


FIGURA 4.4 Una combinación de alta presión, alta temperatura y reacción de enlace para la fabricación de un material compuesto de fibras de Si/C en una matriz de Si_3N_4 .

Esta pasta es entonces introducida en una roladora, para la obtención de la tela de silicio del espesor deseado. Las fibras, hechas de filamentos devanados de carburo de silicio con un aglutinante volátil, son acomodadas en capas con secuencia alternada, se retira el aglutinante y se somete a alta presión y temperatura sobre un troquel de molibdeno y en un ambiente de nitrógeno o al vacío. En éste estado, la matriz de silicio se convierte en nitruro de silicio por transferencia del material compuesto a un horno de nitrurización a temperaturas de entre 1100 y 1400°C. Generalmente este material presenta un 30% de porosidad lo que no es inesperado en una reacción de enlace de nitruro de silicio, además la densidad de la matriz varía en los lugares aledaños a las fibras.

4.1.5 Materiales compuestos reforzados con monocristales y procesados a alta presión y temperatura.

Los materiales compuestos, reforzados con fibras continuas, resultan ser materiales muy anisotrópicos, es decir que no poseen propiedades físicas y mecánicas idénticas en todas sus direcciones.

Si se requiere un material menos anisotrópico se puede recurrir a las fibras pulverizadas o monocristales. Estas se someten a alguna orientación, durante los procesos a alta presión y temperatura, (uniaxial o isostático). Las fibras cortas o monocristales se mezclan con un polvo cerámico en una pasta, se seca y se sujeta a presión y temperatura. La figura 4.5 presenta un diagrama de flujo de la fabricación de un material compuesto de virutas de carburo de silicio en una matriz de nitruro de silicio, el último paso es una operación de compresión a alta temperatura.

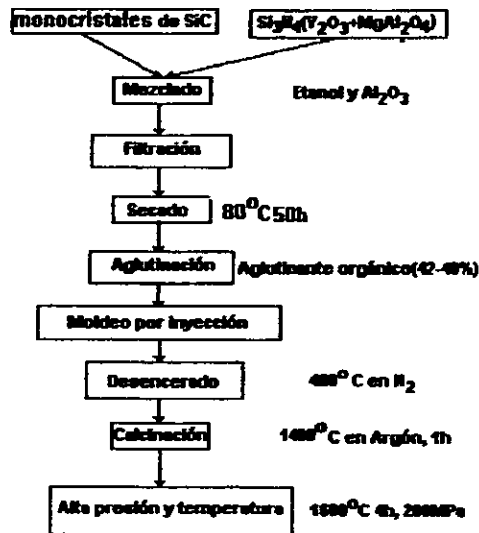


FIGURA 4.5 Diagrama de flujo de la fabricación de un material compuesto de virutas de SiC en una matriz de Si₃N₄.

La aglomeración de monocristales en la mezcla pastosa es el mayor problema, por ello es muy importante controlar la agitación mecánica y el pH de la suspensión (matriz en polvo/monocristales en agua) a lo que ayuda ir agregando monocristales y agua para no llegar a tener un incremento inadecuado de la viscosidad, además los monocristales con relación de tamaño (l/d) menor a 50 provocan grumos o floculación. Tener separadas los monocristales sin permitir conglomerados es de gran importancia, para poder tener una alta densidad en el material compuesto. El uso de dispersantes orgánicos, y técnicas tales como agitación asistida por ultrasonido y defloculación mediante control del pH de la mezcla se emplean comúnmente.

Otro material compuesto, manufacturado con éste proceso de compresión a alta temperatura es el del $\text{SiC}_v / \text{Al}_2\text{O}_3$ procesado a temperaturas de entre 1500 y 1900°C y esfuerzos de entre 20 y 40 MPa . Para dar un ejemplo, en la fabricación del material compuesto de monocristales de carburo de silicio, en una matriz de nitruro de silicio, requiere de un proceso combinado de secado y de presión y alta temperatura el cual se hace en un ambiente de nitrógeno. Además la presión se va aplicando gradualmente hasta obtener la temperatura deseada. En éste proceso se usan distintas temperaturas de 1600°C para matrices de $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ y de 1750° para matrices de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$. La figura 4.6 muestra un diagrama de flujo del proceso. Es notoria la reducción de la relación (l/d) de tamaño de los monocristales desde 100 a 40 μm durante la operación de mezclado.

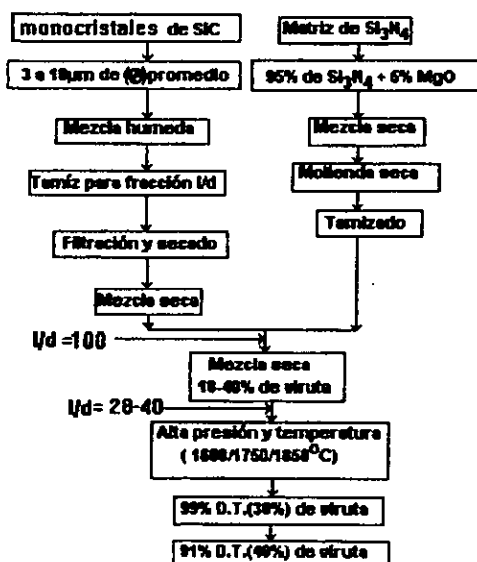


FIGURA 4.6 Diagrama de flujo del proceso de obtención de un material compuesto de monocristales de SiC en una matriz de Si_3N_4 por alta presión y temperatura con un proceso de secado.

4.2 TÉCNICAS NUEVAS.

Todas éstas técnicas nuevas fueron desarrolladas en el último cuarto del siglo XX, técnicas tales como infiltración, oxidación directa, reacción química, "sol-gel", pirólisis polimérica y síntesis de autopropagación a alta temperatura, (algunos de los procesos mencionados ya se han visto en capítulos anteriores). Las características más importantes de éstas nuevas técnicas las veremos a continuación.

4.2.1 Infiltración.

La infiltración de diversos refuerzos puede ser hecha con una matriz de material líquido, sólido o gaseoso.

Infiltración líquida.

Esta técnica es muy similar a la infiltración de plástico y metal líquido. El apropiado control de la fluidez de la matriz líquida, es por supuesto, la clave de ésta técnica, para producir matrices de alta densidad, y por lo tanto con cero porosidad. Además pueden utilizarse, geoméricamente hablando, cualquier tipo de refuerzos, para producir virtualmente un material compuesto libre de defectos. Las temperaturas que aquí se manejan son muy superiores a las que usan en los procesos para metales y materiales orgánicos. Tales temperaturas resultan tan altas que pueden llegar a generar reacciones químicas perniciosas entre los refuerzos y la matriz, incluyendo, si existe, el desigual coeficiente de expansión térmica entre los componentes. La diferencia tan grande que existe entre la temperatura del proceso y la temperatura ambiente y la poca resistencia a la fractura que poseen los cerámicos, nos dan una idea de los problemas técnicos para desarrollar un material compuesto libre de grietas. Las viscosidades de cerámicas fundidas son generalmente muy altas, lo cual provoca que la infiltración de preformas sea algo difícil, la humidificación de los refuerzos en la cerámica fundida es otro punto a considerar, así como evitar el amontonamiento de material, durante la infiltración. Como se dijo, los refuerzos preformados pueden ser fibras, partículas o monocristales. La aplicación de presión capilar desde el exterior y presión de vacío por el interior ayuda a tener piezas libres de porosidad. Asumiendo que las preformas consisten en haces regulares, y regularmente espaciados, por canales paralelos, se puede utilizar la siguiente ecuación, para obtener una infiltración elevada, (h):

$$h = \sqrt{\left(\frac{\gamma t \cos \theta}{2\eta}\right)}$$

donde (r) es el radio del canal cilíndrico, (t) es el tiempo, (γ) es la energía superficial de infiltración, (θ) es el ángulo de contacto, y (η) es la viscosidad. El nivel de penetración es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. La penetración puede ser más fácil si el ángulo de contacto es bajo y la energía superficial y el radio son grandes, sin embargo, si se tiene un radio demasiado grande se pierde la capilaridad y se puede dar paso a partículas muy grandes que tienen efectos negativos en la resistencia del material.

Una versión especial de ésta técnica de infiltración líquida, es comúnmente usada, en la fabricación de material compuesto carbono/carbono y es llamada impregnación de carbono a alta temperatura. Fibras de carbono son impregnadas con hidrocarburos, lo que sirve como fuente de carbono. Una resina fenólica es un buen ejemplo de hidrocarburo usado para obtener una matriz de carbono.

La razón por la que se menciona ésta ruta de fabricación de material compuesto carbono/carbono es por que se trata de otro cerámico no óxido, y además porque el polvo de carbono es insinterizable, por lo cual es necesaria la impregnación de los refuerzos en forma líquida por un

hidrocarburo. Con el tratamiento a alta temperatura la resina fenólica se descompone a una matriz de carbono. Durante la conversión aparecen numerosos poros en el material; para lograr su densificación es necesario someterlo cíclicamente a una serie de impregnaciones de resinas seguidas de tratamientos térmicos, hasta lograr la densificación y carbonización necesaria.

La infiltración es también usada en la creación de otras matrices, intermetálicas por ejemplo, como lo son las fibras de refuerzo de aluminio en matrices intermetálicas tales como (TiAl, Ni₃Al y Fe₃Al). La aleación para la matriz es fundida en un crisol al vacío y las fibras son calentadas separadamente, la matriz para la fusión se calienta hasta 100°C por arriba de la temperatura de fusión, ésta se vierte sobre las fibras y junto con ella se introduce presión de gas de argón para forzar a la mezcla a infiltrarse entre los refuerzos.

4.2.2 Oxidación directa.

Otra técnica parecida es la del proceso de oxidación directa, ésta técnica desarrollada por la corporación Laxide y es llamada Dimox (contracción fonética de directed metal oxidation process, en castellano proceso de oxidación directa de metal). En la figura 4.7 se representa éste proceso esquemáticamente.

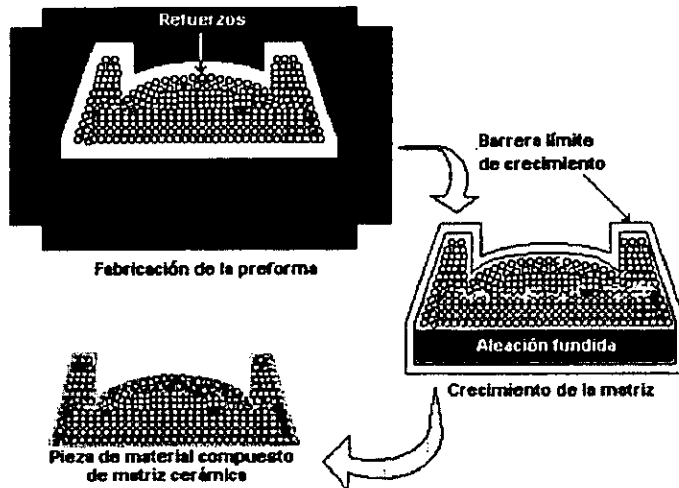


FIGURA 4.7 Proceso de oxidación de metal directa

El primer paso es la fabricación de un molde, el cual servirá como barrera de crecimiento de la matriz en algunos casos éste puede ser de material cerámico crudo hecho con alguno de los procesos descritos en el capítulo II, los refuerzos son instalados en las posiciones y lugares predeterminados,

entonces el metal fundido es sujeto a una oxidación directa al ser introducido por canales de alimentación continua donde se produce la oxidación, por ejemplo, el aluminio fundido se oxidará en óxido de aluminio, si se requiere nitruro de aluminio, la fundición de aluminio se hace reaccionar con nitrógeno y la reacción se puede representar así .



El producto final es una pieza tridimensional, interconectada por una red de material cerámico más alrededor de 5-30% de metal sin reaccionar, las piezas se someten a un calentamiento por arriba del punto de fusión del metal utilizado para retirar lo máximo de residuos de éste.

4.2.3 Técnicas de reacción química.

Las técnicas de reacción química son una extensión de las empleadas, para la producción de cerámicos monolíticos. Aquí expondremos algunas de las técnicas más importantes, de la deposición química desde la fase vapor o la infiltración de vapor químico y los diferentes tipos de la técnica de reacción de enlace.

Cuando se usa la deposición química desde la fase vapor para la impregnación de grandes volúmenes de fibras para matrices recibe el nombre de impregnación de vapor químico. Esta técnica vino a tener importancia desde que la hizo comercial la **Societé Européene de Propulsion (SEP)** en Francia. Los materiales más comúnmente utilizados como matrices cerámicas son SiC, Si₃N₄, y HfC. El método ha sido extensamente empleado por investigadores, para la impregnación de formas fibrosas, ya sean bi o tridimensionales.

En pocas palabras, en éste proceso se trata de depositar un material sólido en forma de gas reactante sobre un substrato caliente. Un proceso típico de deposición o impregnación de vapor químico requiere de un reactor con las siguientes partes:

1. Un sistema alimentador de vapor.
2. Un reactor de deposición química desde la fase vapor, en el cual el substrato es calentado y los reactantes gaseosos alimentados.
3. Un sistema de escape de gases.

La figura 4.8 muestra tal reactor de manera simplificada.

La deposición química desde la fase vapor, se puede aplicar en matrices para materiales compuestos tales como óxidos, vidrios, cerámicos e intermetálicos. Comúnmente el proceso involucra la descomposición isotérmica de los componentes químicos en forma de vapor, para producir la matriz cerámica deseada en y entre los refuerzos preformados.

