MODELO DE OXIDACIÓN - FLUENCIA DE COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA REFORZADOS CON FIBRAS LARGAS

L. Casas, J.M. Martínez-Esnaola

CEIT – Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa,
P. Manuel Lardizabal 15, 20018 San Sebastián, y
Escuela Superior de Ingenieros, TECNUN, Universidad de Navarra,
P. Manuel Lardizabal 13, 20018 San Sebastián.

Resumen. En este trabajo se presenta un modelo de fluencia para materiales compuestos de matriz cerámica reforzados con fibras largas. El modelo considera los efectos de la oxidación de la intercara y de la matriz, la fluencia de las fibras y el descenso de la resistencia de las fibras con el tiempo. En particular, se estudia la influencia de las fases vítreas procedentes de la oxidación de ciertas matrices basadas en SiC, y su efecto sobre la transferencia de carga en la intercara fibra-matriz. El modelo determina la deformación y tiempo a rotura así como la evolución de la fracción de fibras rotas con el tiempo. Se han realizado simulaciones para el caso de un compuesto tejido SiC_f/SiC (CERASEP®410) y se han comparado con resultados experimentales de ensayos realizados a 1000 y 1100ºC. El modelo predice que la fractura inestable del compuesto se produce para una fracción de fibras rotas del 14%.

Abstract. A creep-oxidation model is presented for continuous fibre-reinforced ceramic matrix composites at high temperature. The model includes the effects of interface and matrix oxidation, creep of the fibres and degradation of fibre strength with time. In particular, the influence of the glassy phases resulting from the oxidation of certain types of SiC based matrices is discussed. Model predictions of strain evolution and time to failure are presented for the case of a woven Hi-Nicalon™/SiC composite (CERASEP®410) and compared to experimental results at 1000 and 1100ºC. It is found that a fraction of broken fibres of about 14% triggers the unstable failure of the composite.

1. INTRODUCCIÓN

Dado que los compuestos de matriz cerámica presentan un gran atractivo para su utilización en aplicaciones a alta temperatura (por ejemplo, en turbinas de gas), numerosos autores han analizado y modelizado el comportamiento de las fibras, la intercara y la matriz, en condiciones de oxidación, debido a su influencia sobre las propiedades del material y su evolución con el tiempo [1–4]. En este artículo se presenta un modelo de fluencia a alta temperatura para materiales compuestos de matriz cerámica, basado en la pérdida de intercara y la formación de nuevas fases por efecto de la oxidación, y en la evolución de las propiedades mecánicas de la intercara con el tiempo. Se comparan las predicciones del modelo con los resultados de los ensayos de fluencia realizados con el CERASEP®410 [5]. Se trata de un CMC multicapa de SiC y B_4C reforzado con fibras de SiC Hi-Nicalon (Nippon Carbon Co., Japón), recubiertas con una intercara de carbono. La matriz multicapa es una matriz autosellante, lo que implica que el agrietamiento inicial de la matriz permite una entrada limitada de oxígeno y se produce la oxidación de la matriz formándose un vidrio sellante que actúa sellando las grietas producidas dificultando la sucesiva entrada de oxígeno.

2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO

Consideremos un composite unidireccional ideal en el que las fibras están recubiertas por una fina capa de carbono, que forma dos intercaras de baja energía de fractura: una entre la fibra y la capa de C y otra entre la capa de C y la matriz. El compuesto está sometido a una tensión axial remota, σ_c. Cuando la tensión aplicada sobrepasa el valor de la tensión de agrietamiento de la matriz, se forma una serie de grietas aproximadamente paralelas, perpendiculares a la dirección de carga. Las grietas se consideran igualmente espaciadas a una distancia l_c. Una vez agrietada la matriz, la tensión axial en la fibra en el plano de la grieta aumenta para soportar la tensión total de compuesto. A medida que nos alejamos del plano de la grieta, la matriz empieza a resistir su parte de carga, y la tensión axial en la fibra, σ_f, disminuye con una pendiente

