

Pablo José Mínguez López  
Ingeniería Industrial  
Especialidad: Materiales

Synthesis, processing and characterization of  
ZrB<sub>2</sub>-based ultra High temperature ceramics  
for aerospace applications

Profesores responsables:

Elisa María Ruiz Navas

Profesora del departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química en la Universidad Carlos III de Madrid

Prof. Jozef Vleugels

Professor Department of Metallurgy and Materials Engineering y responsable de mi tesis en Bélgica

Akhilesh Kumar Swarnakar

Estudiante de doctorado y mi supervisor

Leganés, 30-Noviembre-09

## **Abstracto**

La alta temperatura de fusión del grupo denominado en inglés *ultra-high temperature ceramics* (UHTCs) hace de los compuestos de base  $ZrB_2$  candidatos potenciales para aplicaciones aeroespaciales. El gran reto que tienen que afrontar este grupo de materiales es la consecución de una completa densificación. Este objetivo es complicado debido a que el  $ZrB_2$  posee un enlace covalente es muy fuerte y que su punto de fusión es muy alto. La adición de pequeñas cantidades de carburo de silicio,  $ZrC$  o  $MoSi_2$ , provocan que la densificación pueda lograrse a temperaturas razonables.

El presente trabajo estudia la sinterización mediante la técnica de *Spark Plasma Sintering* de compuestos  $ZrB_2/SiC$  (20Vol%) y analiza las diferencias según la morfología de los aditivos.

La caracterización del material sinterizado se llevo a cabo mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. También se realizaron diferentes ensayos mecánicos para la medición de propiedades mecánicas como la dureza, tenacidad, resistencia a la flexión, etc.

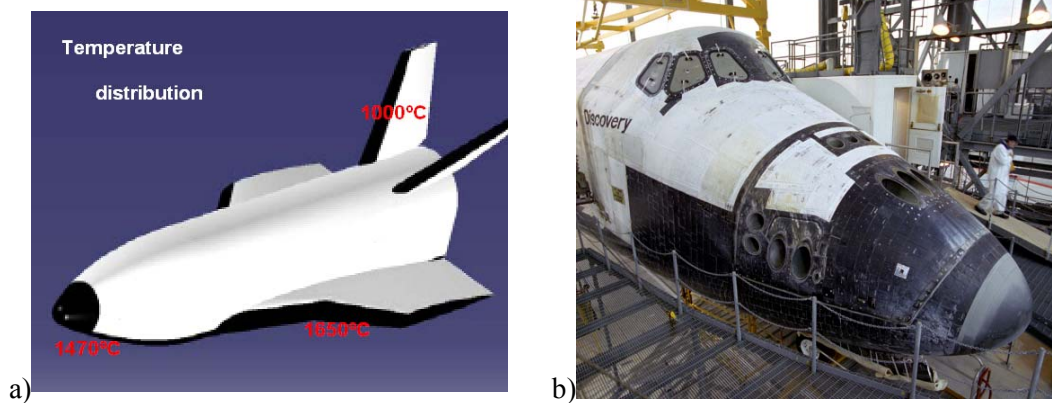
Tras el estudio de estos materiales sinterizados a partir de polvos comerciales, se sintetizaron en el laboratorio los polvos de  $ZrB_2$  para observar su comportamiento. También se utilizó  $MoSi_2$  como aditivo en vez de carburo de silicio.

En este resumen de la tesis se hará un recorrido a lo largo del proyecto para mostrar el desarrollo general que se siguió así como los principales resultado y conclusiones.