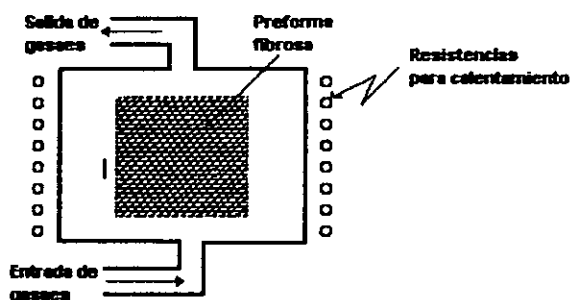
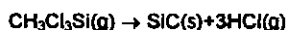


FIGURA 4.8 Reacción isotérmica de impregnación de vapor químico, en un reactor simplificado.

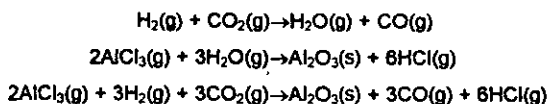
Por ejemplo, el metilclorosilano (CH_3SiCl_3), material básico para la obtención de SiC el cual se descompone entre 1200 y 1400 K:



Los vapores de SiC son depositados como fases sólidas, sobre y entre las fibras en una preforma autoestable para crear la matriz. MoSi_2 puede ser sintetizado por la siguiente reacción en el rango de entre los 700 y 1400°C.



La deposición química desde la fase vapor de carbón en una mezcla gaseosa (metano + nitrógeno + hidrógeno) sobre y entre fibras de carbón, también es usado para la fabricación de materiales compuestos carbono/carbono. Un investigador inglés llamado Colmet ha hecho un material compuesto de alúmina por infiltración de vapor químico, utilizando un precursor de alúmina gaseoso ($\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$) y con temperaturas de deposición relativamente bajas (900-1000°C) y presiones (2-3kPa). En éste proceso, la alúmina se deposita preferentemente en los poros y en las superficies externas. La siguiente serie de reacciones, son propuestas por éste autor.



Las dos últimas reacciones se realizan en la superficie de la fibra.

El proceso de infiltración de vapor químico es muy lento, ya que se trata de la difusión de compuestos reactantes en un sustrato fibroso, seguido de la salida de gases. Este proceso para la producción de matrices cerámicas es un tipo de proceso de deposición química desde la fase vapor, de bajo esfuerzo y baja temperatura. Esto ayuda a evadir los problemas asociados a las altas temperaturas; en el proceso de infiltración que se hace isotérmicamente, los poros de superficie tienden a cerrarse restringiendo el flujo de gas hacia el interior de las preformas. A causa de éste fenómeno el proceso requiere de ciclos múltiples de impregnación, maquinado superficial y reimpregnación para obtener la densidad adecuada. Para revertir en cierta medida algunos de éstos problemas, se ha desarrollado una variante en la que el vapor es introducido usando un flujo de gas forzado, y un gradiente de temperatura con lo que se evita la necesidad de ciclos múltiples (fig 4.9)

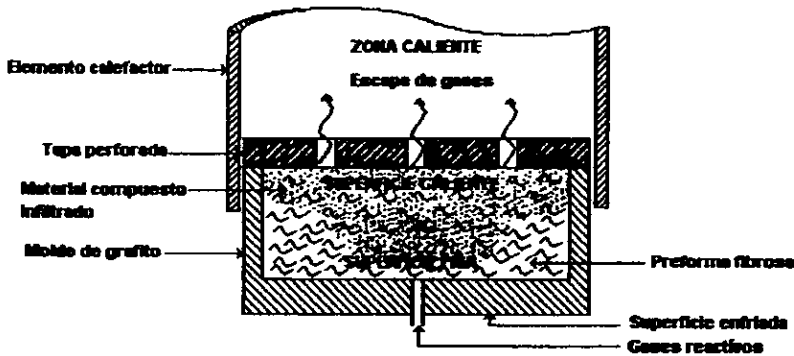


FIGURA 4.9 Proceso de impregnación forzada de vapor químico con gradientes de presión y temperatura.

Bajo éstas condiciones, se obtienen densidades de (70-90%), en matrices de carburo y nitruro de silicio, además el tiempo de producción se reduce de varios días, a solo 24 horas. Con el uso de aglutinantes es posible evitar en gran medida el resto de los problemas. El uso de un depósito de grafito ayuda a simplificar la fabricación de la preforma, con presión moderada con lo que se obtiene un producto final con una densidad de entre 93 y 94%, donde resulta difícil la impregnación más allá de éste punto.

Las ventajas de los materiales compuestos hechos por impregnación de vapor químico son:

- Buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas.
- Grandes y complejas formas pueden ser producidas en redes continuas.
- Considerable flexibilidad entre materiales de matrices y refuerzos (óxidos y no óxidos).

Algunos investigadores han intentado modelar éste proceso de fabricación. Se expondrán ahora los detalles de modelos propuestos. Entre los aspectos más importantes en los que se debe poner atención están:

- Descripción del movimiento de los frentes de reacción.
- Descripción geométrica de la preforma.
- Flujo y difusión a través del medio poroso.
- Análisis de capa límite.
- Tiempo de variación de las propiedades de transporte.
- Patrón de convección en el reactor de impregnación.

Dos investigadores de la Sociedad Americana de Materiales Cerámicos, **Tai y Chou** han modelado la impregnación de vapor químico de una preforma fibrosa, por configuración de los espacios vacíos de las preformas paralelas, canales cilíndricos no traslapados, asumiendo que la deposición se realiza sobre los canales o a través de las paredes porosas. Estos investigadores aseguran que la transferencia de masa se da por difusión, los reactantes entran en los tejidos de la fibra solamente por la superficie por algo que llaman, flujo radial de masa a través de los poros. Claramente tal modelo representa una situación altamente idealizada. Se considera que un material compuesto diseñado y fabricado con éste método atiende más al azar que a un orden establecido, las fibras cortas preformadas y modeladas son formadas en las intersecciones cilíndricas por simetría cúbica, pero esto es válido sólo para fibras cortas. Otro método propuesto es el llamado, modelo de traslape casual, por infiltración de fibras de tejido cilíndrico, en donde las fibras son distribuidas al azar, la infiltración se hace a todo lo largo de la sección transversal perpendicular al eje del tejido, el crecimiento de la matriz se hace por la deposición secuencial de capas, en las que eventualmente se da el traslape.

4.2.4 Consolidación reactiva o fase líquida sinterizada.

La consolidación reactiva o sinterización de fase líquida ya ha sido utilizada con éxito para la manufactura de materiales compuestos. Así se conoce un material compuesto de SiC granulado en una matriz de silicio. Comercialmente, tales materiales compuestos se encuentran disponibles con nombres tales como (**K-T, Refel y NC-435**).

Se usan polímeros como aglutinantes, de las preformas que contienen carbono en forma de carburo de silicio, seguido de una pirólisis del polímero para aumentar el contenido de carbono. El material compuesto llamado **Refel**, desarrollado en el Reino Unido por la **Atomic Energy Authority** es un material con un mínimo de silicio libre, el que está limitado al 10% del volumen. La infiltración se hace bajo presiones reducidas, a temperaturas por arriba de los 1700°C y por varias horas. Investigadores de la **General Electric** en los Estados Unidos, han utilizado una fibra de carbón de bajo módulo y polvo de carbón inestable en las preformas. El silicio fundido reacciona con las fibras de carbón, formando carburo de silicio y conservando la geometría original de la fibra. Una gran ventaja del material compuesto de SiC/Si, es que los constituyentes tienen equilibrio químico y coeficientes de expansión térmica muy cercanos.

En otra versión de éste proceso de fase líquida, hay una que produce una reacción exotérmica entre polvos elementales. Un buen ejemplo es en el campo de los intermetálicos (níquel – aluminio), para la fabricación de éstos materiales. Los pasos a seguir son:

1. Mezcla de níquel y aluminio en proporciones estequiométricas.
2. Compresión isostática en frío hasta 70% de la densidad teórica para obtener la masa cruda.
3. Encapsulación de la masa cruda en un recipiente de acero inoxidable.
4. Someter el material enlatado a la reacción de alta presión y temperatura.

4.2.5 "Sol-Gel" y pirólisis polimérica.

Las técnicas de "sol-gel" y pirólisis polimérica, que son usadas para la fabricación de materiales cerámicos, también pueden ser utilizadas para la incorporación de matrices en los intersticios de las preformas fibrosas, (la técnica de "sol-gel" fue descrita en el capítulo II).

Característicamente la conversión de gel a cerámico se hace a temperaturas más bajas que las de fundición o sinterizado. Algunas de las ventajas es que se pueden hacer materiales de la misma forma que los cerámicos monolíticos, bajas presiones y temperaturas y una gran homogeneidad composicional. Cerámicos covalentes pueden ser producidos por pirólisis de un precursor polimérico a temperaturas menores a 1400°C. Las desventajas más comunes en el proceso de "sol-gel" son la alta contracción superficial que produce una gran densidad de grietas y el bajo nivel de producción comparado con otras técnicas. Las grietas se pueden reparar con impregnaciones múltiples con lo que se aumenta la densidad del material. Como puede verse los polímeros son muy usados en este proceso de impregnación de preformas fibrosas mediante vacío o a través del tanque de impregnación y acomodados en el molde con la forma deseada, y con el tratamiento térmico final obtener la matriz cerámica o vidriosa. Otra ventaja de usar la técnica de "sol-gel" en el proceso de pasta infiltrada, es la consolidación de la matriz a bajas temperaturas. Los precursores poliméricos, que pueden ser usados para la matriz cerámica de un material compuesto deben poseer las siguientes características:

- Alto contenido de carbono.
- Baja contracción.
- Buenas propiedades mecánicas.
- Facilidad de fabricación.

El policarbosilano es el precursor más apropiado para la producción de matrices de carburo de silicio, en vista de lo exitoso que ha resultado en la fabricación de fibras Nicalon. Otro buen precursor es el polisilano ya que posee un contenido de carbono de arriba del 60%, lo que resulta muy útil como inhibidor de la contracción. Repetidas infiltraciones y descomposiciones térmicas se usan en la reacción de enlace en cerámicos, tales como el carburo de silicio y nitruro de silicio con silizantes y policarbosilanos la que da lugar a materiales compuestos reforzados con SiC y Si₃Ni₄. Para fabricar el material compuesto los pasos a seguir son:

1. Las fibras porosas preformadas de SiC o Si₃Ni₄ se preparan con alguna fase aglutinante.
2. Las preformas fibrosas son evacuadas en un autoclave.
3. Las muestras son infiltradas con precursores fundidos, silizantes y policarbosilanos a alta temperatura (780K), y presión de argón o nitrógeno la que se incrementa paulatinamente desde 2 a 40MPa, la elevada temperatura produce la transformación del oligo silano en policarbosilano y simultáneamente se realiza la polimerización, por la alta presión.

4. Las muestras infiltradas son enfriadas y tratadas con solventes.
5. Estas son introducidas en un autoclave, y la matriz polimérica organosilicea es descompuesta térmicamente en una atmósfera inerte, a alta presión en un rango de temperatura de entre 800 y 1300K.
6. Los pasos del 2 al 5 se repiten hasta obtener la densidad adecuada.
7. Para la producción de matrices que posean una estructura cristalina óptima, éstas son recocidas a temperaturas de 1300 a 1800K.

En todos éstos métodos, se usan precursores poliméricos y se debe recurrir a múltiples impregnaciones para obtener la densidad requerida, generalmente la porosidad del material se reduce de 35% hasta menos de 10% después de alrededor de 5 impregnaciones.

Trabajos de la **General Electric Company** en Inglaterra, han desarrollado la fabricación de refuerzos fibrosos continuos de formas complejas. En función de esto se usan precursores líquidos para producir matrices cerámicas, en preformas fibrosas. En principio éstas técnicas se desarrollaron para hacer materiales compuestos de matriz polimérica. Por ejemplo para matrices cerámicas, se producen por filamentos enrollados o impregnación al vacío de preformas tejidas, (éstos procesos se muestran en las figuras 4.10 y 4.11 respectivamente y los resultados han sido exitosos). Por ejemplo, una preforma fibrosa puede ser impregnada al vacío con un precursor polímero líquido y con un apropiado tratamiento térmico convertir la fibra polimérica precursora en una fibra "cerámica". Durante el devanado del filamento el ángulo de éste puede ser controlado para obtener el patrón de diseño, con la forma deseada.

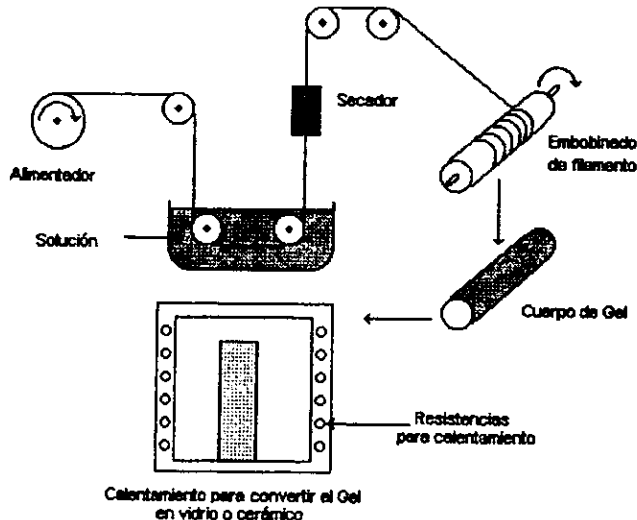


FIGURA 4.10 Filamento de sol-gel tejido para la conformación de un cuerpo tridimensional.

Con éstas dos técnicas, se pueden obtener componentes con la forma deseada, a más bajas temperaturas que las usadas en el proceso de fundición. Entre las ventajas que podemos señalar, están buen control de la composición de la matriz, relativa facilidad para la impregnación de la fibra, y

temperaturas relativamente bajas. Como desventajas las principales serían el bajo rendimiento y altas contracciones en el sinterizado dando como resultado grietas en la matriz y el que se requieran múltiples ciclos de impregnación y densificación.