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = -\frac{2\tau}{r} \tag{1}$$

donde r es el radio de la fibra, τ es la tensión de deslizamiento en la intercara y z la coordenada axial que representa la distancia al plano de la grieta. Suponiendo una tensión de deslizamiento constante, la

distribución de tensiones a lo largo de la fibra puede expresarse como

$$\sigma_f(z) = S - \frac{2\tau z}{r} \qquad 0 \le z \le l_c/2 \tag{2}$$

donde S es la tensión axial en la fibra en el plano de la grieta y l_c es el espaciado entre grietas. De esta forma, la tensión en la fibra irá disminuyendo a lo largo de una distancia $l_c/2$, a menos que a una cierta distancia $l^* < l_c/2$ se alcance la tensión correspondiente a la situación de iso-deformación de fibra y matriz, σ_{f0}. En este caso, la tensión en la fibra disminuye a lo largo de una longitud l^*, y se mantiene constante, con valor σ_{f0}, entre l^* y $l_c/2$. La tensión de equilibrio, σ_{f0}, viene dada por

$$\sigma_{f0} = \frac{E_f \sigma_c}{E_f V_f (1-\Phi) + E_m V_m} \tag{3}$$

donde E_f y E_m son los módulos de Young de fibra y matriz, respectivamente, V_f y V_m son las fracciones volumétricas de fibra y matriz, y Φ es la fracción de fibras rotas, es decir, $\Phi = 1-(N/N_0)$, siendo N el número de fibras intactas y N_0 el número inicial de fibras.

Considerando un reparto global de carga, el equilibrio de fuerzas en el plano de la grieta proporciona la relación entre la tensión aplicada al compuesto, σ_c, y la tensión máxima en la fibra, S:

$$\sigma_c = V_f \left[S(1-\Phi) + \frac{2\tau}{r} l_f \Phi \right] \tag{4}$$

donde l_f es la longitud media de extracción de fibras.

Suponiendo que la resistencia de las fibras puede describirse mediante una distribución de Weibull de dos parámetros [6], la probabilidad de fallo de las fibras en un instante t vendrá dada por

$$\Phi(t) = 1 - \exp\left\{ - \int_{\text{área}} \frac{1}{A_0} \left(\frac{\sigma_f(z,t)}{\sigma_0(t)} \right)^m dA \right\} \tag{5}$$

donde σ_0 es la resistencia característica de Weibull para una fibra de superficie $A_0 = 2\pi r l_0$ sometida a tracción uniforme, y m el módulo de Weibull. En este modelo, σ_0 se considerará dependiente del tiempo, para tener en cuenta los procesos de degradación que conducen a la pérdida de propiedades de las fibras con el tiempo a alta temperatura. Suponiendo un espaciado periódico de grietas, la probabilidad de fallo de una fibra a lo largo de una longitud de referencia, L, en una probeta de tracción puede escribirse como

$$\Phi(t) = 1 - \exp\left\{ -2 \frac{1}{(\sigma_0(t))^m l_0} \frac{L}{l_c} \int_0^{\frac{l_c}{2}} (\sigma_f(z,t))^m dz \right\} \tag{6}$$

Consideremos que nuestro compuesto ideal se calienta en aire a una temperatura $T \ge 1000$ºC. A temperaturas entre 650 y 900ºC, la oxidación del carburo de boro, B_4C, da lugar a la formación de óxido de boro (vítreo), B_2O_3. A temperaturas superiores a 900ºC, el óxido de boro se volatiliza y se produce la oxidación de los otros dos compuestos de la matriz, SiC y SiBC, formándose principalmente óxido de silicio, SiO_2 y fases vítreas (borosilicatos) [2]. Estos vidrios actúan sellando las grietas y dificultando el progresivo paso de oxígeno y, por consiguiente, retardando la oxidación a estas temperaturas. A medida que la capa de carbono se oxida o agrieta, el vidrio se introduce entre la fibra y la matriz, provocando una transferencia de carga con una tensión de deslizamiento, τ_g, típicamente mas baja que la tensión de deslizamiento inicial de la intercara, τ.

Debido a la oxidación, la intercara de carbono va desapareciendo a lo largo de la longitud de la fibra (siendo sustituida por las distintas fases vítreas que se forman) a una velocidad $d\zeta/dt$, donde ζ es la longitud de carbono perdida a cada lado de la grieta. En consecuencia, el perfil de tensiones resultante puede ser más complejo que el puramente lineal (o bilineal) definido por la ecuación (2) y dependerá del instante de tiempo considerado, del espaciado de grietas, l_c, de la longitud de intercara oxidada, ζ, y de la tensión de equilibrio de deformaciones, σ_{f0}. Se pueden presentar diferentes perfiles de tensiones a lo largo de la fibra (Fig. 1), descritos por las zonas con tensión de deslizamiento τ_g o τ. Sustituyendo los perfiles de tensión en la ecuación (6) se obtiene la fracción de fibras rotas en cada instante de tiempo, $\Phi(t)$.

