

Infiltración de materiales de refuerzo en el comportamiento frente a la oxidación y propiedades mecánicas en materiales compuestos de carbono reforzados con fibra de carbono

J.M. JIMÉNEZ, R. CALABRÉS, S. GUZMÁN, J.M. MOTA*

Dpto. Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III de Madrid
Avda. de la Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid.

El objeto del presente trabajo consiste en adecuar distintos métodos para la incorporación de materiales de refuerzo como el SiC y B₄C a materiales compuestos de carbono, reforzados con fibra de carbono. Se utilizaron breas de impregnación de petróleo (en frío y en caliente) y tolueno como vehículos para la incorporación de los materiales de refuerzo y materiales inhibidores de oxidación como B₂O₃, H₃BO₃ y B₄C a las matrices de C/C. Se utilizaron crisoles herméticos con grafito en polvo en su interior para obtener la carbonización de las muestras. Se emplearon atmósferas fuertemente oxidantes para provocar la oxidación y degradación de la matriz compuesta tras el proceso de carbonización. También se evaluaron cuáles de los métodos ensayados producen un mayor incremento de las propiedades mecánicas y protección contra la oxidación de los materiales finales obtenidos. Los distintos materiales ensayados fueron estudiados mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido y microanálisis mediante energías dispersivas. Así mismo, se evaluaron los resultados de los ensayos de flexión obtenidos.

Palabras clave: Materiales compuestos C/C, oxidación, propiedades mecánicas, infiltración.

Infiltration of reinforcement materials in the oxidation behaviour and the mechanical properties to carbon fiber reinforced carbon matrix (C/C) composites

In the present study, attention was focused on the adaptation of different methods in order to incorporate reinforcement materials just like SiC and B₄C to carbon fiber reinforced carbon matrix (C/C) composites. Hot petroleum pitch impregnation and also at room temperature, and toluene were used as drivers to incorporate reinforcement materials and oxidation inhibitors, just like B₂O₃, H₃BO₃ and B₄C to (C/C) matrix. Hermetic crucibles and graphite have been used in order to obtain carbonization process. Oxidizing atmospheres were used in order to improve the oxidation matrix after the carbonization process. Different methods of infiltration have been evaluated in order to test which of these produce bigger increment on mechanical properties and oxidation protection of the final materials. The different tested materials were studied by means of techniques like scanning electron microscopy (SEM) and micro-analysis by energy dispersive spectroscopy (EDS). Results of flexural test were finally compared.

Keywords: Carbon/carbon composites, oxidation, mechanical properties, infiltration

1. INTRODUCCIÓN

Tanto el carbono como el grafito reforzados con fibra de carbono constituyen un tipo de material compuesto de altas prestaciones, dada su elevada resistencia mecánica, baja densidad y alta resistencia al choque térmico. Como inconveniente presentan una baja resistencia a la oxidación cuando la temperatura de utilización alcanza los 400°C (1,2)

Su proceso de fabricación tiene como resultado la aparición de dos tipos de defectos:

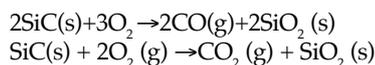
- Una porosidad elevada del material acabado, ya que quedan espacios libres entre las fibras durante el conformado que no son alcanzados por los materiales precursores de la matriz.
- Aparición de microfisuras dada la diferencia existente entre los coeficientes de dilatación de la matriz de carbono y de la fibra de refuerzo empleada.

El objetivo de la infiltración (3) conjunta de inhibidores de

oxidación y materiales de refuerzo (4), va encaminado por un lado a la reducción de la porosidad superficial y mejora que este aspecto tiene sobre el comportamiento frente a la oxidación (5,6), (limitando la cantidad de aire que puede almacenar la matriz e impidiendo el acceso del mismo desde el exterior), y por otro, mejorar las propiedades mecánicas dependientes de la naturaleza de la unión entre el material infiltrado y la matriz.

En presencia de oxígeno, las matrices de carbono comienzan su oxidación a temperaturas del orden de 350°C (matrices carbonizadas) y 450°C (matrices grafitizadas). Elementos como el sodio, potasio y calcio presentes en la matriz, son los principales precursores de los procesos de oxidación a alta temperatura de la fibra de carbono empleada como refuerzo que sufren este tipo de materiales (7). Ésta es una de las causas que limita el comportamiento en servicio de este tipo de materiales. Para minimizar este problema se utilizará el SiC (8), que además

de ser un material que mejora las propiedades mecánicas, se le puede considerar como material trampa de oxígeno, ya que al reaccionar con él, forma capas de óxido, las cuales forman barreras frente a la difusión del oxígeno, protegiendo al material de la posterior oxidación (9). El SiC que quede en superficie después de la infiltración podrá reaccionar con el oxígeno de la atmósfera formando un vidrio de SiO₂ cuando los tiempos de exposición son prolongados. Las posibles reacciones que tienen lugar son:



Se consideran materiales inhibidores aquellos que reducen la velocidad de reacción entre el carbono y el oxígeno por obstrucción y bloqueo de los puntos activos de la fibra de carbono (10).

Se utilizó el B₄C porque además de ser material de refuerzo, durante su calentamiento se produce parcialmente la oxidación del B, generando óxido en forma de vidrio (B₂O₃), bloqueando los puntos activos de la fibra de carbono e impidiendo la oxidación de ésta. El B₂O₃ tiene una alta presión de vapor que impide su aplicación a altas temperaturas (11,12,13).