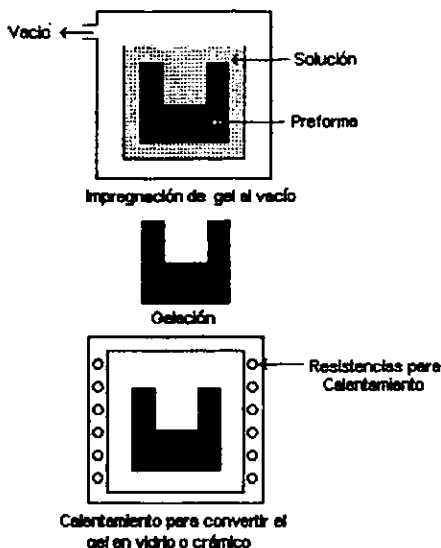


FIGURA 4.11 Impregnación al vacío de una preforma tejida para la fabricación de una matriz.

4.3 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ INTERMETÁLICA

4.3.1 Síntesis de autopropagación a alta temperatura.

Esta técnica fue descrita con anterioridad, la volveremos a mencionar por la importancia que tiene y las variantes que presenta. Con ésta se producen gran cantidad de productos refractarios, aunque tiene la gran desventaja de presentar altísima porosidad, producto de la mezcla original de reactivos y por el gran cambio de volumen que sufren al transformarse éstos en productos. Además, cualquier cantidad de gas producido durante la reacción de alta temperatura propicia más porosidad en el producto final. La aplicación de alta presión durante la combustión, o inmediatamente después de ésta antes de que la pieza se enfríe, ayuda a minimizar la cantidad de poros.

Muchos cerámicos tales como boruros, carburos, siliciuros y nitruros, así como compuestos tales como $\text{SiC}_w + \text{Al}_2\text{O}_3$ son sintetizados con ésta técnica, que proporciona un débil enlace compacto por lo que el proceso es seguido de una trituration, molienda y consolidación, por técnicas como compresión isostática a alta temperatura o compactación dinámica por explosión, con lo que resulta en una densificación relativa del producto. Un buen ejemplo del uso de éste proceso de síntesis de auto propagación a alta temperatura es el desarrollado por la Martin Marietta Corporation (USA), llamado proceso XD™ donde la reacción exotérmica es usada para producir polvos aleados multifacéticos, éstos

son comprimidos, a temperaturas de más de 1450°C hasta lograr una densidad muy alta. Los refuerzos en forma de partículas, virutas y plaquetas son agregados a la aleación, para la conformación del material compuesto. Por ejemplo, partículas de TiB_2 de más o menos $1\mu m$ de diámetro se distribuyen en matrices intermetálicas como son, $TiAl$, $NiAl$ etc. La figura 4.12 muestra el proceso de forma esquemática.

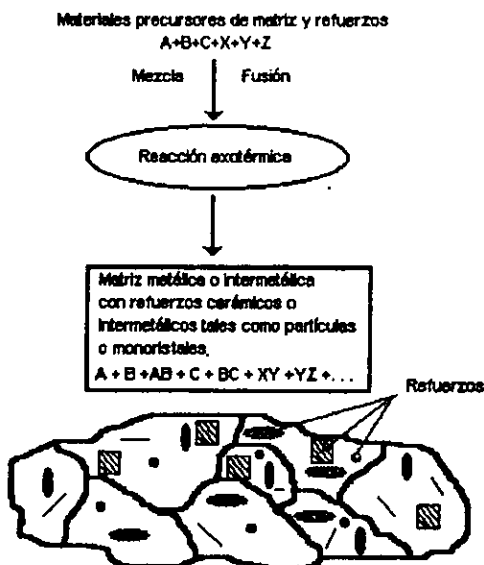


FIGURA 4:12 Esquema del proceso de autopropagación a alta temperatura de Martin Marietta.

4.3.2 Fabricación de materiales compuestos a partir de tela de polvo intermetálica.

Muchas de las técnicas anteriormente mencionadas, tales como sinterizado, presión y temperatura, vapor químico y autopropagación, pueden ser usados para la producción de materiales. Ahora describiremos una innovadora técnica desarrollada por la NASA, llamado método de tela de polvo, (Fig 4.13). Una matriz intermetálica de polvo es mezclada con polvo de teflón y keroseno de alto grado. Esta mezcla, después de evaporar la mayoría de los componentes volátiles, queda con una consistencia pastosa, posteriormente la pasta es rolada en hojas delgadas, evaporando así los últimos residuos de keroseno y las hojas son cortadas al tamaño requerido, por medio de presión y temperatura. Por otro lado, las fibras son filamentos enrollados de un tambor. Estas fibras son recubiertas con un aglutinante orgánico, tal como polimetil metacrilato en una base solvente. El siguiente paso es cortar el tejido fibroso al tamaño de las telas de polvo e instalar alternadas, una tela de polvo y una tela de fibras y someterlas a alta temperatura y vacío.

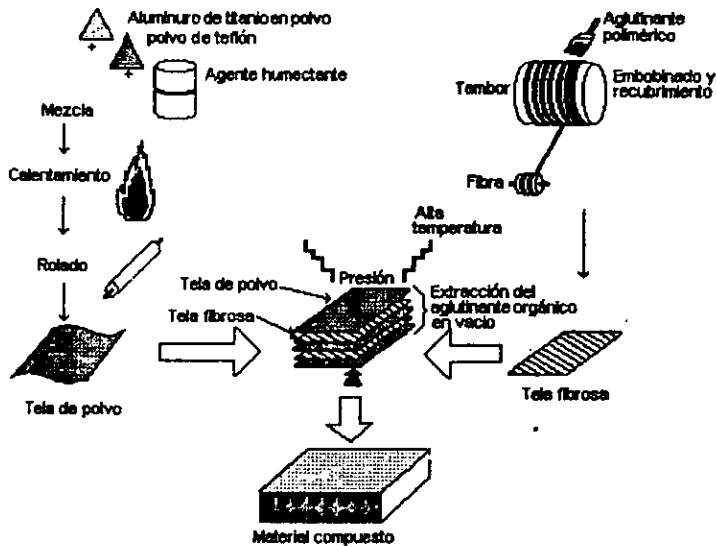


FIGURA 4.13 Esquema de fabricación de un material compuesto de matriz intermetálica por la técnica de tela de polvo

Esta innovadora técnica para la producción de materiales compuestos intermetálicos, utiliza compactación explosiva con partículas de refuerzo, tales como diboruro de titanio o aluminuro de titanio. Es la única técnica conocida en que una combinación de presión y temperatura y por cargas de impacto, logra un enlace interparticular tan fuerte como cualquier estado sólido producido por reacción química. En el caso del TiB_2 , la adición de aluminuro de titanio, absorbe la gran energía causada por la intensa deformación plástica, al mismo tiempo que sirve de soldadura entre las partículas. Cuando se agregan Ti y B de forma elemental en la matriz de polvo, la reacción exotérmica entre éstos elementos sirve como fase aglutinante, generando así la reacción de enlace.

4.4 Sumario.

El costo de los materiales y su facilidad de obtención, así como el proceso de fabricación son fundamentales en el precio final del material o el producto.

Un resumen de los diferentes procesos para la fabricación de materiales compuestos de matriz cerámica, con algunos ejemplos son presentados en la tabla 4.1

TABLA 4.1 Procesos de fabricación de materiales compuestos de matriz cerámica con ejemplos.

| Proceso | Ejemplos |
|---|--|
| Pasta infiltrada (alta presión y temperatura) | SiC/vitrocerámico Carbono/vitrocerámico C/vidrio Al ₂ O ₃ /vidrio Mulita /vidrio |
| Proceso de polvos a alta presión temperatura y fundición | SiC /Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ |
| Reacción gas/líquido metálica | SiC/Al ₂ O ₃ SiC/SiC |
| Sol -gel (infiltración y sinterizado) (alta presión y temperatura) | C/ vidrio Mulita/mulita |
| Infiltración de vapor químico (Infiltración de preforma tejida) | SiC/SiC C/SiC |
| Conversión polimérica (infiltración y pirólisis) | C/C C/SiC |

Todos los procesos de fabricación de materiales compuestos, descritos con anterioridad tienen sus ventajas y desventajas, y dependiendo de las necesidades que se tengan es el tipo de material elegido, una vez identificadas las necesidades y seleccionado el material adecuado se escoge el proceso de fabricación.

Se podría decir que por el tiempo que lleva desarrollándose, y la cantidad de artículos que ahora se encuentran en el mercado los materiales de este tipo más utilizados son los de fibra de carbono, ya que los encontramos, en infinidad de productos, desde armazones para lentes hasta bicicletas. No se puede decir en un momento cual es el mejor ya que apenas tienen algunos años en operación intensiva y además esto depende de las necesidades y el uso para el que se les destine.

CAPÍTULO V

INTERFASE

La mayoría de las propiedades físico-químicas y mecánicas de los materiales aplicados en diferentes campos tecnológicos están controladas o, al menos fuertemente influenciadas por la presencia de interfaces de muy diferente naturaleza y propiedades. Como consecuencia de esto, la investigación en el campo de las interfaces y, en particular, en las interfaces sólido-sólido ha experimentado un espectacular crecimiento, tanto a nivel teórico como experimental.

La región conocida como interfase juega un papel muy importante y, a veces, controla las propiedades de las regiones donde está presente, es un tema de gran importancia para determinar el desempeño final del material compuesto. La importancia de la interfase es producto de 2 principales razones (1) La interfase ocupa grandes áreas y volúmenes en los materiales compuestos y (2) en general los refuerzos y matrices forman un sistema que no se encuentra en equilibrio termodinámico. En éste capítulo se describirá la importancia y las características generales de la interfase en los materiales compuestos, y algunas pruebas para determinar las propiedades mecánicas de ésta.

Podemos definir a la interfase entre dos fases (entre los refuerzos y la matriz) como una superficie o un cuerpo atravesado, por discontinuidades en uno o más parámetros materiales o de propiedades, tales como son: La adherencia, estructura química, densidad, módulo elástico, coeficiente de expansión térmica, resistencia, tenacidad de fractura, etc. Asimismo, la presencia de estas interfaces será determinante en el desarrollo de éstos materiales novedosos con propiedades singulares, así pues la geometría de las interfaces y su comportamiento químico tienen mucha preponderancia.

5.1 Área interfacial en materiales compuestos.

Examinando con un poco de detalle, haremos la idealización de la existencia de un área interfacial extremadamente grande en un material compuesto reforzado con fibras, podemos darnos cuenta con una fracción del volumen de fibras dado que, el área total de interfase, fibra/matriz se incrementa en la misma medida que se reduce el diámetro de la fibra. Teniendo una barra de material compuesto que posee (N) número de fibras alineadas unidireccionalmente de diámetro (d) y con un largo, ancho y altura del material que será (l), (w) y (h), la fracción del volumen de fibras se puede expresar como:

$$V_f = \frac{\text{Volumen de fibras}}{\text{Volumen del material}} = \frac{N(\pi/4)d^2l}{lwh} \dots\dots\dots (5.1)$$

El área de la interfase matriz/ fibra I_A se puede expresar como:

$$I_A = N\pi dl \dots\dots\dots(5.2)$$

De las ecuaciones (5.1) y (5.2), obtenemos

$$I_A = (4lwh)(V_f)(1/d)\dots\dots\dots(5.3)$$

La ecuación (5.3) nos dice que el área interfacial fibra/matriz, para una fracción de volumen de fibras dado varía inversamente proporcional con el diámetro de la fibra. Si consideramos que el volumen del material compuesto fuera 1 m^3 y en función de simplificar la ecuación (5.3) el volumen de la fracción de la fibra lo consideramos como 0.25 m^3 , entonces la ecuación (5.3) se reduce a

$$I_A = \frac{1}{d} (\text{m}^2) \dots\dots\dots(5.4)$$

La figura 5.1 presenta una gráfica del área interfacial como una función de d , donde se indican algunos de los refuerzos existentes.

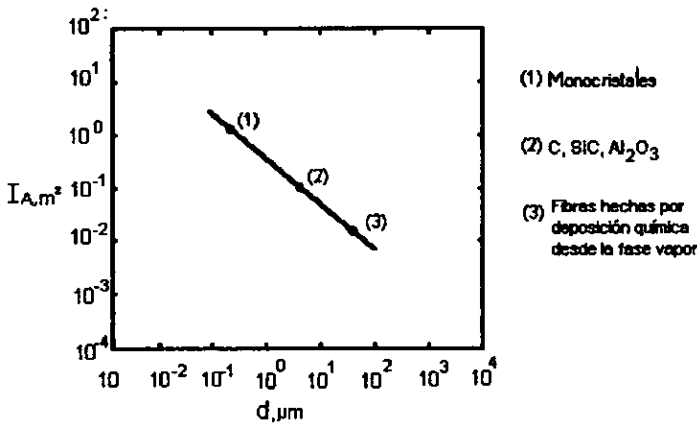


FIGURA 5.1 Area interfacial, I_A (en m^2) para una fracción de volumen de fibra de 0.25 como una función del diámetro de la fibra (en μm). El área interfacial aumenta en función de la reducción del diámetro de la fibra.

Desde los finísimos monocristales hasta las gruesas fibras manufacturadas por deposición química desde la fase vapor tales como SiC, B etc, el área interfacial se reduce en función de $1/d$.

De manera similar podemos calcular el volumen de partículas de refuerzo en un material compuesto, sean (n) partículas cerámicas esféricas, embebidas en la matriz, y si le otorgamos al material un volumen de 1 m^3 , entonces podemos decir que el volumen de partículas puede expresarse como.

$$V_p = \frac{\text{Volumen de partículas}}{\text{Volumen del material}} = \frac{N(\pi/6)d^3}{1}$$

Area de la interfase matriz partículas

$$I_A = N\pi d^2 = \frac{6V_p}{d}$$

Y considerando $V_p=0.25\text{ m}^3$, tendremos

$$I_A = \frac{1.5}{d} (\text{m}^2) \dots\dots\dots (5.5)$$

Las ecuaciones (5.4) y (5.5) muestran una dependencia inversa similar a la del área interfacial en función del diámetro de las fibra o de las partículas.