Una de las variables que definen el perfil de tensiones en la fibra es la tensión en la fibra en el plano de la grieta de la matriz, S, que, a su vez, depende de Φ (véase la ecuación (4)). Esto significa que, para cada instante de tiempo, Φ y S deben obtenerse a partir de las ecuaciones (4) y (6), de manera que el problema es no lineal y ha de resolverse numéricamente. La evolución de Φ con el tiempo permite además predecir el instante de fallo como aquél en el que $\Phi = 1$.

Una vez resuelta la evolución del perfil de tensión en la fibra, la deformación elástica media del compuesto, ε_e, puede obtenerse mediante la integración de la tensión axial en la fibra:

$$\varepsilon_e(t) = \frac{2}{E_f l_c} \int_0^{\frac{l_c}{2}} \sigma_f(z,t) dz \tag{7}$$

A estas temperaturas, tanto las fibras como la matriz sufren deformaciones dependientes del tiempo

(fluencia o relajación de tensiones). Una vez agrietada la matriz y consumida la intercara de carbono, el comportamiento del material está controlado por la fluencia de las fibras [7]. La velocidad de deformación de las fibras en el estado estacionario de fluencia viene dada por

$$\dot{\varepsilon}_c(t) = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\left(\sigma_f(z,t)\right)^n \qquad (8)$$

donde A_0 y n son constantes, Q es una energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. La deformación media de fluencia de la probeta vendrá dada por:

$$\varepsilon_c(t) = \frac{2A_0}{l_c}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\int_0^t\left[\int_0^{\frac{l_c}{2}}\left(\sigma_f(z,t)\right)^n dx\right]dt \qquad (9)$$

Por tanto, la deformación total, ε_t, será:

$$\varepsilon_t(t) = \varepsilon_e(t) + \varepsilon_c(t) \qquad (10)$$

3. PARÁMETROS DEL MODELO

El modelo descrito se ha aplicado a los ensayos de fluencia realizados con el CERASEP®410. Los parámetros del material utilizados en el modelo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros del material utilizados en el modelo [8].

Parámetro	Símbolo	Valor
Radio de las fibras	r	7.5 μm
Módulo de Young de las fibras	E_f	270 GPa
Módulo de Young de la matriz	E_m	400 GPa
Fracción vol. de fibras (1)	V_f	0.20
Fracción vol. de matriz	V_m	0.29
Longitud calibrada de la probeta	L	25 mm
Resistencia de las fibras en el estado inicial (Weibull)	m l_0 σ_0	6 25 mm 2590 MPa
Longitud de extracción de fibras	l_f	Variable
Espaciado de grietas	l_c	Variable
Tensión de deslizamiento del vidrio	τ_g	2.2 – 13.5 MPa
Fluencia de las fibras (2)	A_0 n Q	0.0667 2.20 367 kJ/mol
Tensión de deslizamiento de la intercara	τ	Variable
Longitud de intercara oxidada	ζ	Variable