El B₂O₃ que queda en la superficie después de la infiltración se vaporiza parcialmente cuando la atmósfera es oxidante a altas temperaturas y largos periodos de exposición. Además es muy sensible a la humedad y se puede hidrolizar formando ácido bórico, aumentando su volumen en un 125% (14), lo cual facilita su posterior desprendimiento de la superficie.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales de partida

El material compuesto a reforzar mediante infiltración tiene forma de hojas de un espesor medio de 3 mm y está constituido por una matriz de carbono reforzado con fibra de carbono (PAN). La fibra de refuerzo está tejida con alineamiento de sus fibras de 0°/90°. Las propiedades mecánicas del material inicial fueron de 1.38-1.48 (g/cm³) para la densidad; 10% de porosidad abierta (medida realizada con un picnómetro de Helio, marca Micromeritics, modelo AccPyc 1330 a una temperatura de 25.9°C y 5 purgas); 110-130 MPa de resistencia a la flexión en tres puntos (medida con una prensa marca Microtest ASI con una célula de carga de 10 KN) y 55-65 MPa de resistencia a la tracción (medida con una prensa marca Microtest M085, con una célula de carga de 1 KN).

Se utilizaron breas de petróleo como vehículo de infiltración de los materiales de refuerzo para el material compuesto (15). Existen en el mercado dos tipos de breas, de carbón y de petróleo. Dentro de las de petróleo podemos hacer una segunda división que consiste en breas de impregnación y breas ligantes. Las propiedades de la brea empleada fueron 91°C como punto de reblandecimiento, 45% de rendimiento en carbono y 21% de insolubles en tolueno.

Las breas de impregnación al carecer de partículas sólidas son más adecuadas para la infiltración cuando se consiguen las condiciones de viscosidad adecuadas.

Los materiales que se infiltraron cumplen dos requerimientos que son:

- Mejora del comportamiento frente a la oxidación de la

fibra de refuerzo del material compuesto a altas temperaturas (infiltrando B₄C, H₃BO₃ y B₂O₃).

- Mejora del comportamiento mecánico del material compuesto (infiltrando SiC y B₄C).

De los materiales de refuerzo a infiltrar, sólo se sometieron a procesos de molienda de alta energía, aquellos que presentaban un tamaño de partícula elevado. Dicho tamaño de partícula fue medido empleando un analizador de partículas láser en vía húmeda Analysette 22 Fritsch. El SiC original tenía un tamaño medio de partícula de 45.81 μm pasando a un tamaño medio de 1.06 μm tras un proceso de molienda de 10 horas a 350 rpm en un molino planetario Pulverisette 5 Fritsch. El resto de materiales presentaban un tamaño de partícula de 1.26 μm para el B₄C y 1.06 μm para el SiC.

2.2. Preparación de muestras

Se prepararon probetas de material compuesto de dimensiones 31 x 12 x 3 mm, que fueron sometidas a un lavado posterior con metanol en baño de ultrasonidos. Se utilizaron idénticas probetas para la caracterización inicial del material, ensayos de oxidación empleando un horno-reactor de atmósfera oxidante modelo Chesa, microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando un microscopio electrónico Phillips XL-30, el cuál tenía acoplado un detector de energías dispersivas (EDS) marca EDAX. Así mismo se realizaron ensayos de flexión en tres puntos mediante una prensa Microtest ASI con una célula de carga de 10 KN.

El estudio de las probetas mediante MEB requirió una preparación inicial mediante el corte transversal de las mismas, seguido de un pulido con pasta de diamante. Los restos producidos en esta última fase de preparación fueron eliminados mediante un lavado con metanol en baño de ultrasonidos, seguido de un calentamiento en horno de vacío a 350°C hasta conseguir la total eliminación de los disolventes.

2.3. Infiltración de la matriz de (C/C) con materiales inhibidores de oxidación y de refuerzo utilizando etanol

Se trata de introducir en la matriz distintos materiales que aporten resistencia (SiC, B₄C), así como un aumento adicional a las propiedades frente a la oxidación a alta temperatura (B₄C, B₂O₃ y H₃BO₃). La oxidación de los materiales que aportan boro genera B₂O₃ en forma de vidrio de baja viscosidad.

Para ello se han empleado diferentes disoluciones de los materiales antes referenciados en etanol al 5-10%, así como dos prensas isostáticas en función de la temperatura de trabajo. La primera de ellas es una prensa marca MEGA KS-15 con una resistencia acoplada y se utilizó para los ensayos en caliente, 120°C. Para los ensayos en frío, se ha utilizado una prensa marca EPSI, tipo CIP (cold isostatic press). En ambos casos la presión de trabajo fue de 300 MPa durante 20 min.

Se partió de una material con denominación 1001G consistente en carbono reforzado con fibra de carbono (material base). Con este material se diseñaron diferentes tratamientos que resumimos a continuación:

1001G-original: material base sin ningún tipo de tratamiento

1001G-original2: material base con un tratamiento térmico de oxidación a 1100°C durante 40 minutos.

1001G-A y 1001G-B: material base infiltrado dos veces con SiC.

1001G-C: material base infiltrado una vez con H_3BO_3 en caliente, dos veces con brea en caliente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-D: material base infiltrado una vez con B_4C a temperatura ambiente, una vez con brea a temperatura ambiente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-E: material base infiltrado dos veces con B_4C a temperatura ambiente, dos veces con brea a temperatura ambiente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-F: material base infiltrado tres veces con B_4C a temperatura ambiente, tres veces con brea a temperatura ambiente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-G: material base infiltrado tres veces con H_3BO_3 en caliente, tres veces con brea en caliente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-H: material base infiltrado una vez con B_2O_3 en caliente, dos veces con brea en caliente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-I: material base infiltrado tres veces con B_2O_3 en caliente, dos veces con brea en caliente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-J: material base infiltrado 1 vez con B_4C en caliente, dos veces con brea en caliente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-K: material base infiltrado dos veces con B_4C en caliente, dos veces con brea en caliente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

1001G-L: material base infiltrado tres veces con B_4C en caliente, una vez con brea a temperatura ambiente y con tratamiento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 minutos.