El tipo de enlace en la interfase o la resistencia de la interfase, son de importancia obvia en los materiales compuestos de matriz cerámica.

5.2 Naturaleza cristalográfica de la interfase.

En términos cristalográficos, una interfase entre dos fases puede ser coherente, semi-coherente o incoherente. Una interfase coherente implica, que exista una correspondencia uno a uno entre los planos de las redes cristalinas, a ambos lados de la interfase, además debe poseer algo de coherencia en los esfuerzos asociados ya que al tener ésta característica proporciona continuidad a la interfase.

Por otro lado una interfase incoherente consiste en un severo desorden atómico, con lo cual no coinciden los planos de las redes cristalinas en las fronteras de un material con otro, con lo se genera una discontinuidad a todo lo largo y ancho de la interfase. Esto elimina la coherencia de los esfuerzos pero la energía asociada a éstos se concentra en los bordes. En las interfases semi-coherentes no se encuentran grandes áreas de coincidencia entre las redes cristalinas de las fases, y las pocas que existen se dan por la introducción de dislocaciones en la interfase.

Cristalográficamente, la mayoría de las interfases que se forman en los materiales compuestos ya sean éstos reforzados con partículas, virutas o fibras son incoherentes, entre las pocas excepciones que existen está el compuesto conformado por una matriz de aluminio de níquel reforzado con

partículas de alúmina, que presenta algunas regiones de coincidencia entre la matriz (NiAl) y los refuerzos (Al_2O_3) los que se acomodan por dislocaciones.

5.3 Sistemas metal/cerámico.

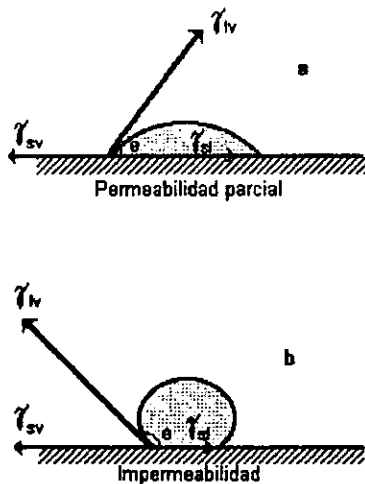
Las interfases metal - cerámico pertenecen al grupo de los denominados límites heterogéneos o heterofásicos, en los cuales dos materiales de diferente composición y estructura cristalina, se encuentran en contacto. Los fenómenos físico - químicos relacionados con este tipo de unión (enlace) que se establecen a través de un límite heterogéneo aun no están completamente entendidos. Por ejemplo es muy difícil comprender la naturaleza de la unión a través de una interfase entre un cerámico iónico unido a un material metálico. En base a los postulados de Pauling que considera que el enlace covalente es un caso intermedio entre el enlace iónico y el metálico, podría explicarse la diferencia entre las interfases metal-óxido iónico y las interfases metal-carburo donde el porcentaje de enlace iónico es menor. Los estudios experimentales de interfases metal / cerámica se basan principalmente en la determinación de las correlaciones entre la estructura y la termoquímica de las interfases con las propiedades de los defectos bidimensionales presentes. La descripción estructural y química de una interfase parte del estudio de la disposición de los átomos en las regiones próximas a esta. La correlación entre estructuras y propiedades (segregación, estabilidad morfológica, adhesión, propiedades mecánicas y eléctricas) son asistidas en la actualidad por sofisticadas técnicas experimentales, y de apoyo como son los de microscopía de transmisión convencional, alta resolución, de electrones Auger y de efecto túnel.

5.4 Permeabilidad.

La permeabilidad puede definirse como la habilidad de un líquido para filtrarse en una superficie sólida. Consideremos una gota de líquido sobre una superficie sólida, y el equilibrio de fuerzas en éste sistema. Son tres fuerzas, de tres energías específicas o tensión superficial (energía por unidad de área): (γ_{sv}), la energía de la interfase sólido/vapor, (γ_{sl}) la energía de la interfase sólido/líquido; y (γ_{lv}) la energía de la interfase líquido/vapor. Cuando ponemos una gota de líquido sobre un sólido, reemplazamos una porción de la interfase sólido/vapor por una interfase de líquido/sólido y otra interfase de líquido/vapor. Termodinámicamente, separado del líquido ocurre solamente si el resultado es un decremento de la energía libre del sistema.

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} < \gamma_{sv}$$

La situación más general de permeabilidad parcial e impermeabilidad, se muestra en las figuras 5.2 (a) y (b).



FIGURAS 5.2 Esquema de permeabilidad parcial, (a), e impermeabilidad, (b).

El equilibrio de fuerzas para ésta figura será.

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv}$$

Donde θ es el ángulo de contacto.

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \right]$$

Para $\theta = 0^\circ$ tenemos permeabilidad perfecta, mientras que para $\theta = 180^\circ$ tendremos impermeabilidad total, no podemos esperar semimpermeabilidad para $0^\circ < \theta < 180^\circ$ el ángulo de contacto no se puede considerar como la única variable ya que las condiciones de permeabilidad cambian por muchos factores como la temperatura, el ambiente o la presencia de gases. La permeabilidad es independiente del enlace o ligadura, entre materiales, aquella puede tener un excelente contacto íntimo entre el líquido y el sólido, y no necesariamente tener un enlace fuerte en la interfase, debido a la debilidad de enlace de baja energía tipo van der Waals, un bajo ángulo de contacto

es bueno pero no suficiente para garantizar un enlace adecuado. Los estudios experimentales realizados por diferentes autores demuestran que la permeabilidad de los cerámicos es en general pobre debido al carácter no metálico de su enlace. En los cerámicos, el movimiento de los electrones está dado por la ionicidad o covalencia de sus redes.

5.5 Tipos de enlace.

Aquí podemos tener dos principales tipos de enlace o ligadura en una interfase:

1. Enlace mecánico.
2. Enlace químico

(a) Enlace mecánico.

El enlace mecánico o ligadura mecánica, es un factor importante en los materiales compuestos de matriz cerámica, este enlace se realiza por transferencia de masa a través de difusión, entre la matriz y los refuerzos. En la figura 5.3 (a) presenta una interfase ideal y suave, mientras la figura 5.3 (b) muestra la interfase real y áspera interfase, la que resulta de ayuda a que exista un mejor enlace mecánico, por ejemplo durante el enfriamiento de la matriz en un material compuesto reforzado con fibras después del tratamiento a alta temperatura, ésta presenta una contracción radial alrededor de la fibra, en algunos casos casi hasta estrangularla, la matriz penetra las hendiduras de la superficie de las fibras por líquido, flujo viscoso o difusión a alta temperatura siempre en ausencia de cualquier enlace químico. Esto proporciona al material compuesto algo de enlace mecánico, ya que tenemos un esfuerzo radial de estrangulamiento, σ_r , que está relacionado con el esfuerzo cortante, τ_i , por la ecuación,

$$\tau_i = \mu \sigma_r$$

donde μ es coeficiente de fricción, generalmente entre 0.1 y 0.6.

En general, el enlace mecánico es de más baja energía que el enlace químico, se dice que el enlace mecánico es débil, mientras que el enlace químico es fuerte.

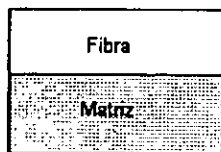


FIGURA 5.3 (a) Interfase ideal.

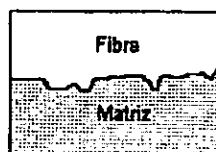


FIGURA 5.3 (b) Interfase real.

(b) Enlace químico.

Durante el enlace o ligadura química, se dan tres fenómenos, difusión atómica o molecular, la formación de un compuesto y una solución sólida, que resulta en una reacción en la zona interfacial, refuerzo/matriz, con evidente grosor. En éstos tipos de enlace existe tan sólo transporte de carga y no de masa.

Para difusión controlada, por el crecimiento infinito de una interfase planar, tenemos la siguiente relación.

$$X^2 = D t$$

Donde X es el grosor de la zona interfacial, D es la difusividad y t es el tiempo. La difusividad D, depende de la temperatura de manera exponencial

$$D = A e^{(-\Delta Q/kT)}$$

Donde A es una constante preexponencial, ΔQ es el incremento de energía, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura en grados Kelvin.

Para un material compuesto, que contenga fibras cilíndricas de diámetro pequeño, la distancia de difusión es también pequeña. Para una primera aproximación, podemos escribir,

$$X^2 = K t$$

Donde K es una pseudodifusividad, que tiene las mismas dimensiones de la difusividad ($m^2 s^{-1}$), ésta relación aproximada se puede utilizar para los casos en que el espesor de la interfase es pequeño con respecto al tamaño de los espacios entre las fibras.

5.6 Papel de la interfase en los materiales compuestos de matriz cerámica.

La interfase matriz/refuerzo afecta el comportamiento de los materiales compuestos. Específicamente en los de matriz cerámica, el enlace interfacial afecta en particular a ésta y así modifica el comportamiento mecánico del material, con respecto a las grietas. La existencia de un fuerte enlace interfacial no impide la aparición de fallas, grietas o cierta fragilidad. Sin embargo, en un enlace interfacial débil, una grieta en la matriz puede provocar el desprendimiento del refuerzo con la subsecuente ruptura de la fibra, y finalmente la separación de los materiales. Todo éste proceso, va acompañado de un fenómeno de absorción de energía, que por ejemplo en un material compuesto reforzado con fibras, mejora la tenacidad de fractura, evitándose así una fractura de tipo catastrófico.

Si examinamos los beneficios comprometidos con el desarrollo de materiales compuestos de matriz cerámica, se nota que éstos son más tolerantes a los daños o que se mejoran sus características de tenacidad, en comparación con los cerámicos puros y es claro que por mucho el factor que merece más atención es el relativo a la interfase matriz/refuerzo.

La secuencia de una falla en los materiales compuestos de matriz cerámica es función de la fuerza del enlace interfacial descrito en la figura 5.4. Si el enlace interfacial entre la fibra y la matriz cerámica es muy fuerte, el inicio de una grieta en cualquier punto del material correrá a través de la sección transversal del material, dando como resultado una fractura plana, fig 5.4 (a). En otras palabras la presencia de una interfase resistente, no permite ningún gasto de energía extra, las fracturas en éstos materiales se dice que son fracturas de baja energía evitando así la propagación de la grieta en más de una dirección, algo que no sucede en los cerámicos monolíticos, en los cuales se producen fracturas de alta energía. De hecho, si el modulo de la fibra no es tan alto como el de la matriz, en un enlace por fuerte que sea éste, no se obtiene virtualmente ganancia alguna en lo que respecta a la tenacidad del material. Sin embargo, existe la probabilidad de que una interfase quebradiza sirva en un momento dado como retenedora de grietas, como deflector de la propagación de la grieta en la matriz en una dirección perpendicular a la dirección original fig 5.4(b).

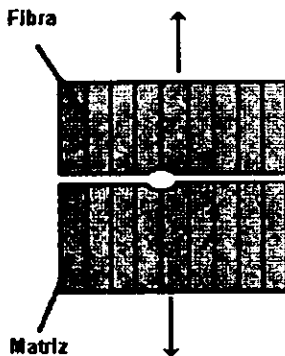


FIGURA 5.4(a) Enlace interfacial fuerte.

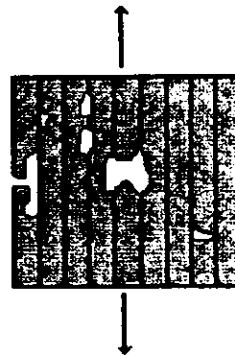


FIGURA 5.4(b) Enlace interfacial quebradizo

Esta deflexión de grieta o la formación de una grieta secundaria en una interfase débil, se da si consideramos una interfase matriz/ fibra perpendicular a la dirección principal de avance de la grieta y se estima que necesariamente provoca la diversificación de dicha grieta de la dirección principal cuando ambos, fibra y matriz, tienen las mismas o muy cercanas constantes elásticas. En la punta de cualquier grieta, se presenta un estado triaxial de esfuerzo o biaxial de esfuerzo (esfuerzo plano) como puede verse en el dibujo y gráfica de la figura 5.5.

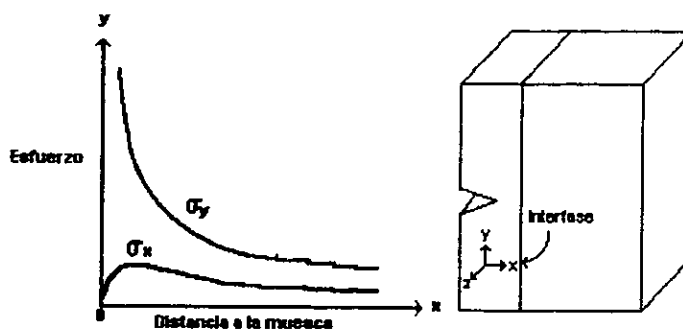


FIGURA 5.5 Esquema de la distribución de esfuerzos en la punta de una grieta.

El mayor esfuerzo se concentra en la componente, σ_y , el cual tiene un valor muy alto en éste punto, para decrecer paulatinamente en función de la distancia. La componente de esfuerzo normal a la interfase, σ_x , es cero en el mismo punto, crece hasta un valor máximo para después decrecer de manera similar a como lo hace σ_y .

Frecuentemente, es deseable evitar al máximo o reducir la extensión de la reacción química de la interfase refuerzo/matriz. Un camino común para realizar esto es depositar un delgado recubrimiento previo a la fibra antes de incorporarla a la matriz del material compuesto, el recubrimiento tendrá que ser termodinámicamente estable con uno o ambos componentes. Esto se hace con el fin de acondicionar el cambio de carácter del enlace interfacial de químico a mecánico.