## **Introducción**

El principal reto que tienen que afrontar los ingenieros y diseñadores de vehículos aeroespaciales es el diseño de las estructuras y los materiales que forman las alas y la nariz de los vehículos que tienen que volar a través de la atmósfera. El principal problema es el calentamiento aerodinámico, que es la carga estructural principal, ya

que la inducida por altas temperaturas pueden afectar el comportamiento estructural de varias maneras perjudiciales. Las altas temperaturas reducen notablemente las propiedades elásticas, como el módulo de Young además de entrar en juego comportamientos como el de fluencia que dependiendo del tiempo pueden ser muy perjudiciales. Además de los problemas debidos a las cargas mecánicas hay que tener en cuenta el gran problema de la resistencia a la oxidación, especialmente durante el reingreso a la atmósfera de la Tierra. En la actualidad el material usado para estas partes de los transbordadores un compuesto de carbono-carbono recubiertos de una capa de carburo de silicio que protege de la oxidación. El problema de estos compuestos es que la capa de SiC es de poco espesor y solo se pueden utilizar una vez.



**Figura 1:** a) Distribución de temperaturas durante la entrada en la atmosfera de un transbordador espacial; y b) nariz de un transbordador espacial de Carbono-Carbono recubierto de SiC

Los objetivos de este proyecto son:

- Preparar compuestos de  $ZrB_2$ -SiC a partir de polvos comerciales
- Encontrar las condiciones (presión y temperatura) optimas de sinterización mediante la técnica SPS
- Caracterización del material. Medida de propiedades micro y macroscópicas.
- Evaluar la influencia de utilizar polvos sinterizados en el laboratorio y de utilizar  $MoSi_2$  en vez de SiC como aditivo.

## Boratos

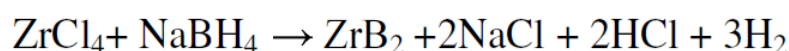
Los compuestos estudiados en esta tesis son diboratos de zirconio ( $ZrB_2$ ). Pertenecen al grupo de los boratos del grupo IVB de la tabla periódica. Estos compuestos se caracterizan por sus elevadas temperaturas de fusión, módulos de Young y dureza causadas por enlace covalente. La combinación de la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmica proporcionan una alta resistencia al choque térmico muy importante para el tipo de cargas que tienen que soportar los vehículos. En la siguiente tabla se exponen algunas propiedades de los boratos formados con este grupo de elementos.

**Tabla 1:** propiedades térmicas y mecánicas de algunos boratos

	Melting point (°C)	Young Modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Hardness (GPa)	Heat capacity at 1000K (J/mol·K)	$\Delta H_f$ (1000K, kJ/mol)
TiB <sub>2</sub>	3225	550	330 ± 40	33.0 ± 0.6	76.89	-327
ZrB <sub>2</sub>	3245	500	305 ± 10	22.1 ± 0.2	71.99	-327
HfB <sub>2</sub>	3380	500	350 ± 70	28.5 ± 0.5	81.67	-335

## Compuestos de base ZrB<sub>2</sub>

Los compuestos estudiados en esta tesis están formados por una matriz de  $ZrB_2$  con partículas de la segunda fase que se encuentran en los bordes de grano formando de forma aislada o formando aglomerados. La adición de una segunda fase tiene varios motivos: en primer lugar provoca una mejor densificación, reduce el crecimiento de grano y, en el caso de compuestos que contienen Si, producen un recubrimiento de dióxido de silicio que actúa como protector contra la oxidación del  $ZrB_2$  a altas temperaturas. En la figura dos se muestran las estructuras cristalinas de los compuestos que se han usado para formar los compuestos cerámicos durante esta tesis. La sintetización de polvos  $ZrB_2$  se lleva a cabo a partir de la siguiente fórmula:



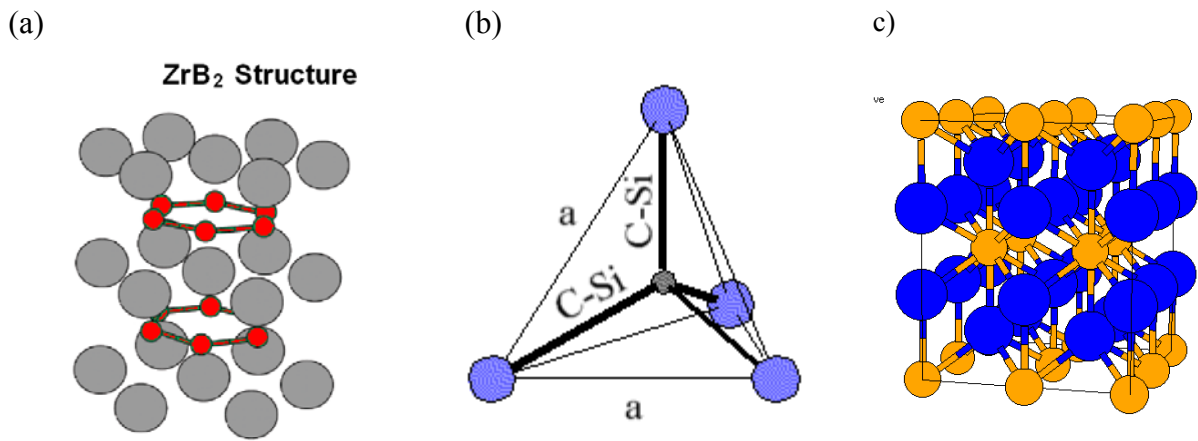
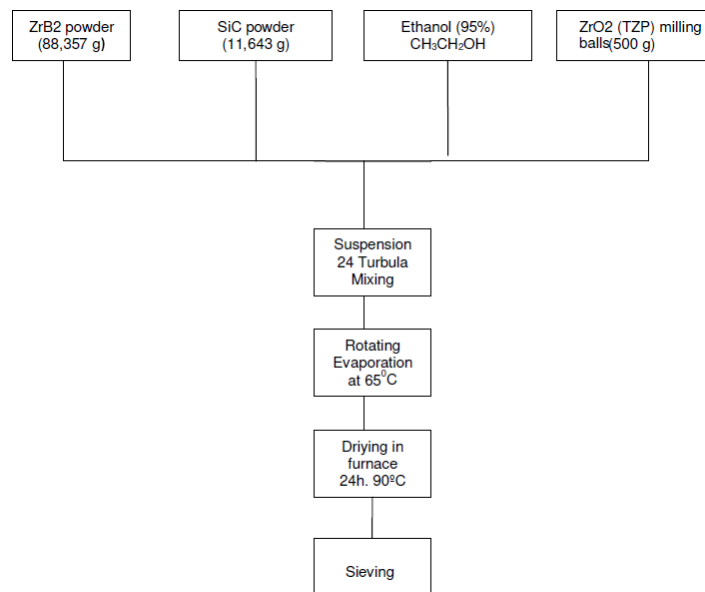


Figura 2: Estructuras cristalinas de a)ZrB<sub>2</sub>, b)SiC y c) MoSi<sub>2</sub>

## Procedimiento experimental

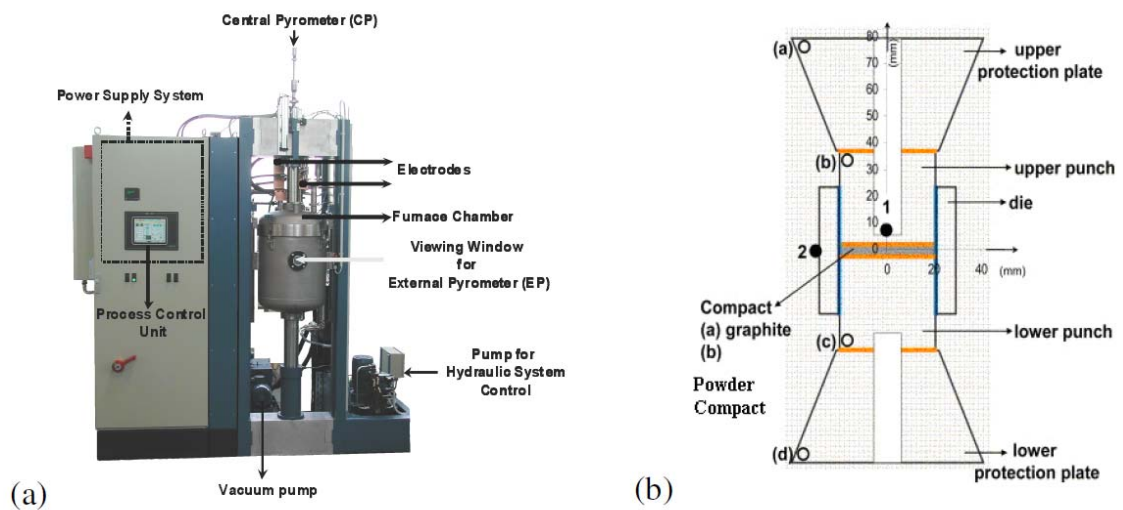
A continuación se realizara un resumen de las técnicas utilizadas para llevar a cabo la sinterización y caracterización del material.