2.4. Infiltración de brea y posterior carbonización

Se requiere trabajar en condiciones adecuadas de viscosidad de la brea, para conseguir que ésta se infiltre adecuadamente en el interior de la matriz. Se procedió a la disolución de la misma en tolueno (a $90^\circ C$ y con agitación mecánica). El posterior proceso de infiltración de la brea requiere un intervalo de temperatura comprendido entre los $90-110^\circ C$, (temperatura de fusión de la brea) y los $500^\circ C$ que es la máxima temperatura de desprendimiento de gases. Este proceso requiere la utilización de una prensa isostática, la cual, se ha modificado para poder trabajar a temperatura controlada. Las temperaturas de trabajo fueron de $100-150^\circ C$.

2.5 Proceso de carbonización y posterior oxidación

Una vez obtenida la infiltración de todos los componentes (inhibidores de oxidación, materiales de refuerzo y brea), se somete a las probetas a un proceso de desgasificación durante 10 horas para la eliminación de todos los volátiles (a temperaturas inferiores a $500^\circ C$), y a una posterior etapa de carbonización con una mínima ordenación estructural a $1100^\circ C$. Esta etapa se llevó a cabo introduciendo las piezas en crisoles herméticos con grafito en polvo en su interior. En este proceso se utilizan rampas de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ C/min$.

Tras el proceso de carbonización se llevó a cabo una oxidación de las muestras durante 40 minutos a una temperatura de $1100^\circ C$, poniendo en contacto la superficie de

las muestras con una atmósfera oxidante en un horno-reactor modelo Chesa con recirculación de aire, y así conseguir las máximas condiciones de oxidación. En la figura 1 se muestran estas etapas..

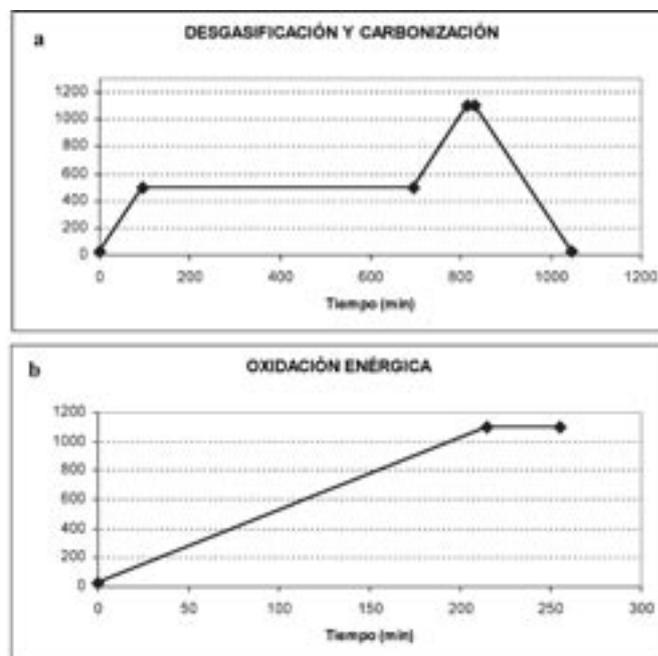


Fig. 1- En la gráfica a) se muestran las etapas de desgasificación y carbonización llevadas a cabo en el horno-reactor. En la gráfica b) se muestra la etapa de oxidación energética llevada a cabo, en este caso se trabajó con una atmósfera oxidante de aire, que es la que proporciona las condiciones de oxidación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Infiltración

El material compuesto inicial presenta una porosidad abierta media del 10%. Este elevado valor de la porosidad y gran tamaño de poro permite que partículas de material de refuerzo de elevado tamaño (alrededor de $1 \mu m$), puedan acceder hasta zonas internas de la matriz (Figura 2).

El proceso de infiltración conjunto de la brea con los materiales de refuerzo e inhibidores se realizó en tres ciclos. En la figura 3 se muestra una micrografía del material antes del proceso de infiltración así como un microanálisis correspondiente a dicho material (Figura 4). Los elementos que aparecen en la figura 4 corresponden a elementos integrantes propios del carbono reforzado con fibra de carbono. En la figura 5 se observa el material ya infiltrado donde se aprecian las partículas de SiC.

Tras el primer proceso de infiltración se observaron huecos rellenos por partículas infiltrantes que distaban más de 3 mm de la superficie de la pieza. En la figura 6 se observa la micrografía de una probeta infiltrada obtenida mediante MEB correspondiente a un corte transversal de la misma. Sucesivos ciclos de infiltración consiguen una penetración del material infiltrado y un relleno casi total de los poros existentes en la matriz del material compuesto en casi su totalidad. En el

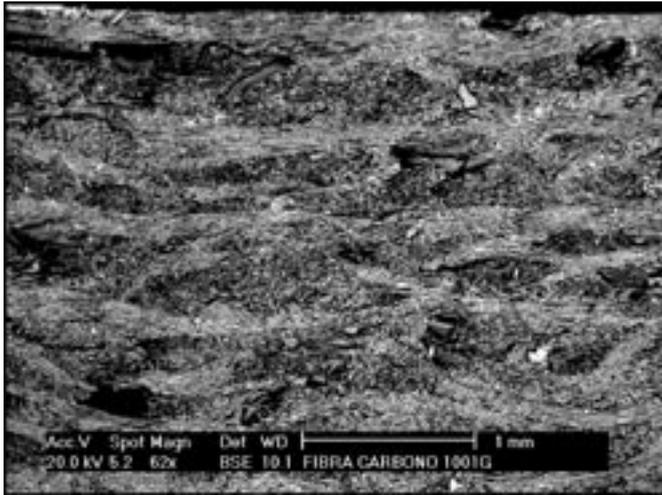


Fig. 2- Corte transversal de una probeta de material compuesto (C/C) original. Se observa tanto el espaciado interlaminar, como el elevado tamaño del poro.