5.7 Esfuerzos térmicos.

Los esfuerzos térmicos surgen en los materiales compuestos, por la diferencia existente entre los coeficientes de expansión térmica de los componentes que conforman el material. La diferencia en las constantes elásticas exagera el problema. Esto es fácil de observar en los materiales compuestos reforzados con fibras, si el coeficiente de expansión térmica de la matriz es más alto que el de la fibra. Como describimos con anterioridad durante la contracción que sufre el compuesto al enfriarse desde las altas temperaturas a las que se llega durante las diferentes operaciones del proceso de manufactura, la matriz tiende a estrangular la fibra, y si bien ayuda a fortalecer el enlace mecánico, también lo torna quebradizo.

5.8 Mediciones de resistencia en enlaces interfaciales.

Una medida cuantitativa de la resistencia del enlace o ligadura interfacial, entre matriz y refuerzo es un factor de gran importancia. En atención a esto, muchos métodos de prueba han tenido que ser desarrollados, de los cuales describiremos algunos a continuación.

5.8.1 Prueba de muestra de cuello curvo.

Esta técnica es comúnmente utilizada en materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras. Se usa un molde especial para preparar la muestra de cuello curvo del material compuesto, con una sola fibra a lo largo del eje central (fig 5.6) La muestra es comprimida y el desmembramiento del enlace fibra/matriz es observado visualmente. La forma de cuello curvo de la muestra ayuda al esfuerzo cortante producido por tensión transversal en la interfase.

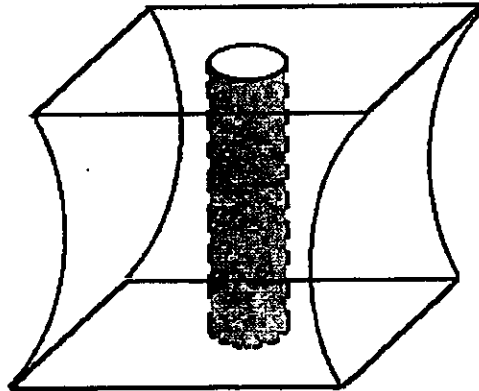


FIGURA 5.6 Un espécimen de cuello curvo de un material compuesto conteniendo una sola fibra.

El esfuerzo a la tensión transversal dirige la separación de la interface de hecho esto sucede, por que la matriz y la fibra tienen diferentes relaciones de Poisson. Si la relación de Poisson de la matriz, (ν_m), es más grande que la de la fibra, (ν_f), durante la compresión, entonces resulta un esfuerzo a la tensión transversal al centro del cuello y perpendicular a la totalidad de la magnitud de la interfase, y éste esfuerzo está dado por la expresión:

$$\sigma_i = \frac{\sigma (\nu_m - \nu_f) E_f}{[(1 + \nu_m) E_f + (1 - \nu_f - 2\nu_f^2) E_m]}$$

Donde σ es la sección neta sometida a esfuerzo de compresión (área mínima de carga), (E) es el módulo de Young, (ν) es la relación de Poisson y los subíndices (m) y (f) denotan la matriz y la fibra respectivamente.

La sección neta de esfuerzo, (σ), corresponde a la interfase desenlazada, que se puede medir y la resistencia a la tensión interfacial se calcula con la expresión anterior. Este es uno de los puntos importantes que deben tomarse en cuenta, antes de usar ésta prueba, llevando la prueba al límite de lo ideal con el uso de una muestra en la que la matriz pueda ser de material transparente. Además la fibra debe tener una alineación muy precisa con el eje central de la muestra, finalmente junto con la inspección visual ésta se puede auxiliar con la utilización de detección acústica o ultrasonido, ya que en las zonas de desprendimiento entre la fibra y la matriz el reflejo de las ondas sonoras presentarán diferencias con las regiones que se encuentren en condiciones apropiadas.

5.8.2 Pruebas de pandeo.

Las pruebas de pandeo son muy fáciles de realizar, pero éstas no proporcionan una medida verdadera de la fuerza interfacial de enlace, sin embargo describiremos dos de éstas pruebas.

(a) Prueba de pandeo transversal

La prueba de pandeo de material reforzado con fibras alineadas en orientación perpendicular a lo largo de la muestra (Fig 5.7) sirve para medir la resistencia transversal del material compuesto, perpendicular a la interfase fibra/matriz, y corresponde a las grietas en la capa más exterior del material sometido a tensión por pandeo.

La resistencia transversal está dada por:

$$\sigma = \frac{3PS}{2bh^2} \dots\dots\dots(5.8)$$

Donde (P) es la carga aplicada, (S) el largo, (b) es el ancho y (h) la altura de la muestra.

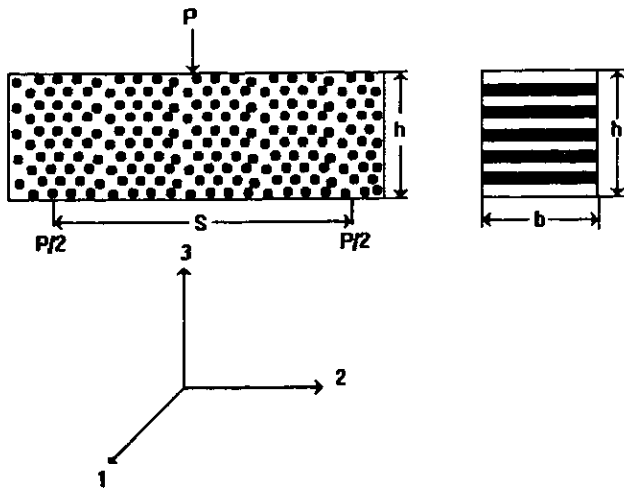


FIG 5.7 Prueba de pandeo transversal,(el eje 1 denota la dirección de la fibra).

(b) Prueba de pandeo longitudinal.

Esta prueba también se conoce con el nombre esfuerzo cortante interlaminar. En ésta, las fibras se alinean paralelamente a lo largo de la muestra (Fig 5.8) en ésta prueba el máximo esfuerzo (τ) cortante se da en la parte media de la muestra y su valor está dado por,

$$\tau = \frac{3P}{4bh} \dots\dots\dots (5.9)$$

El máximo esfuerzo a la tensión se da en la superficie de la muestra y está dado por el cociente de las dos expresiones matemáticas anteriores, con lo que nos queda :

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{h}{2S} \dots\dots\dots (5.10)$$

La ecuación (5.10) nos dice que si el largo (S) lo hacemos muy pequeño, podemos maximizar el esfuerzo cortante, τ , y tal muestra fallará al cortante con una grieta que correrá a lo largo del plano central.

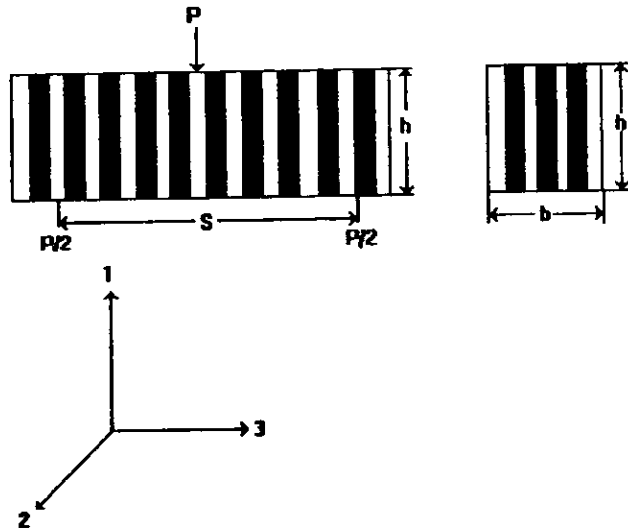


FIGURA 5.8 Prueba de pandeo longitudinal, (el eje 1 nos muestra la dirección de la fibra).

5.9 Resumen

Como hemos visto la interface es un factor muy importante en el desempeño de los materiales compuestos de matriz cerámica, ya que un enlace deficiente, puede provocar deterioro, fractura o daño severo en el material con la entrada en servicio de éste.

Entre los factores más importantes que debe tener la interfase, para un buen desempeño del material compuesto podemos señalar los siguientes:

- Compatibilidad química entre la matriz y refuerzos.
- Buen enlace mecánico.
- Distribución homogénea de refuerzos dentro de la matriz.
- Coeficientes de expansión térmica lo menos desiguales posible entre matriz y refuerzos.
- Módulos elásticos similares entre matriz y refuerzos.

Los ensayos y pruebas que se practican para la evaluación de las interfases son muy sencillos de realizar, y nos pueden aportar grandes beneficios, y dado que éstas evaluaciones son de tipo visual en su mayoría, la microscopía actual nos proporciona una ayuda invaluable.

Además en la actualidad se pueden hacer algunos ensayos de este tipo con la ayuda de sistemas computarizados de simulación, con el subsecuente ahorro de tiempo, dinero y esfuerzo.

CAPÍTULO VI

APLICACIONES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA

En éste capítulo describiremos, con detalle, algunos materiales compuestos de matriz cerámica, los que ya tienen aplicaciones comerciales, y otros que podrían ya ser utilizados. Los principales atributos de éstos materiales son, su alta resistencia y módulo de Young, baja densidad, resistencia a la temperatura elevada y su tenacidad tan grande o mayor que la de los cerámicos monolíticos.

6.1 Panorama de aplicaciones de materiales compuestos de matriz cerámica.

Resulta conveniente dividir las aplicaciones en dos, aplicaciones aeroespaciales y no aeroespaciales. Entre las consideraciones más importantes que se toman en cuenta, están el desempeño y la reducción de costo final efectivo del material.

Las aplicaciones aeroespaciales, en general demandan altas relaciones peso/empuje¹, grandes velocidades de crucero, rápido incremento de la altitud y todo esto mejorando el funcionamiento en vuelo. Por supuesto éstos atributos se trasladan a los requerimientos del material el cual debe poseer características muy particulares de resistencia/densidad, tenacidad/densidad y tolerancia al deterioro o daño en condiciones de temperaturas extremas. Los materiales compuestos estructurales para alta temperatura son la clave tecnológica para el avance de los sistemas espaciales. Los compuestos cerámicos reforzados con fibras continuas, potencialmente ofrecen altas especificaciones en sus propiedades mecánicas, que son utilizadas en una gran variedad de aplicaciones aeroespaciales a muy altas temperaturas. El carburo de silicio recubierto con carbono es un material utilizado como protector térmico en el transbordador espacial norteamericano, éste tipo de material SiC/C es el candidato favorito para ser usado en los programas de desarrollo de la próxima generación de aviones espaciales, junto con éstos otras aplicaciones de los materiales compuestos de matriz cerámica incluyen el proyecto de los Estados Unidos conocido como transporte civil de alta velocidad, así como diversos proyectos de defensa como son una serie de aviones avanzados tácticos de combate, misiles, aparatos de velocidades hipersónicas, carros de combate blindados, turbosoplantes y turborreactores. El transporte civil de alta velocidad no es un avión espacial pero si será un avión supersónico más grande, y de prestaciones más elevadas que el Concorde, que por el mismo desempeño usará una gran variedad de materiales compuestos de matriz cerámica. Requerimientos tales como componentes para gran empuje, altas temperatura, reducidos niveles de ruido y bajas emisiones de gases contaminantes, se deben garantizar, y que mejor que la explotación de éstos prometedores materiales.

¹ Se trata de una relación similar a la usada en los automóviles, relación (peso/potencia) pero en el sector aeronáutico la medida de potencia se transforma de caballos de fuerza a kilogramos de empuje.

Como regla general los materiales para aplicaciones aeroespaciales, deben poseer alta calidad y un excelente desempeño en grandes y complejas formas. Los tres puntos más importantes relacionados con éstas aplicaciones son los siguientes:

1. Reducción de costos en términos de fabricación y necesidades de mantenimiento.
2. Reducción de peso y el consecuente ahorro de consumo específico de combustible.
3. Operación a altas temperaturas.

En la figura 6.1 se muestran los álabes de la turbina de un turboreactor, de material compuesto de matriz cerámica, fabricados por el método de "sol-gel" por impregnación al vacío de una forma fibrosa.

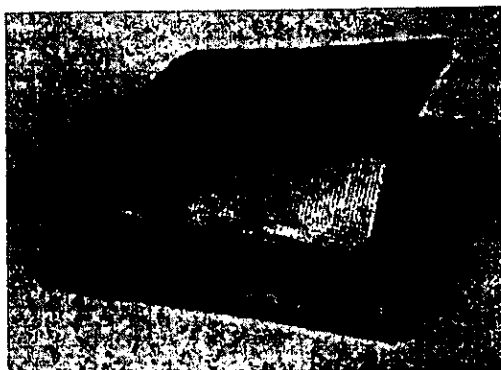


FIGURA 6.1 Alabes de turbina fabricados por el método de "sol-gel" de impregnación al vacío.

Mientras que la máxima temperatura de trabajo raramente excede los 2500°C en algunas aplicaciones, las temperaturas para materiales compuestos de matriz cerámica se cataloga en tres rangos:

- a) Por de bajo de 800°C
- b) de 800 a 1650°C
- c) por arriba de 1650°C.

Para los materiales compuestos de matriz cerámica los rangos de operación son los antes mencionados. Así de 800 a 1650°C éste rango representa los extremos de operación del escape de gases de un turboreactor con post-quemador bajo condiciones normales de operación. Un material compuesto estructural reforzado con fibras, con su resistencia balanceada tensión compresión en un rango de 175-350 MPa y temperaturas como las antes descritas, ofrecen muy buenas características para satélites espaciales y en la tecnología de vehículo hipersónicos.