(1) en dirección de carga

(2) cuando $\dot{\varepsilon}$ está en s^{-1} y la tensión en MPa

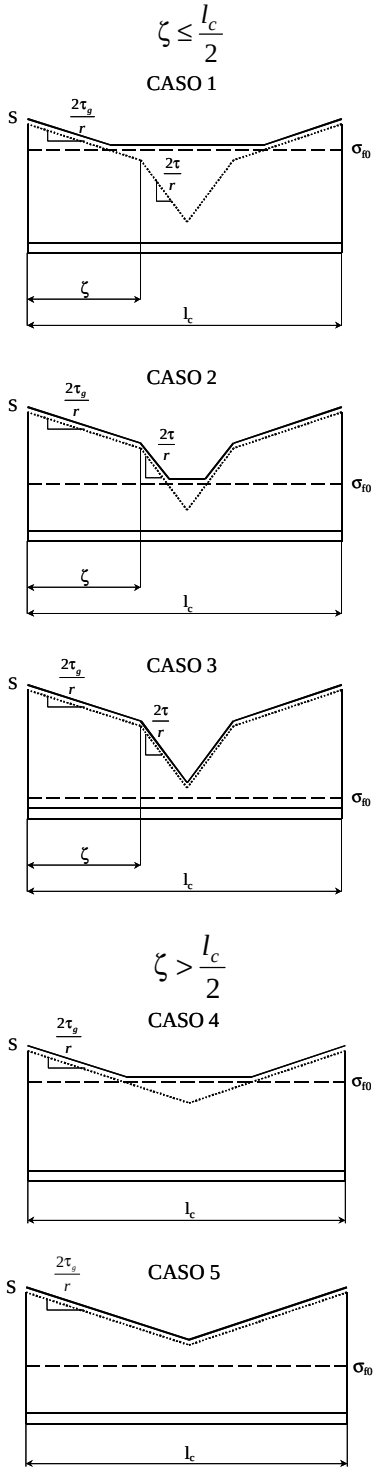


Fig. 1. Posibles perfiles de tensión en la fibra (la línea continua representa el perfil real). Obsérvese que la expresión $\zeta > l_c/2$ de los casos 4 y 5 se usa sólo para representar que se ha perdido toda la intercara de C. Realmente, cuando $\zeta = l_c/2$ toda la intercara ha desaparecido.

3.1. Oxidación de la intercara

Filipuzzi y Naslain [3] han medido y modelizado la variación de longitud (desaparición) de una intercara

de carbono (para el caso de fibras de Nicalon y matriz de SiC) de 0.1 mm de espesor en una atmósfera de 100 kPa de presión de oxígeno (Fig. 2) suponiendo que la oxidación ocurre según la reacción

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{11}$$

Para su utilización en el presente modelo, estos datos se han ajustado mediante una ecuación del tipo:

$$\zeta = \theta_1\left(1 - e^{-\theta_2 t}\right) \tag{12}$$

donde θ_1 y θ_2 son parámetros de ajuste dependientes de la temperatura. Los parámetros θ_1 y θ_2 se han calculado para las distintas temperaturas disponibles. La dependencia de θ_1 y θ_2 con la temperatura se ha ajustado, a su vez, mediante leyes de tipo Arrhenius:

$$\theta_1 = 7.021\times10^{-3}\exp\left(8231/T\right) \tag{13a}$$

$$\theta_2 = 227.1\times10^{-3}\exp\left(-17090/T\right) \tag{13b}$$

donde T es la temperatura absoluta, θ_1 viene dado en mm y θ_2 en s^{-1}. La combinación de las ecuaciones (12)-(13) proporciona los ajustes que se muestran en la Fig. 2.

La longitud de intercara oxidada que se muestra en la Fig. 2 corresponde a un caso de ausencia de vidrio sellante entre fibra y matriz. La aparición de este vidrio sellante conlleva una menor actividad de oxígeno (disminuirá la presión de oxígeno), con el consiguiente retardo en los distintos fenómenos de oxidación que tienen lugar, tanto en la superficie de la fibra como en la matriz en contacto con la fibra. El retardo de los fenómenos de oxidación, como consecuencia de la reducción de la actividad de oxígeno por difusión a través de las fases vítreas, puede representar varios órdenes de magnitud en el tiempo de oxidación. Este efecto de retardo se ha incorporado al modelo introduciendo un factor de retardo de oxidación, b (que se discutirá posteriormente), en la ecuación (12), que queda, finalmente, de la forma siguiente:

$$\zeta = \theta_1\left(1 - e^{-\theta_2 t/b}\right) \tag{14}$$

3.2. Propiedades mecánicas de las fibras

Otro factor considerado en el modelo es la degradación de las fibras a alta temperatura con la consecuente pérdida de propiedades mecánicas. Este efecto provoca un descenso de la resistencia característica de las fibras (Weibull), σ_0, con el tiempo y el consiguiente aumento de la probabilidad de fallo de las fibras (ecuación (6)). Únicamente se han encontrado datos sobre la evolución de la resistencia de las fibras de Nicalon NL201 con el tiempo de ensayo a una temperatura de 1000ºC [9]. Se ha considerado que la pérdida de propiedades en las fibras de Hi-Nicalon se produce igualmente, pero de forma más lenta dado su mejor comportamiento a fluencia frente al Nicalon [10]. Se ha encontrado que un factor de tres como retardo de la degradación con respecto a las fibras Nicalon NL201 proporciona resultados satisfactorios. Así, el descenso de las propiedades del Hi-Nicalon con el tiempo de ensayo (Fig. 3) se ha ajustado mediante la ecuación

$$\sigma_0 = \begin{cases} 2625 & \text{si } t < 30 \text{ h} \\ 5510t^{-0.218} & \text{si } t > 30 \text{ h} \end{cases} \tag{15}$$

donde t se expresa en horas y σ_0 en MPa.