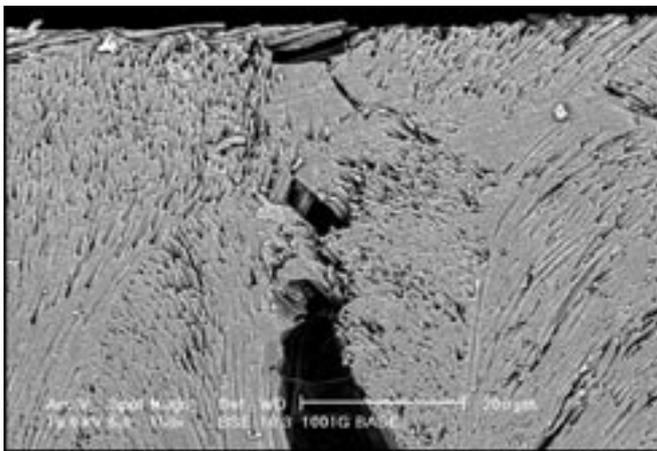


Fig. 3- Micrografía del material base antes del proceso de infiltración.

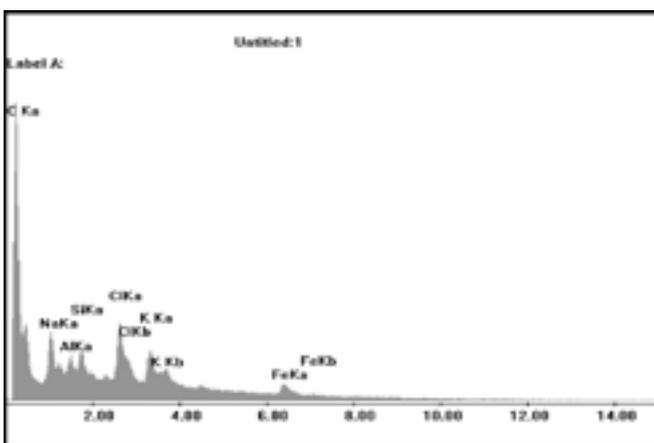


Fig. 4- Microanálisis de energías dispersivas correspondiente a la figura 3.

último ciclo de infiltración se asegura el total relleno de los poros de la matriz compuesta (Figura 7).

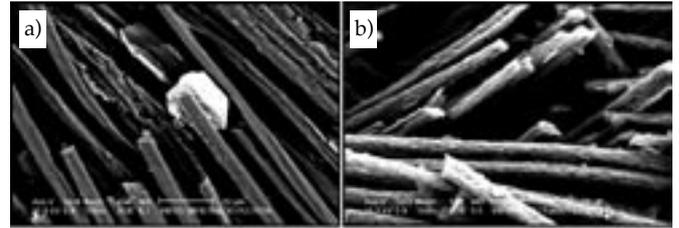


Fig. 5- Micrografías del material base, infiltrado con SiC. a) Material sin oxidar; b) Material tras el proceso de oxidación.

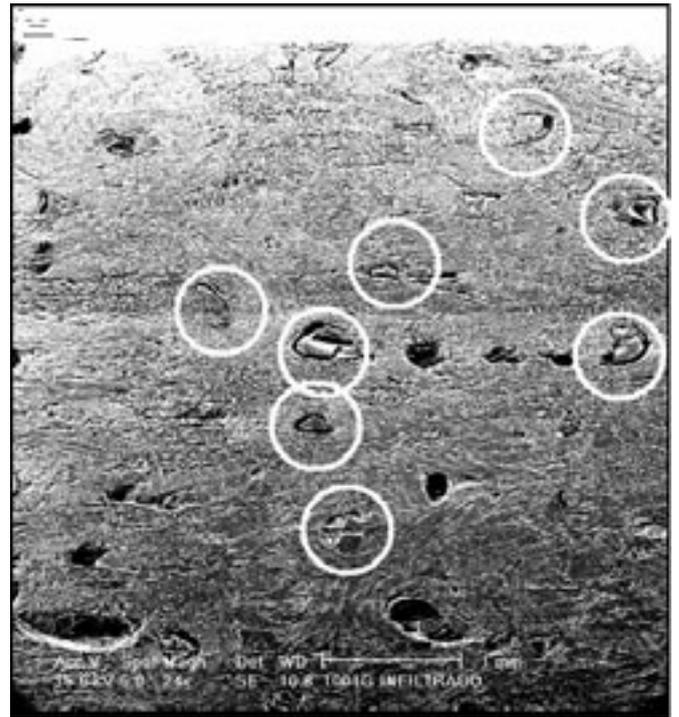


Fig. 6- Micrografía de un corte transversal de una probeta con un solo ciclo de infiltración donde se aprecia que el material infiltrado penetra mas de 3 mm. desde el exterior.

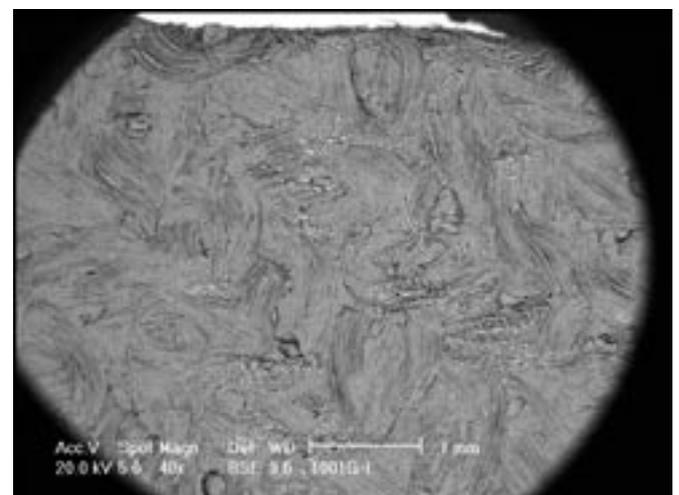


Fig. 7- Detalle de la estructura general de la matriz con tres ciclos de infiltración con óxido de boro. Dicha estructura no presenta porosidad aparente.