Entre las aplicaciones no aeroespaciales de éstos materiales, encontramos componentes para motores a altas temperatura y ambientes corrosivos, elementos estructurales de vehiculos conceptuales, insertos en herramientas de corte, toberas y ductos de escape, intercambiadores de calor etc. Para tales aplicaciones los componentes pueden tener alcances desde lo muy simple a lo muy complejo, partículas y monocristales de TiC como refuerzo en matrices de Si_3N_4 y Al_2O_3 son comúnmente usados

como insertos en herramientas de corte y ya están disponibles en el mercado. Las piezas con muy alta resistencia al desgaste, como las reforzadas con monocristales o fibras continuas de circonia ya encuentran aplicación. En ésta área del desgaste, los cerámicos ofrecen alta dureza, bajo calentamiento por fricción, resistencia superior a la abrasión, buenas capacidades a elevada temperatura y buenas propiedades mecánicas de desempeño a altas velocidades. Sus aplicaciones incluyen palas o aspas, álabes, sellos, bateros, guías, rieles y boquillas de alta presión y temperatura.

En el sector de las herramientas de corte, el carburo de silicio reforzado con partículas de alúmina ha hecho una incursión muy significativa hacia un desempeño superior. Su competencia en éste caso es principalmente el carburo/cobalto de tungsteno el cual cuenta con alrededor del 50% del mercado de las herramientas de corte para metal en lo Estados Unidos que representa como 650 millones de dólares al año. Las principales ventajas de las herramientas de corte cerámicas incluyen, estabilidad química, mayor dureza y habilidad de operar a altas temperaturas lo que resulta muy conveniente para cortes a muy altas velocidades.

En el área de la transferencia de calor, almacenamiento y recuperación, los intercambiadores de calor y recuperadores hechos de material cerámico pueden operar a más alta temperatura y en ambientes más agresivos que los metales. Materiales reforzados con fibras continuas están en funcionamiento como filtros de gases calientes con el propósito de control de partículas en chorros calientes derivados de carbón o hulla. Tales chorros de gas pueden usarse en combustores presurizados de lecho fluidizado, como combustible de carbón directo y en sistemas de gasificación combinada.

Por todo lo antes mencionado, es obvio que existe un gran interés en el posible uso de cerámicos avanzados en los motores de automóvil, por el gran mercado que representa. El interés en éste sector es, el uso de éstos materiales a altas temperatura de operación, e incrementar la eficiencia en el consumo de combustible, además de ser un buen aislante térmico, tener mucha resistencia, resistencia a la abrasión y la corrosión, alta tenacidad, bajo coeficiente de fricción, baja densidad, buena resistencia al choque térmico y bajo costo.

En tabla 6.1 se condensan algunas aplicaciones industriales para materiales compuestos de matriz cerámica reforzados con fibras continuas. En ésta tabla se indican las áreas de aplicación así como ejemplos de productos que tienen posibilidades en el mercado industrial actual.

TABLA 6.1

| Area de producción | Ejemplos | Posibles mercados industriales |
|---|--|---|
| Motores avanzados de alta temperatura | Combustores, revestimientos, partes sujetas a desgaste | Turbinas de gas de alta temperatura posibles motores diesel adiabáticos y diafragmas de control en combustores |
| Equipos recuperadores de calor | Pre calentadores de aire, recuperadores | Usos de calor indirecto, procesos de almacenamiento intensivo de energía refundidores de aluminio, recalentadores para acero, homos para vidrio |
| Quemadores y combustores | Quemadores radiantes y tubulares | Potencialmente cualquier fuego indirecto, atmósferas controladas o de alta temperatura, fundiciones, aplicaciones en tratamientos térmicos |
| Quemadores y Combustores | Combustores radiantes | Baja emisión de NOx aplicaciones de calentamiento con combustible limpio calentadores especiales a pequeña escala y en procesos industriales |
| Equipo de proceso | Reactores y equipo para presión a alta temperatura | Industria de procesos químicos y refinación de petróleo |
| Sistemas de incineración de desperdicio | Equipos de manejo interno limpio | Facilitar el manejo de desperdicios tóxicos y peligrosos con o sin recuperación de energía |
| Separación/filtración | Filtros, destiladores, centrifugas | Turbinas de gas, ciclos combinados y otras configuraciones particulares trampas para escapes de diesel filtros para metal fundido |

6.2 APLICACIONES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CARBONO/CARBONO.

Los materiales compuestos carbono/carbono, tienen fibras de carbono distribuidas en una matriz de carbono. El carbono es un material que se comporta excelentemente trabajando a altas temperaturas en ambientes inertes o no oxidantes, como cualquier otro cerámico no óxido el polvo de carbono es insinterizable, la matriz de carbono se obtiene generalmente por deposición química desde la fase de vapor o descomposición térmica de una fuente tal como el alquitrán o la resina fenólica. Durante la conversión de hidrocarburo a carbono se producen una gran formación de poros por lo no es fácil fabricar una densa y resistente matriz libre de poros. Sin embargo, se obtienen algunos muy buenos rangos de características siendo el principal su resistencia a temperaturas extremas. Una comparación de capacidad de resistencia a las altas temperaturas de materiales compuestos carbono/carbono, contra aleaciones metálicas se representa en la gráfica de la figura 6.2 en términos de la relación

resistencia/peso en función de la temperatura, los materiales carbono/carbono muestran resistencias específicas superiores a altas temperaturas en atmósferas inertes.

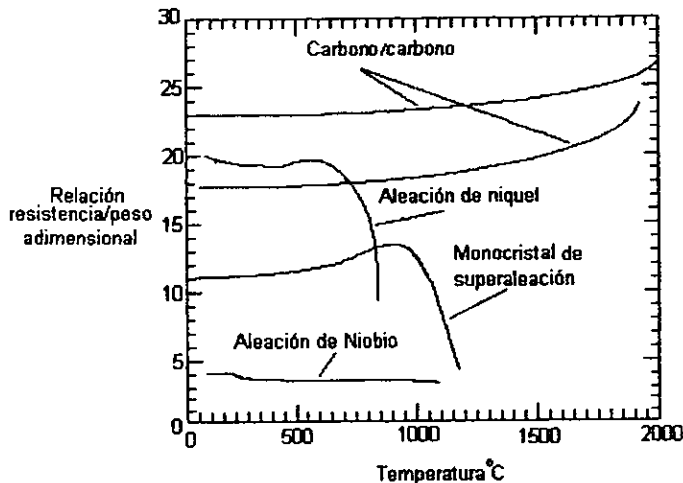


FIGURA 6.2 Comparación de capacidad de materiales carbono/carbono trabajando alta temperatura y su relación resistencia/peso con respecto a algunas aleaciones metálicas.

6.2.1 Fabricación para aplicaciones específicas.

Hemos mencionado brevemente la fabricación de materiales compuestos carbono/carbono, pero en vista de la importancia comercial que representa, describiremos con más detalle algunos aspectos de su fabricación. Son tres los métodos más comúnmente usados para la obtención de éstos materiales.

1. Un tejido de fibras de carbono preformado se impregna a alta presión y temperatura con resina seguido de una pirólisis. Generalmente, el ciclo se repite para obtener la densidad requerida.
2. Una matriz de fibras de carbono inmersas en un polímero es descompuesta por pirólisis. A éste proceso le siguen reimpregnaciones y repirólisis hasta alcanzar la densidad deseada.
3. Deposición química desde la fase de vapor de carbono, que se introduce en su fase gaseosa en y entre las fibras de carbono preformadas.

En todos los casos, se requieren ciclos múltiples de impregnación para incrementar la densidad y reducir la porosidad del material compuesto a un nivel aceptable. En todos éstos procesos hay una gran pérdida de peso de entre el 10 y 60% lo que produce grandes zonas de porosidad.

Las fibras de carbono son muy anisotrópicas, las propiedades de la dirección axial son muy diferentes de la dirección radial de éstas; además, el hecho de que en las matrices de carbón obtenidas por pirólisis el aglutinante es áspero e isotrópico, entonces es fácil ver que después de una serie de ciclos de impregnación/pirólisis los materiales compuestos carbono/carbono contienen muchas microgrietas.

causadas por los esfuerzos internos, por el enfriamiento anisotrópico de las fibras y la desigualdad térmica entre la fibra y la matriz. Sin embargo éstas microgrietas funcionan como relajadores de esfuerzos internos, por que siempre están presentes en cualquier material compuesto carbono/carbono.

6.2.2 Proceso a alta presión.

En éste proceso llamado impregnación y carbonización a alta presión, la presión es aplicada durante la carbonización. Un contenedor de metal sellado y a presión, contiene la preforma impregnada con exceso de resina. La temperatura se incrementa desde 550 hasta 650°C y la presión desde 5 hasta 100MPa. A éstas temperaturas el contenedor metálico se comporta como una bolsa de hule en una autoclave. El proceso puede tomar 24Hs, posteriormente el contenedor metálico se retira y la preforma se sujeta a una grafitización a temperaturas de más de 2300°C.

La densificación es un factor importante a considerar mientras que a presión atmosférica la máxima densidad que se puede alcanzar es de 1.8 g cm^{-3} . Bajo condiciones de presión como las antes descritas se puede llegar a tener hasta 2.5 g cm^{-3} .

6.2.3 Conductividad térmica.

La conductividad térmica es una característica muy importante para cualquier material en aplicaciones a alta temperatura, las fibras tienen un rango muy grande de valores de conductividad térmica dependiendo del precursor utilizado. Por ejemplo, en las fibras de carbono con sustrato de rayón hay dos tipos: De baja conductividad de $38 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ y de alta conductividad $122 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, en tanto las fibras de base poliacrilonitrilo tienen valores de conductividad térmica de 2.1 a $70 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ las fibras de resina mesofásica tienen alta conductividad térmica de $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

La conductividad térmica es función del grado de cristalización que la fibra posea a lo largo del eje longitudinal. Entre mas alto sea el grado de cristalización más alto será el coeficiente de conductividad térmica.

6.2.4 Materiales compuestos carbono/carbono como protección contra la oxidación

Por mucho una de las aplicaciones más importantes de los materiales compuestos carbono/carbono es el de la formación de óxidos gaseosos de carbono en reacciones con oxígeno a temperaturas de 450°C. Potenciales aplicaciones tienen éstos materiales que pueden usarse a temperaturas que exceden los 1000°C y hasta los 2200°C, y durante periodos que van de 10 a varios cientos de horas. Estas son dos de las principales razones para usar los materiales compuestos carbono/carbono como protectores contra la oxidación. Uno es la baja velocidad de reacción entre el carbono y el oxígeno. Y otra es cuando se usa como barrera de difusión. La barrera protectora debe poseer las siguientes características:

Resistencia a la oxidación

Baja permeabilidad y volatilidad de oxígeno

Buenas características de adhesión al carbono

Buena compatibilidad química con el carbono

Expansión térmica similar a la del carbono

La figura 6.3 muestra los factores críticos que deben ser considerados para utilizar los materiales compuestos carbono/carbono en un sistema de protección contra la oxidación.

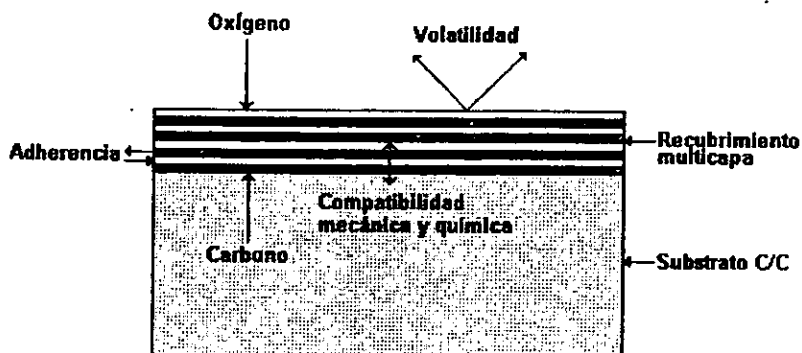


FIGURA 6.3 Factores importantes a considerar en una protección carbono/carbono contra la oxidación.

La figura 6.4 muestra esquemáticamente, una protección multicapas en un sustrato de C/C

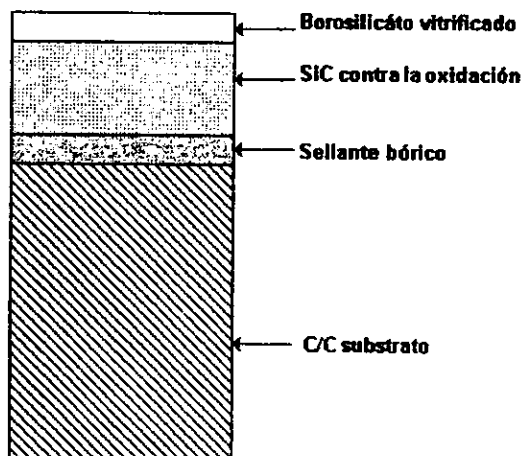


FIGURA 6.4 Protección multicapa contra la oxidación en un sustrato carbono/carbono.

6.2.5 Frenos de material compuesto carbono/carbono.

Los rotores (discos) y tambores para frenos es otra de las importantes aplicaciones de los materiales compuestos carbono/carbono. Así ya se utilizan en el **Boeing 767** fabricados por la **Allied - Signal Corporation** (Fig.6.5) y en automóviles de serie como el **Porsche** y el **Mercedes Benz** de éste año, por lo menos en algunos de sus modelos introducidos en Europa y los Estados Unidos.



Figura 6.5 Ensamble del sistema de frenos, de material compuesto carbono/carbono para el avión **Boeing 767** fabricado por **Allied Signal Corporation**.

Los componentes de frenado para aviones y automóviles deben tener las siguientes características generales.

Resistencia a la oxidación.

Alta capacidad térmica.

Resistencia al impacto.

Adecuadas y consistentes características de fricción.