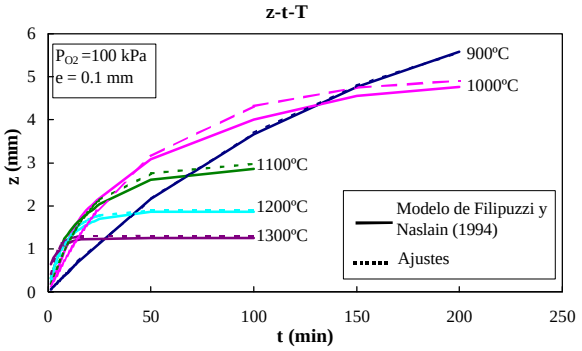


Fig. 2. Longitud de intercara oxidada frente al tiempo: modelo de Filipuzzi y Naslain [3] y ajuste dado por la ecuación (12).

Se ha considerado un intervalo de tiempo durante el cual no se produce un descenso apreciable en la resistencia de las fibras. Esto es debido a la existencia de un periodo de "incubación" a partir del cual se empieza a manifestar el daño en la fibra, de manera similar a lo que ocurre en el caso de las fibras de Nicalon [11]. En este modelo se supone que la resistencia de la fibra permanece constante hasta que la capa de óxido adquiere el tamaño de defecto crítico asociado a la resistencia de la fibra en su estado inicial. A partir de este momento, los defectos originados por la oxidación superan el tamaño crítico inicial y se convierten en los nuevos tamaños críticos, disminuyendo así la resistencia. La relación entre la tenacidad de las fibras, K_{IC}, y su resistencia, σ_0, puede escribirse como

$$K_{IC} = Y\sigma_0\sqrt{\pi a} \tag{16}$$

donde Y es un factor de forma y a es el tamaño del defecto. Suponiendo una cinética de oxidación parabólica, $a \propto \sqrt{t}$, se tiene que

$$K_{IC} \propto Y\sigma_0\sqrt{\pi}\, t^{1/4} \tag{17}$$

Finalmente, suponiendo que el factor de forma no varía apreciablemente y que la tenacidad de las fibras se mantiene constante resulta que

$$\sigma_0 \propto t^{-1/4} \tag{18}$$

El exponente teórico −1/4 es muy próximo al valor −0.218 resultante del ajuste (véanse la ecuación (15) y la Fig. 3) que se utilizará en los cálculos.

3.3. Tensión de deslizamiento de la intercara

Otro aspecto considerado es la evolución de la tensión de deslizamiento de la intercara en la zona no afectada por el vidrio. Mediante ensayos de nanoindentación, se ha encontrado que la tensión de deslizamiento aumenta con el tiempo de ensayo, independientemente de la temperatura (Fig. 4). Dada la escasez de datos a este respecto, se ha utilizado una interpolación lineal en la evolución de la tensión de deslizamiento con el tiempo.

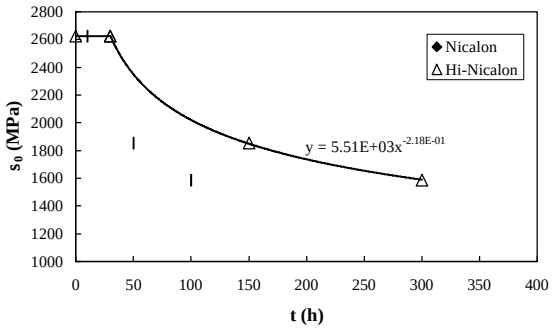


Fig. 3. Degradación de las fibras de Nicalon NL201 con el tiempo de ensayo a 1000ºC [9] y estimación utilizada en este trabajo para el Hi-Nicalon, suponiendo que la degradación se ralentiza en un factor de tres.