3.2. Ganancia de peso

El aumento de peso detectado en las diferentes probetas tras sucesivos procesos de infiltración, confirma que los vehículos para la incorporación de los materiales de refuerzo son adecuados. Dichos pesos aparecen en la Tabla I.

Las piezas ensayadas con diferentes compuestos se sometieron al ensayo de flexión en tres puntos. El resultado del mismo se observa en la Tabla I. A primera vista observamos un valor de tensión máxima de rotura para el material original de 150 MPa. Este valor se ve reducido a más de la mitad cuando dicho material se ha sometido a una oxidación a 1100°C durante 40 minutos. Ha desaparecido gran cantidad de carbono de la matriz por reacción con el oxígeno del aire, dejando la misma

TABLA I. AUMENTO DE PESO TRAS SUCESIVAS INFILTRACIONES DE DISTINTOS

PROBETA	MATERIAL INFILTRADO	PESO 0	PESO 1	PESO 2	PESO 3	% aumento	Tensión Máxima (MPa)
1001G-Original	**	**	**	**	**	**	149,43
1001G-Original 2	**	**	**	**	**	**	62,16
1001G-A	SiC a T° ambiente	2,0423	2,045	2,045	**	0,132	130,81
1001G-B	SiC a T° ambiente	1,6348	1,6387	1,6387	**	0,239	134,86
1001G-D	B ₄ C a T° ambiente	1,6888	1,6903	**	**	0,089	127,17
1001G-E	B ₄ C a T° ambiente	1,5402	1,5415	1,5415	**	0,084	134,31
1001G-F	B ₄ C a T° ambiente	1,8503	1,8513	1,8516	1,8517	0,076	149,80
1001G-C	H ₃ BO ₃ en caliente	1,6182	1,6316	**	**	0,828	155,72
1001G-G	H ₃ BO ₃ en caliente	1,7561	1,7746	1,7797	1,7838	1,577	104,58
1001G-H	B ₂ O ₃ en caliente	1,7435	1,7628	**	**	1,107	149,44
1001G-I	B ₂ O ₃ en caliente	1,6642	1,6766	1,6882	1,6887	1,472	136,24
1001G-J	B ₄ C en caliente	1,6379	1,6382	**	**	0,018	74,76
1001G-K	B ₄ C en caliente	1,7775	1,7797	1,7812	**	0,208	169,32
1001G-L	B ₄ C en caliente	1,7625	1,7649	1,769	1,776	0,136	90,90

3.2.1. Proceso a temperatura ambiente

Tras la infiltración de los materiales de refuerzo, se ha comprobado que el peso de SiC infiltrado duplica al de B₄C. Esto se debe al menor tamaño de partícula del primero respecto al segundo, que no siendo muy diferente, es suficiente para dificultar el acceso del segundo al interior de la matriz.

3.2.2. Proceso en caliente

La infiltración en caliente duplica en peso la cantidad obtenida de refuerzo infiltrado en el caso de sólidos, como B₄C y SiC con respecto a la infiltración a temperatura ambiente.

Los inhibidores de oxidación como el H₃BO₃ y el B₂O₃, infiltrados en caliente, mejoran de forma espectacular el incremento de peso del refuerzo obtenido, frente a los materiales de refuerzo (SiC y B₄C), llegando a ser 20 veces superior como ocurre en el caso del H₃BO₃ frente al B₄C.

3.3. Propiedades mecánicas

Los sucesivos procesos de infiltración llevados a cabo en este estudio, tuvieron como objetivo, entre otros, conseguir una buena unión entre la matriz y las partículas de material infiltrado. Esta unión lleva consigo una reducción de la porosidad, y por consiguiente, un aumento de la densidad del material, lo que provoca una mayor resistencia mecánica.

con una estructura totalmente porosa y abierta.

Tras los diferentes ensayos de infiltración llevados a cabo, podemos comprobar que se mantienen valores de resistencia máxima muy próximos a los del material original, es decir, pese a que el material ha sufrido un proceso de calentamiento a 1100°C durante 40 minutos, los materiales infiltrados han conseguido mantener las propiedades del material de carbono reforzado con fibra de carbono (C/C), como si no hubiera sufrido ningún tratamiento térmico.

Así mismo, y para infiltraciones llevadas a cabo con B₄C en caliente, seguido de infiltración con brea, también en caliente, se han conseguido valores aún mayores de tensión máxima que para el material original.

3.4. Carbonización

La utilización de crisoles herméticos donde se introduce la muestra ya infiltrada junto con grafito, para su carbonización, produce buenos resultados como se aprecia en la figura 8, donde aparece una matriz ya carbonizada que no presenta zonas decarburadas ni poros. La fibra de refuerzo no ha sufrido oxidación como la que se observa en la figura 9.

La introducción en los crisoles herméticos de grafito en polvo junto con la probeta a carbonizar, además de producir buenos resultados en cuanto a carbonización, abarata los costes del proceso, ya que no es necesaria la utilización de atmósferas controladas para evitar la oxidación y la consiguiente pérdida

de propiedades mecánicas que se producirían durante la carbonización.