Alta conductividad térmica.

En el diseño de frenos se ha de tomar en cuenta que los elementos en contacto pastas/discos o balatas/tambores deben de ser capaces de detener el movimiento giratorio durante cualquier condición

ambiental y absorber la energía cinética del vehículo, aéreo o terrestre y los elementos estructurales transferir el frenado a las ruedas.

En el caso del 767, cuando se aplican los frenos, los que se componen de varios discos rotores y estatores, dispuestos de forma alternada, éstos son forzados a unirse por presión hidráulica, la fricción producida entre los discos rotatorios y fijos, provoca una elevación de la temperatura de hasta 1500°C (la temperatura en algunas regiones superficiales de éstos elementos llega a los 3000°C) por lo que se requiere una muy buena resistencia al choque térmico, adecuadas características estructurales y excelente resistencia a la abrasión. Las formidables demandas de frenado que se requieren en el campo del transporte aéreo de alta velocidad ya son en la actualidad cubiertas por éste material. Tomemos el ejemplo del **Boeing 767** el cual tiene una masa de 170 toneladas y la velocidad de despegue es de aproximadamente 320 Km/h con éstos números nos da una energía cinética de 670MJ, la cual en un caso de emergencia debe disipar en 30 segundos con los 8 frenos del avión. Otro factor de importancia es que el arreglo de estator rotor de acero de alta temperatura tiene un peso total de 1100Kg, mientras que el mismo arreglo con material compuesto carbono/carbono es de 700Kg con lo que existe una reducción de peso.

6.2.6 Otras aplicaciones

Entre otras aplicaciones aeroespaciales de los materiales compuestos carbón/carbón, podemos citar, componentes de propulsión de cohetes y de protección térmica contra las tremendas temperaturas que experimentan las naves espaciales durante su reingreso a la tierra. En la figura 6.6, se muestra esquemáticamente un arreglo multicapa, para protección contra la alta temperatura. La capa más exterior, en contacto con la alta temperatura, es eventualmente una capa de sacrificio.

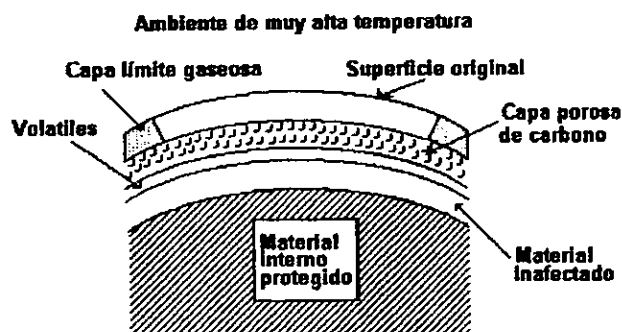


Figura 6:6 Esquema de un sistema protector contra alta temperatura.

En la figura 6.7 se muestra la fotografía de un cono truncado, parte de un motor cohete fabricado de un material compuesto, carbono/carbono a partir de un tejido tridimensional de fibras de carbono impregnado del mismo material.

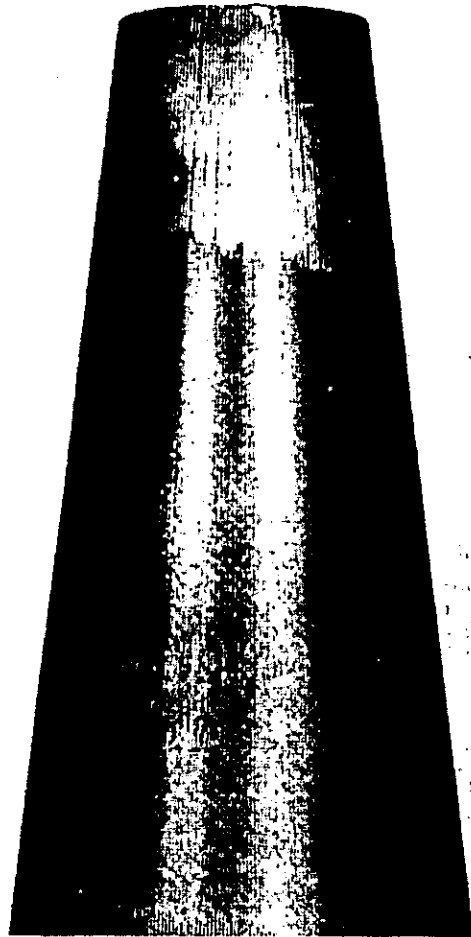


FIGURA 6:7 Cono de gases de escape para un motor cohete fabricado a partir de un tejido tridimensional de fibras de carbono impregnadas de carbono.

Entre las aplicaciones no aeroespaciales, podemos mencionar algunos ejemplos de usos en medicina como son implantes y elementos de fijación interna en huesos rotos por que éste material posee una biocompatibilidad excelente.

En la fabricación de moldes para alta presión y temperatura y sujetos a trabajar en ambientes altamente corrosivos u oxidantes, con el material compuesto de éste tipo, se obtienen moldes de muy larga duración más aun que la del el grafito cristalino. Estos moldes están paulatinamente reemplazando los moldes de aceros especiales convencionales, pero aquellos tienen una gran desventaja; su costo de fabricación.

6.3 Monocristales de carburo de silicio en matriz de alúmina

Las herramientas de corte convencionales, para maquinado de metal, tienen insertos de carburo de tungsteno/ cobalto los que son muy utilizados en operaciones de torneado y fresado. La figura 6.8 muestra una serie de herramientas para maquinado de metal, fabricadas por el método de alta presión y temperatura de viruta de SiC en una matriz de Al_2O_3 . Las herramientas de material cerámico tienen gran resistencia y dureza a elevadas temperaturas.

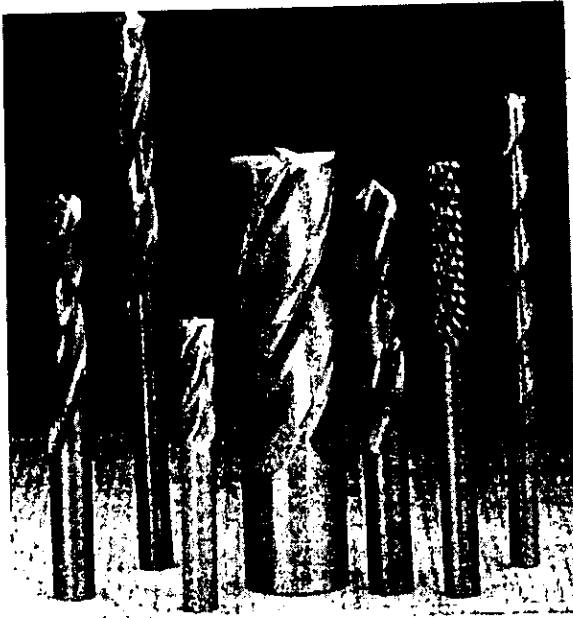


FIGURA 6.8 Una serie de brocas de material compuesto de óxido de aluminio reforzado con monocristales de carburo de silicio.

Entre las características más importantes que éstas herramientas deben tener están las siguientes:

- Resistencia a la abrasión.
- Resistencia al choque térmico.
- Elevada dureza.
- Alta tenacidad.
- Baja conductividad térmica.

Con las herramientas de corte de aleaciones cerámicas, tales como las brocas se pueden alcanzar velocidades de maquinado mucho más altas que con las herramientas convencionales. Sin embargo, las herramientas cerámicas nunca tendrán la tenacidad que poseen sus contrapartes metálicas.

La zirconia parcialmente estabilizada, es por mucho el cerámico más disponible en el mercado para usos en componentes sujetos a desgaste. Típicamente las herramientas de corte contienen de un 30 a un 45% de virutas de SiC en matrices de Al_2O_3 . Durante las operaciones de corte de metal por desprendimiento de viruta existe una gran acumulación de calor y esfuerzo cortante en el material lo que obliga a reducir la velocidad de operación cuando se hace con herramientas convencionales, esto no es necesario cuando se usan herramientas cerámicas ya que pueden trabajar a velocidades más altas y a temperaturas que exceden los $1400^{\circ}C$.

Los materiales compuestos de matriz óxido cerámico además de usarse como insertos en herramientas de corte, encuentran aplicación en componentes sujetos a mucho desgaste, tales como estiradores de alambre, dados de extrusión, guías y asientos de válvulas, balas de alta precisión, baleros e impulsores de bombas para líquidos y ambientes químicos altamente oxidantes y corrosivos.

6.4 Materiales compuestos de matriz cerámica hechos por impregnación de vapor químico.

La Société Européenne de Propulsion (SEP) ha comercializado el proceso de impregnación de vapor químico para la fabricación de materiales compuestos SiC/SiC y C/SiC, descrito con anterioridad. La característica más sobresaliente de esta técnica es la capacidad de obtener piezas de cualquier forma o geometría, por complicada que ésta sea, a partir de una preforma tejida se trate de una placa (bidimensional) o un cuerpo (tridimensional) el tejido puede hacerse hasta en 3 y 4 direcciones, la matriz es depositada en y entre las fibras mediante la descomposición de los gases reactivos.

Las principales variables de control de crecimiento de la matriz en este proceso son dos:

1. La transferencia de masa de los reactivos y productos a través de los poros por difusión isotérmica.
2. La cinética de la reacción química.

Como se ha dicho antes, bajo las condiciones apropiadas de presión y temperatura se puede controlar la cinética de la reacción química y el crecimiento, y de esta manera obtener la matriz deseada. Mediante esta técnica se pueden depositar C, SiC, Si_3N_4 , TiC, B_4C , BN, Al_2O_3 , y ZrO_2 como materiales para matrices. Invariablemente, se requieren múltiples ciclos de impregnación alternados con limpieza superficial, para obtener la densidad adecuada. El proceso es lento, la SEP de Francia se ha especializado en el uso de fibras flexibles de diámetros muy pequeños tal como el Nicalon, para la creación de piezas de forma compleja. Su material de matriz de Carburo de silicio reforzado con fibra de carbono, lleva el nombre comercial de (Sepcarbinox), el de matriz y refuerzo de carburo de silicio se llama (Cerasep) y el de carbono/carbono (Sepcarb), éstas son las variables comerciales hechas por la SEP, los tejidos o preformas, de fibra de carbón de alta resistencia o de carburo de silicio (Nicalon) bidimensionales están balanceados en sus direcciones ($0^{\circ}/90^{\circ}$). Las preformas tridimensionales se tejen a mano o con una máquina en las tres direcciones ortogonales. En la tabla 6.2 se muestran algunas propiedades físicas de varios materiales compuestos de SiC/C y SiC/SiC hechos por SEP, las

propiedades físicas de éstos materiales permanecen virtualmente sin cambio alguno trabajando a temperaturas hasta más allá de los 1400°C.

TABLA 6.2 Propiedades físicas de piezas de SiC/SiC de 2D y C/SiC de 2 y 3D

| Material compuesto | Volumen de fibra(%) | Densidad (g cm ⁻³) | Volumen de porosidad residual (%) |
|--------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 2D C/SiC | 45 | 2.1 | 10 |
| 2D SiC/SiC | 40 | 2.5 | 10 |
| 3D C/SiC | 24 | 2.3 | 12 |

Estos materiales compuestos de matriz cerámica están pensados para su aplicación en cohetes y motores de propulsión a chorro.

(a) Propelente líquido para motores cohete

Los materiales compuestos, pueden resistir sin enfriarse las temperaturas del oxígeno/hidrógeno líquido con igual o mayor esperanza de vida que las aleaciones refractarias y al mismo tiempo con capacidad de soportar las altas temperaturas que se exigen en éstos vehículos.

(b) Partes para turborreactores.

En éste campo quizá el área de mayor aplicación sea el de los post-quemadores, entre los beneficios están el bajo peso, la resistencia al choque térmico y el poco mantenimiento que requiere en comparación con el que requieren los de materiales convencionales. En la actualidad materiales de éste tipo ya son utilizados en el avión de combate Mirage 2000 fabricado por Dassault Avions.

6.5 Materiales compuestos de matriz cerámica via precursores poliméricos.

Algunas compañías han hecho prototipos de componentes de material compuesto de matriz cerámica, donde la matriz cerámica es obtenida a partir de un precursor polimero. Sólo citemos el ejemplo del material llamado Blackglas de Allied-Signal que es un cerámico de alto contenido de carbón. Este material es amorfo y su composición química es carboxido de silicio(SiC_xO_y) con alrededor de 15-30% de carbono, no estando éste presente como partículas grafiticas si no como enlaces con los átomos de silicio. Este material es conformado aprovechando la propiedad del proceso de pirólización de un precursor polimérico termofijo, ya que las piezas se fabrican convenientemente como cualquier plástico, ya sea éste vaciado, inyectado, hilado etc. La pirólisis se lleva a cabo entre los 800 y 1000°C éste Blackglas puede ser también hecho con técnicas para la manufactura de materiales compuestos de matriz polimérica de fibras trenzadas o tejidas seguida de la conversión de polimero en cerámico.

Múltiples ciclos de impregnación y pirólisis se usan para obtener hasta un 90% de la densidad teórica, con la finalidad de obtener un material compuesto más tenaz, como el que se obtiene con la fibra Nicalon. Las fibras de carbono en la matriz de carbóxido de silicio, aquellas reciben un recubrimiento de carbono que la hace más tolerantes a las grietas en la interfase. Entre sus aplicaciones están prototipos de estructuras de aviones, deflectores de gases a altas temperaturas, canales de fuego,

alabes para turborreactores y componentes para motores según la **Allied Signal** después de 51 h a 1350°C en aire estancado el material muestra tan sólo una pequeñísima acumulación de cristales de SiC y Si O₂.