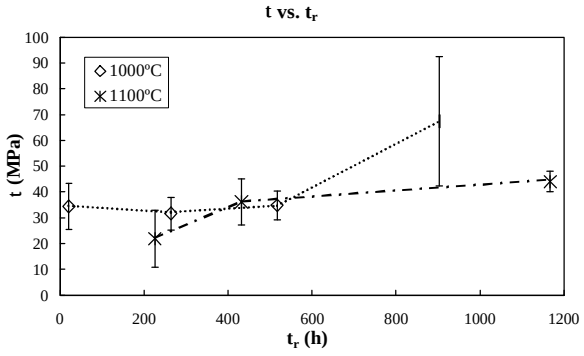


Fig. 4. Evolución de la tensión de deslizamiento de la intercara con el tiempo a rotura.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dada la falta de datos existentes en la bibliografía para cuantificar el retardo que se produce en los fenómenos de oxidación así como la variación de la tensión de deslizamiento en la intercara debido a la presencia del vidrio sellante, se han realizado simulaciones utilizando diferentes valores del factor de retardo de oxidación, b (ecuación (14)), y de tensiones de deslizamiento, τ_g, en el vidrio. Las Figs. 5–7 muestran las curvas experimentales deformación–tiempo y las predicciones del modelo para tres ensayos. El valor de τ_g se encuentra entre 3 y 11 MPa, en buen acuerdo con los valores para vidrios encontrados en la bibliografía (véase Tabla 1), mientras que el factor de retardo de oxidación, b, se encuentra entre 5000 y 10000. A pesar de que hay incertidumbres obvias en el valor de estos parámetros, el modelo predice satisfactoriamente la forma general de las curvas deformación-tiempo así como la deformación final y el tiempo a rotura. Como se ha descrito anteriormente, el modelo calcula la evolución de la fracción de fibras rotas, Φ, con el tiempo, y predice el fallo del compuesto cuando $\Phi = 1$. En las Figs. 5–7 se muestra también la evolución de la fracción de fibras rotas con el tiempo. En todos los casos, el modelo predice una velocidad de rotura de fibras creciente (pendiente creciente en las curvas Φ–t). Este hecho refleja la aceleración en el proceso de daño de las fibras a medida que aumenta la carga transferida y disminuye la resistencia de las fibras "supervivientes". También se deduce del modelo que la rotura del compuesto sucede de manera prácticamente súbita cuando la fracción de fibras rotas es, aproximadamente, 0.14 (los valores obtenidos en las simulaciones se encuentran entre 0.12 y 0.16), indicando que las fibras "supervivientes" no son capaces de soportar la carga con ese nivel de daño. En las gráficas, el origen de la flecha indica el valor de Φ que desencadena la fractura inestable del compuesto.

5. CONCLUSIONES

Se ha presentado un modelo de oxidación–fluencia para compuestos de matriz cerámica reforzados con fibras largas. El modelo tiene en cuenta la oxidación de la intercara y de la matriz, y la fluencia y degradación de las propiedades mecánicas de las fibras con el tiempo a alta temperatura. El modelo estima el efecto de las fases vítreas procedentes de la oxidación de la matriz en la transferencia de carga entre fibras y matriz. El agrietamiento de la matriz provoca un progresivo aumento de la carga en las fibras, que, combinado con su degradación, provoca el fallo final del compuesto. Las curvas deformación–tiempo predichas por el modelo, reproducen satisfactoriamente los registros experimentales. Cuando la fracción de fibras rotas es, aproximadamente, 14% se produce la fractura inestable del material.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte del proyecto Brite-EuRam BE97-4020 financiado por la Unión Europea, coordinado por Rolls-Royce plc, en colaboración con Roll-Royce

Deutschland, MTU, ITP, Ansaldo Ricerche, QinetiQ, IE-JRC Petten y CEIT.

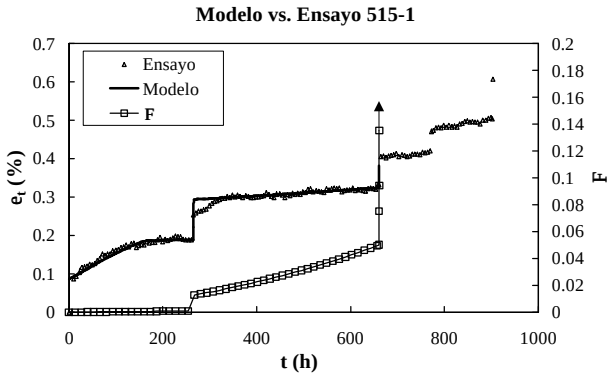


Fig. 5. Curva experimental y predicción del modelo (deformación y evolución de Φ) para el ensayo 515-1 (1000ºC, 115-170-220-250-300 MPa). La mejor predicción se produce para b = 5000 y τ_g = 3 MPa.