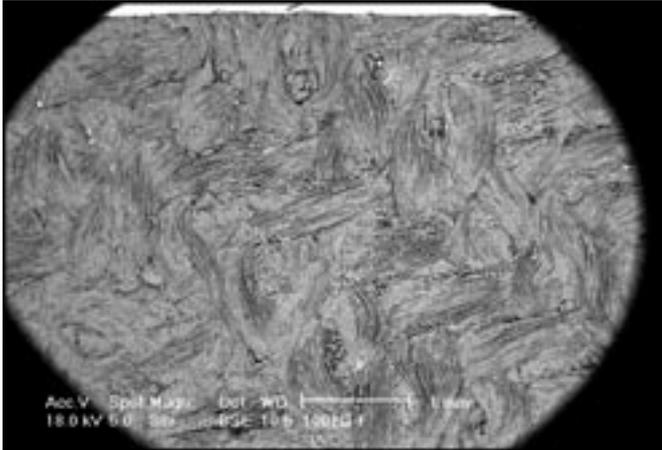


Fig. 8- Micrografía que representa el correcto aspecto de la matriz del material compuesto, tras el proceso de carbonización llevado a cabo en crisoles herméticos junto con el grafito. Esta pieza fue infiltrada con B_4C

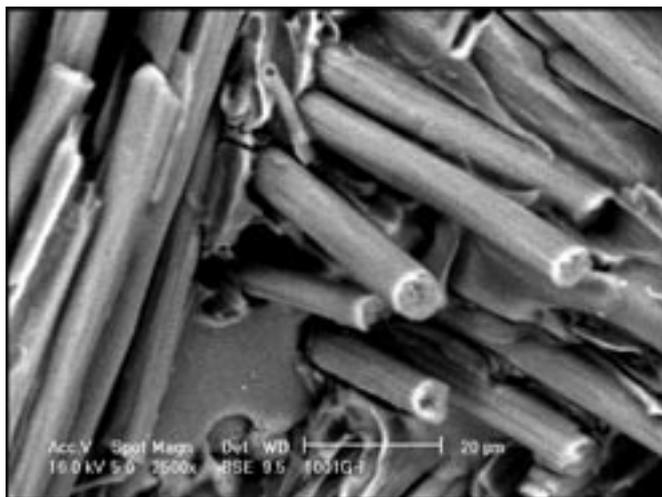


Fig. 9- Micrografía que representa el correcto estado de la fibra tras un proceso de fractura de una probeta carbonizada. Esta pieza fue infiltrada con B_2O_3

3.5. Oxidación energética

Se sometieron dos series de probetas a oxidación energética para comparar los resultados entre ambas. Una de las series estaba constituida por el material compuesto sin infiltrar y la otra contenía materiales de refuerzo e inhibidores de oxidación infiltrados.

3.5.1. Material base sin infiltración

El calentamiento a $1100^\circ C$ durante 40 minutos en atmósfera oxidante del material compuesto sin infiltrar produce daños tanto en su matriz como en la fibra de refuerzo, lo que se traduce en una pérdida importante de sus propiedades mecánicas. La elección de este tiempo de operación es debida a que en un tiempo aproximado de 70 minutos se produciría la total pérdida de masa de la probeta (Figura 10). La existencia en la matriz de precursores de oxidación (Ca, K y Na) (Figura 11), que han sido analizados mediante EDS provocan una

decarburation en la misma y una oxidación de las fibras de carbono de refuerzo (Figura 12).

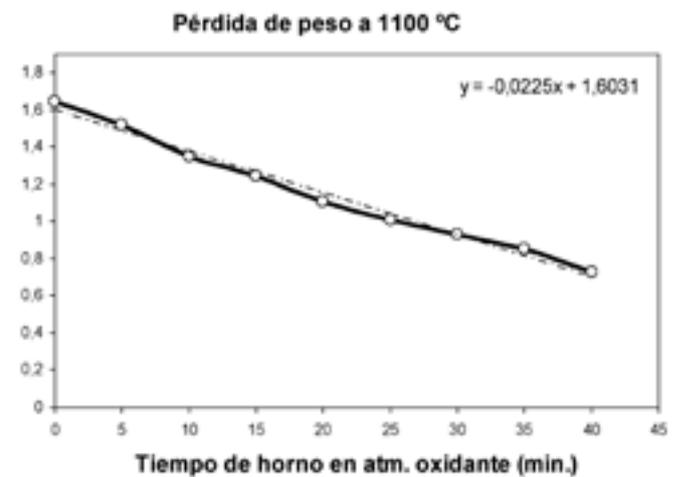


Fig. 10- Pérdida de peso del material original en función del tiempo de oxidación en horno.

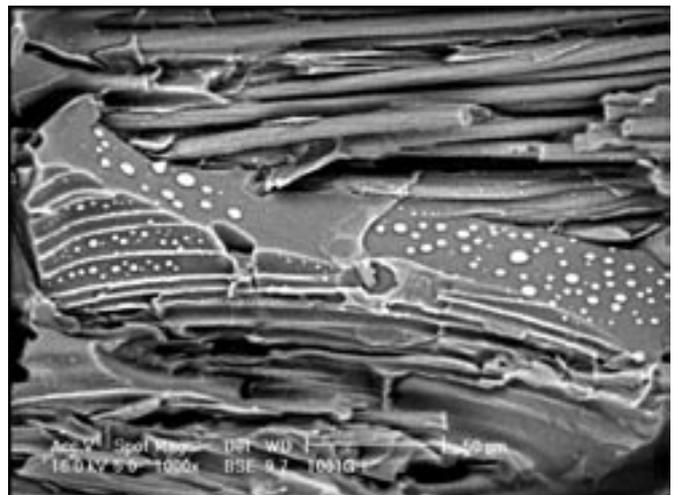


Fig. 11- Micrografía donde aparece el estado final que presentan los precursores de oxidación Ca, Na y K, tras someter a la pieza a un proceso energético de oxidación. Como se aprecia, parte de la matriz de carbono ha sido consumida. Esta pieza fue infiltrada con B_2O_3 .