6.6 Usos de materiales compuestos con refuerzos cerámicos en matrices poliméricas.

Este tema se trata por el uso de refuerzos cerámicos, para su obtención, además de que el volumen de material cerámico es por lo menos de entre un 50 y un 85%

Los materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos cerámicos, se han estado utilizando desde hace algún tiempo para la fabricación de palas de rotor principal y de rotor de cola para helicópteros. Pero aquí en nuestro país ésta combinación de materiales han encontrado una estupenda aplicación para protecciones antibalísticas incluyendo blindajes automotrices, escudos, cascos, caretas y chalecos antibalas.

En lo que respecta a los vehículos blindados, éstos constan de dos partes, los cristales de ventanas o transparentes, y los opacos. Con respecto a los primeros éstos están conformados por capas alternadas de vidrio y policarbonato y dependiendo del nivel de protección se escoge el espesor del vidrio que va de 12mm (nivel I) y hasta 100mm (nivel VIII) aunque los niveles más utilizados son el III y IV con vidrios de 21mm y 32mm respectivamente. En la figura 6.9 se muestra un arreglo de materiales transparentes, cerámicos y poliméricos, el cual representa uno de los niveles más altos de protección.

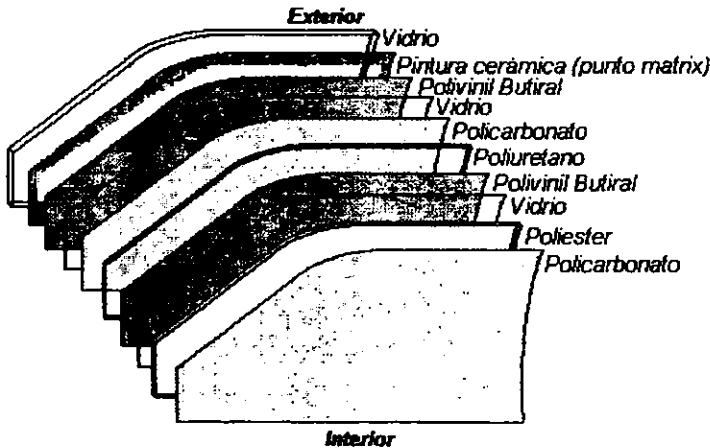


FIGURA 6.9 Arreglo multicapa de vidrios automotrices antibalísticos de alto nivel.

Con lo que respecta a los opacos, su aplicación se encuentra en sitios como, puertas, pared de fuego, respaldo trasero, salpicaderas, piso, techo y estructuras. Estos se han protegido durante muchos años con acero balístico que no es otra cosa que acero tratado de diferentes calibres dependiendo del nivel de protección y respaldados por Kevlar, o Famstone (polipropileno de alta densidad superalineado) y Tuaron (otro tipo de fibra orgánica). Con resultados muy superiores de protección se empiezan a

telas de fibra de vidrio impregnadas y pegadas con algún tipo de resina orgánica. Este sistema de blindaje tiene múltiples ventajas, sobre sus contrapartes metálicas. En primer lugar, la placa de acero tratado no es fácil de conformar en frío, por lo tanto para la placa resulta imposible copiar las formas curvas de los lienzos de puertas y de otras partes de las carrocerías de la mayoría de los automóviles, por lo que las placas quedan despegadas de las partes que protegen en la mayor parte de sus áreas, esto reduce la eficiencia de la protección. En segundo lugar, éstas placas son soldadas en las superficies internas, únicamente en las líneas de contacto de las placas con los lienzos, por lo que en algunos casos las placas se van cortando y acomodando a como requiera la superficie interna de la carrocería y por sí fuera poco, al soldarse éste rompecabezas quema la pintura exterior del automóvil y deforma las delgadas capas de la superficie por lo que se requiere un trabajo adicional de hojalatería y pintura para el acabado final. Por otro lado, para proteger las regiones estructurales como son postes, travesaños y marcos de puerta, éstos son desengargolados en algunas de sus partes de unión para introducir delgadas tiras de placa y posteriormente vueltas a soldar, pero sufren deformaciones tanto por abrírlas como al momento de repuntar y con lo que respecta a los marcos de puertas éstos resultan inprotegibles sin modificar su apariencia exterior.

Con el blindaje por medio de telas de fibra de vidrio, por tratarse de telas, son flexibles e impregnadas con resina poliéster, éstas se pegan y copian la superficie a proteger perfectamente. El espesor crece proporcionalmente con una razón aproximada de 1mm por cada tela impregnada. En la práctica se ha visto, que es necesario proteger los lienzos de puertas y las superficies con una delgada capa de silicón, ya que la reacción de polimerización de las resinas es exotérmica y contractiva por lo que existe el riesgo de que las superficies exteriores lleguen presentar pequeñas ondulaciones. Fig 6.10 (a).

En lo que se refiere a los marcos de puertas y estructura, éstos se protegen con un material compuesto de partículas de carburo de tungsteno, óxido de aluminio o carburo de boro de grado impalpable inmersas en resina poliéster catalizada que en estado líquido (muy viscoso) es introducido por inyección, por lo que el vehículo no sufre cambio alguno de sus propiedades estructurales, y al mismo tiempo se le proporciona la ventaja de hacer el habitáculo incolapsable, Fig 6.10 (b).

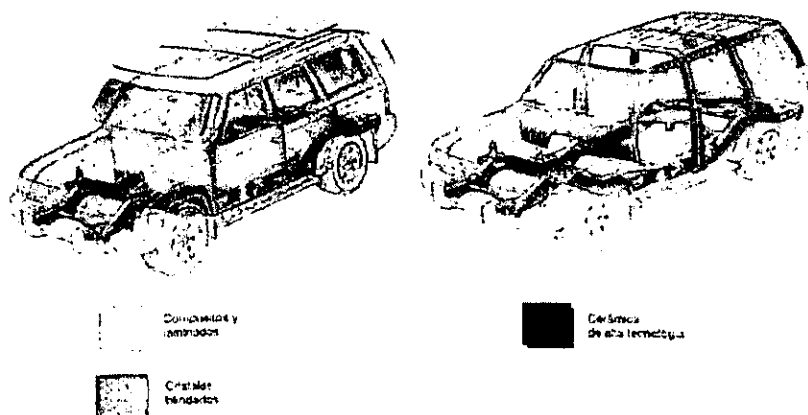


FIGURA 6.10(a) Protección a zonas opacas y cristales. FIGURA 6.10(b) Protección a estructuras.

La propiedad de detener las balas de éstos materiales, se presenta por el hecho de que los proyectiles además del movimiento lineal llevan, un movimiento angular o giratorio, que es atajado por la situación multidireccional de la fibra. Así mismo, la energía cinética del proyectil es absorbida por la flexibilidad de la resina. En niveles más elevados de protección se agrega un mosaico de piezas cerámicas, de Al_2O_3 , de aproximadamente $25.4 \text{ mm}^2 \times 6 \text{ mm}$ ($1" \times \frac{1}{4}"$) de espesor, manufacturados a muy alta presión y temperatura, como respaldo a las telas de fibra de vidrio (petatillo) impregnadas de resina poliéster, lo que conforma el material compuesto, un arreglo de materiales compuestos, el cual representa uno de los niveles más altos de protección se representa en la figura 6.11.

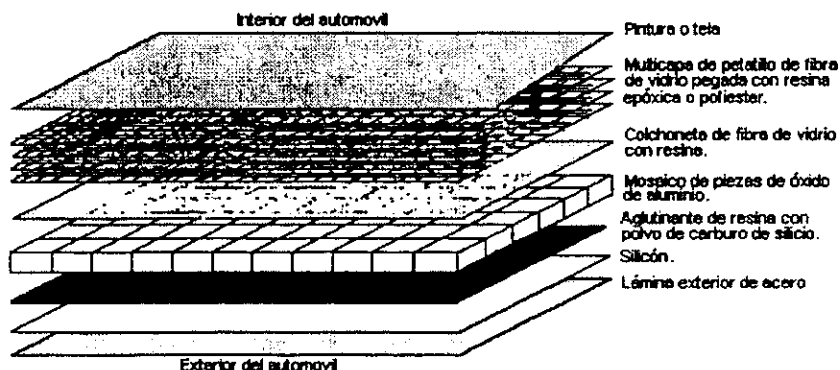


FIGURA 6.11 Blindaje de alto nivel para automóviles con materiales compuestos.

Aquí se aprovecha la propiedad de rigidez de la cerámica ya que al recibir un impacto las piezas cerámicas se fracturan de manera local, disipando gran parte de la energía cinética del proyectil.

Las ventajas de ésta tecnología de protección antibalística es la reducción de peso, la cual si no se cuida, causa estragos en los sistemas de suspensión, dirección, frenos y tren motriz. Al mismo tiempo se ahorra tiempo y costo, ya que no se requiere repintar el automóvil, y algo muy importante con el paso del tiempo y con la vibración, provocada por el movimiento, las placas de acero soldado se desprenden y hacen ruido, por lo que ni fabricantes como Mercedes Benz o BMW, otorguen garantías de sus productos blindados por más de dos años, lo que no sucede con las fibras cerámicas pegadas con resinas las que han demostrado no perder sus propiedades y adhesividad con las superficies interiores de las áreas que protegen, al paso de hasta 10 años de uso.

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

Como se puede observar, los materiales compuestos de matriz cerámica pueden ser aplicados en un buen número de campos tecnológicos y del desarrollo industrial. Por tratarse de un terreno virgen y relativamente grande, existen varias soluciones a muchas de nuestras necesidades. Entre las conclusiones más importantes producto de este trabajo, podemos observar las siguientes:

Tenemos una gama de propiedades en los materiales compuestos de matriz cerámica que no encontramos en los materiales convencionales, los que en general se llaman materiales de Ingeniería, ya que se diseñan y fabrican a partir dos o más materiales distintos. Existen materiales compuestos de matriz cerámica muy caros y otros de costo de obtención moderado entre éstos últimos encontramos por ejemplo el de síntesis autopropagante a alta temperatura ya que en este método no necesitamos fuente de energía alguna y existen distintas combinaciones que podemos realizar con distintos materiales combustibles y comburentes. Sin embargo, la obtención de fibra de carbono o la fibra de boro son muy costosa, en el caso de la fibra de carbono y los materiales compuestos carbono/carbono éstos son los más difundidos en el mercado, por su propiedad principal del bajo peso y alta resistencia lo que ha sido aprovechado en la fabricación de artículos deportivos de alto desempeño, como son bicicletas y palos de golf. Así como elementos resistentes a las altas temperaturas, como es el caso de los quemadores.

Pensamos que éstos materiales también pueden encontrar cabida en la industria de la construcción ya que sus propiedades de resistencia, podrían aprovecharse en estructuras y al mismo tiempo, usarse como acabados decorativos.

En el campo de la medicina este tipo de materiales, pueden representar una solución en las prótesis, ya que algunos son totalmente biocompatibles, no producen reacciones adversas con el cuerpo humano, y se usarían como sustitución del titanio que actualmente se usa como refuerzo en las intervenciones de columna y en placas para cráneo y es excesivamente caro y más pesado que algunos de los materiales descritos en este trabajo.

En los recubrimientos para materiales expuestos a la alta temperatura, como son calderas u hornos, éstos materiales también se pueden aprovechar con el subsecuente ahorro de energía por pérdidas por radiación en las paredes, los aviones furtivos o invisibles al radar, son recubiertos con una pintura de carburo de silicio, que es uno de los materiales mencionados en éste trabajo.

Por otro lado ya se han obtenido, cerámicos y vidrios, por el método de "sol-gel" en el Instituto de Investigaciones en Materiales de nuestra Universidad.

En la industria de los sistemas antibalísticos, a todos niveles en el sector de los chalecos antibalas la fibra de vidrio tiene propiedades anti traumáticas que no ofrece el kevlar fibra orgánica muy difundida en ésta industria, y en los automóviles ya es tiempo de mandar a descansar a los aceros especiales, dado que con estos materiales se logran mucho mejores resultados con un peso específico menor, y aun que resultan un poco más caros, su costo está justificado ya que su durabilidad es mucho mayor.

En la industria de las herramientas de corte de alta velocidad, con la obtención de monocristales de SiC, através de la cascarrilla de arroz e inmerasos éstos en una matriz de alúmina es otra utilidad.

Y por supuesto su factible utilización en todo el campo de autotransporte tanto en sus plantas motrices ,estructuras y exteriores.

Por la facilidad de fabricación, experimentación y relativo bajo costo en algunas de las técnicas antes mencionadas, éstas investigaciones se podrían desarrollar en las instituciones de educación superior, con la intención de que en el futuro inmediato, nuestro país y su industria se vean beneficiados, y de ésta manera contribuir a mejorar las condiciones de empleo y desarrollo.

BIBLIOGRAFÍA

- | | |
|--|-------------------------|
| 1.- CERAMIC MATRIX COMPOSITES Chapan & Hall (1993) | K.K. Chawala |
| 2.- INTRODUCCIÓN A LA METALURGIA FÍSICA Mc Graw Hill (1979) | Sydney H Avner |
| 3.- CIENCIA DE LOS MATERIALES I (Estructura) Limusa (1979) | William G. Moffatt |
| 4.- CIENCIA DE LOS MATERIALES III (Propiedades Mecánicas) Limusa (1979) | H. W. Hayden |
| 5.- MATERIAUX COMPOSITE Masson (1996) | Jean Marie Berthelot |
| 6.- INGENIERÍA QUÍMICA Marin (1980) | George Granger Brown |
| 7.- QUÍMICA BÁSICA Limusa (1985) | James E. Brady |
| 8.- DICCIONARIO PARA INGENIEROS CECSA (1998) | Luis A. Robb |
| 9.-SEGUNDO CURSO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LA SUPERFICIE DE LOS MATERIALES METÁLICOS Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS ESPAÑA (1996) | Varios |
| 10.- PEQUEÑO LAROUSSE TÉCNICO Ediciones Larousse (1980) | Tomás de Galiana Mingot |