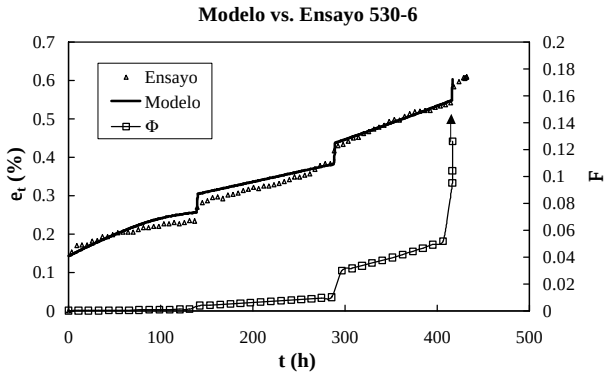


Fig. 6. Curva experimental y predicción del modelo (deformación y evolución de Φ) para el ensayo 530-6 (1100ºC, 150-175-200-225 MPa). La mejor predicción se produce para b = 10000 y τ_g = 11 MPa.

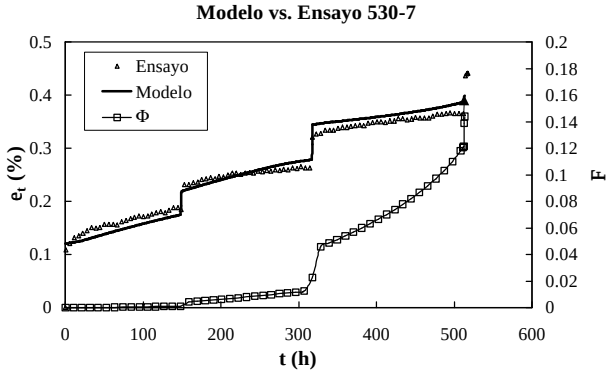


Fig. 7. Curva experimental y predicción del modelo (deformación y evolución de Φ) para el ensayo 530-7 (1100ºC, 150-180-210-240 MPa). La mejor predicción se produce para b = 10000 y τ_g = 7 MPa.

REFERENCIAS

[1] Takeda M, Urano A, Sakamoto J, Imai Y. Microstructure and oxidation behavior of silicon carbide fibres derived from polycarbosilane. J Am Ceram Soc 83, 1171-1176 (2000).

[2] Viricelle JP, Goursat P, Bahloul-Hourlier D. Oxidation behaviour of a multilayered ceramic-matrix composite $(SiC)_f/C/(SiBC)_m$. Comp Sci Tech 61, 607-614 (2001).

[3] Filipuzzi L, Naslain R. Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: II, Modelling. J Am Ceram Soc 77, 467-480 (1994).

[4] Lara-Curzio E, Ferber MK, Tortorelli PF. Interface oxidation and stress–rupture of Nicalon™/SiC CFCCs at intermediate temperatures. Key Eng Mater 127-131, 1069-1082 (1997).

[5] Casas L, Elizalde MR, Sánchez JM, Puente I, Martínez-Esnaola JM, Martín-Meizoso A, Fuentes M. Comportamiento a fluencia de un material compuesto tejido SiC/SiC. Anales de Mecánica de la Fractura 18, 316-320 (2001).

[6] Weibull W. A statistical distribution of wide applicability. J Appl Mech 18, 293-297 (1951).

[7] Casas L, Elizalde MR, Martínez-Esnaola JM. Interface characterisation and correlation with the creep behaviour of a 2.5D SiC/C/SiC composite. Comp Part A 33, 1449-1452 (2002).

[8] Casas L. Fluencia de CMCs reforzados con fibras largas. Tesis Doctoral, Escuela Superior de Ingenieros, TECNUN, Universidad de Navarra, San Sebastián.

[9] Tressler RE. Recent developments in fibers and interphases for high temperature ceramic matrix composites. Comp Part A 30, 429-437 (1999).

[10] Bodet R, Bourrat X, Lamon J, Naslain R. Tensile creep behaviour of a silicon carbide-based fibre with low oxygen content. J Mater Sci 30, 661-677 (1995).

[11] Bunsell AR, Berger MH. Fine diameter ceramic fibres. J Eur Ceram Soc 20, 2249-2260 (2000).