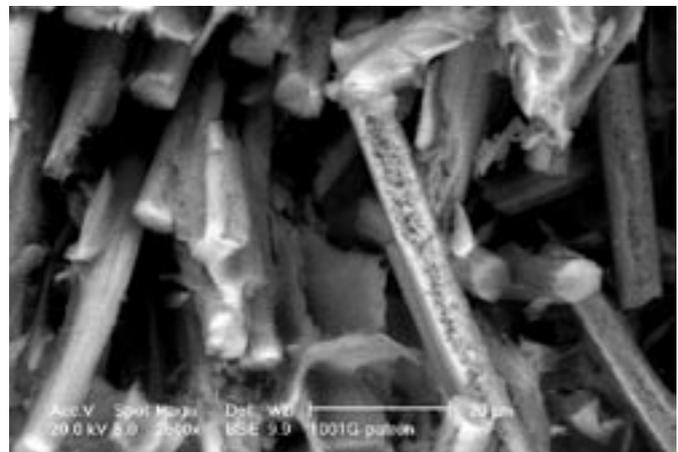


Fig. 12- Detalle del estado de la fibra de carbono de refuerzo de la matriz compuesta tras oxidación energética sin tratamiento de infiltración.

3.5.2. Material infiltrado

Las piezas que fueron infiltradas, carbonizadas y oxidadas, presentan un aspecto completamente diferente al material original oxidado. La matriz se encuentra totalmente densificada y sin gran porosidad tras su calentamiento en atmósfera oxidante durante 40 minutos (Figura 13). Así mismo las fibras de carbono, se han mantenido en buenas condiciones. Como resultado de ello, las propiedades mecánicas se han mantenido tras este tratamiento.

Este hecho se comprueba comparando las pérdidas de peso de las diferentes piezas (Figura 14a). Mientras que el material original, sin infiltrar, perdió en 40 minutos, más de un 50% de su peso inicial, las piezas que fueron infiltradas, no superaron en ningún caso el 35%. También comprobamos, cómo las infiltraciones con B_4C , seguida de brea, consiguen mantener prácticamente el peso original del material.

El material infiltrado presenta una correlación entre la pérdida de peso y variación de resistencia a la flexión. Este hecho se ve constatado en la figura 14b, donde se comparan los materiales infiltrados 1001G-J/1001G-K; 1001G-H/1001G-I; 1001G-E/1001G-F y 1001G-D/1001G-E/1001G-F. A medida que se produce un aumento en la pérdida de peso, la resistencia a la flexión disminuye (Figura 14c).

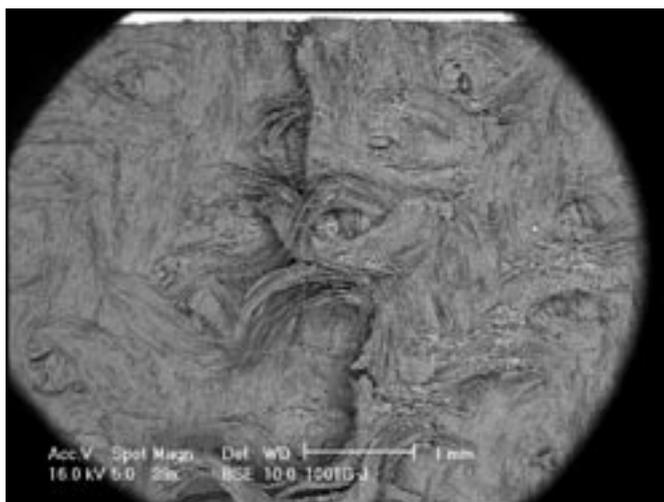


Fig. 13- Aspecto de una matriz compuesta (C/C), infiltrada con B_4C y brea, tras someterla a un proceso de oxidación enérgica.

4. CONCLUSIONES

- 1.- El tamaño de partícula de refuerzo es de gran importancia para el proceso de infiltración. Pequeñas diferencias de tamaño de partícula, como en el caso de SiC ($1.06 \mu m$) y el B_4C ($1.26 \mu m$) hacen que la cantidad de SiC infiltrado se duplique respecto al B_4C . Por esta razón se recomienda someter a los materiales de refuerzo a infiltrar a un molido de alta energía para obtener mejores valores de penetración en la matriz.
- 2.- La infiltración en caliente permite obtener cantidades en peso de refuerzo infiltrado mucho mayores para aquellos materiales solubles, como el caso del H_3BO_3 y el B_2O_3 , respecto a los sólidos de refuerzo como el B_4C y el SiC .
- 3.- El calentamiento a $1100^\circ C$ durante 40 minutos del material compuesto sin infiltrar, produce un deterioro y pérdida de peso en su matriz, que se traduce en una reducción a la tercera parte de sus propiedades mecánicas con respecto a

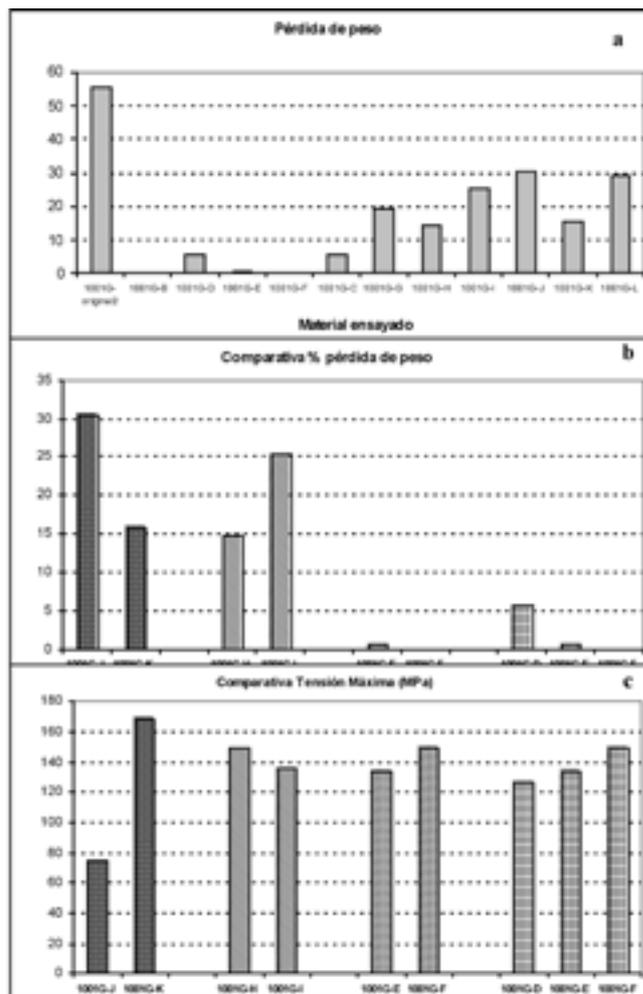


Fig. 14- En la gráfica a) se muestra una comparativa de la pérdida de peso de todos los materiales utilizados, incluyendo el material base una vez sometido al ensayo de oxidación a alta temperatura. En la gráfica b) se muestra una comparativa de la pérdida de peso en función de los diferentes materiales infiltrados. En la gráfica c) se muestra una comparativa de la tensión máxima de los mismos materiales.

los materiales infiltrados, los cuales y tras el mismo tratamiento de oxidación no presentan prácticamente pérdida de peso, manteniéndose por consiguiente sus propiedades mecánicas.

4.- Se observa una relación inversa entre la pérdida de peso de los diferentes materiales infiltrados y la resistencia máxima a flexión de los mismos. En general, la adición de materiales de refuerzo, provoca la disminución de pérdida de peso durante la oxidación del material, mejorando el comportamiento en servicio del mismo.

5.- De todos los materiales de refuerzo ensayados, el que presenta mejores resultados es el B_4C . (menor pérdida de peso durante la oxidación y mayor resistencia mecánica del material compuesto oxidado). Presenta el inconveniente de que debido a su mayor tamaño de partícula, la infiltración debe realizarse en caliente.

6.- En el caso de los inhibidores de oxidación (B_2O_3 y HBO_3), no se observan diferencias en las propiedades mecánicas obtenidas, cuando su infiltración se realiza en caliente o a temperatura ambiente.

7.- Los procesos de infiltración desarrollados, permiten conservar el buen estado de la matriz y de la fibra de refuerzo

durante el proceso de oxidación, ya que queda garantizada la inclusión de inhibidores de oxidación en la estructura interna del material.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 . J.D. Buckley, *Ceram. Bull*; Carbon-carbon, an overview; 67, 364-368 (1988).
- 2 . H. Marsh, K.Kuo; *Introduction to carbon science*; London, Butterworths, 107-151 (1989).
- 3 . M. Presas, J.Y. Pastor, J. Llorca, A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández y R. Sepúlveda; *Microestructura y propiedades mecánicas del SiC biomórfico obtenido a partir de eucalipto*; *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 44, 6, 363-367 (2005).
- 4 . J.A. López-Caballero, E. Martín, M.T. Baile, A. Forn y J.M. Bastidas; *Comportamiento frente a la corrosión del material compuesto 2124/SiC*; *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 44, 6, 393-398 (2005).
- 5 . L. Jiqiao, C. Tengfei, H. Baiyun, S. Gang and X. Xiang, *Influence of the pore structure of carbon fibers on the oxidation resistance of C/C composites*, *Carbon*, 40, 617-636 (2002).
- 6 . L. Jiqiao, H. Baiyun, S. Gang, C. Tengfei, X. Xiang, *Influence of porosity and total surface area on the oxidation resistance of C/C composites*, *Carbon* 40, 2483-2488 (2002).
- 7 . P. Ehrburger, P. Baranne, J. Lahaye, *Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide*; *Carbon*, 24, 4, 495-499 (1986).
- 8 . F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain and J. Thebault, *Silicon carbide infiltration of porous C-C composites for improving oxidation resistance*, *Carbon*, 33, 525-535 (1995).
- 9 . G. Savage, *Oxidation and oxidation protection*, 193-226 *Carbon-carbon composites*, Chapman & Hall, Londres (1993).
- 10 . M. Aparicio, A. Durán, *Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte II: Sistemas de protección contra la corrosión*, *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 40, 1, 7-15 (2001).
- 11 . G. Savage, *Laboratory scale production and evaluation of carbon-carbon*, 227-276 *Carbon-carbon composites*, Chapman & Hall, Londres (1993).
- 12 . D. W. Mckee, *Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance*, *Carbon*, 24, 6 737-741 (1986).
- 13 . T. D. Nixon, J. D. Cawley, *Oxidation inhibition mechanisms in coated carbon-carbon composites*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 703-708 (1992).
- 14 . Zhu XQ, *Research on friction, properties and mechanisms for oxidation-resistant carbon/carbon composites*, Northwestern Polytechnical University, 1995, 38-40, Xi'an, PR china, Ph.D. Thesis.
- 15 . S. Tzeng and J. Pan, *Densification of two-dimensional carbon/carbon composites by pitch impregnation*, *Materials science & engineering*, 127-134 (2001).

Recibido: 29.11.05
 Aceptado: 28.07.06