❖ **Preparación de polvos:** el siguiente esquema muestra el desarrollo seguido en la preparación de polvos.

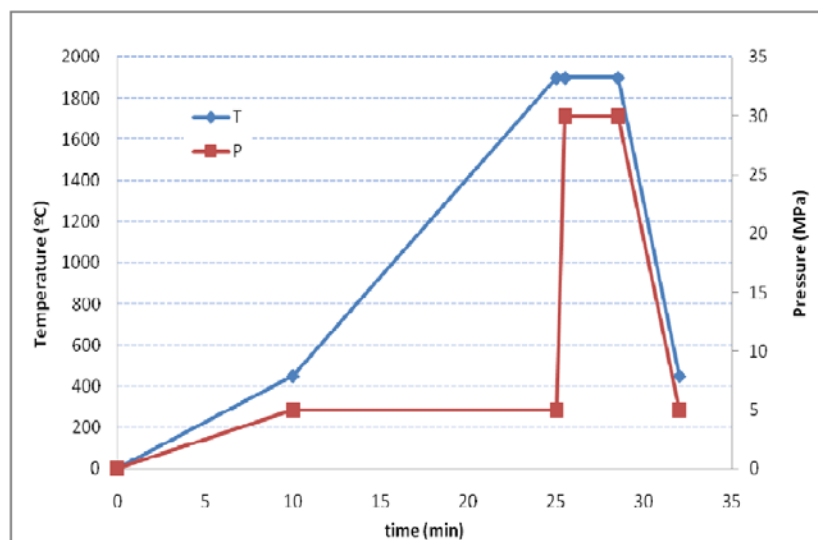


**Figura 3:** Diagrama de preparación de polvos ZrB<sub>2</sub>-SiC 20% Vol.

❖ **Densificación mediante *Spark Plasma Sintering***: se trata de una técnica de sinterización que combina temperatura y presión. Los polvos se introducen en el seno de una matriz de grafito, cerrado con dos punzones móviles del mismo material como se muestra en la figura 4b. Esta matriz se introduce en una vasija en la que se hace vacío. La presión se aplica uniaxialmente y el paso de una corriente a través de la matriz produce el incremento de la temperatura. La figura 5 muestra esquemáticamente un ciclo de presión-temperatura utilizado en SPS.



**Figura 4:** a) equipo SPS y b) conjunto de matriz, punzones y polvos utilizados en SPS



**Figura 5:** Ciclo esquemático de presión y temperatura utilizado en SPS

## ❖ **Caracterización:**

- **Densidad:** la medida de la densidad se llevó a cabo mediante la técnica de Arquímedes.
- **Microindentación Vickers:** mediante esta técnica se midió tanto la dureza del material como la tenacidad a fractura a partir de las grietas producidas por la indentación.
- **IET:** el módulo de Young se calculó mediante una técnica de excitación y medición de las frecuencias de resonancia.
- **Flexión en tres puntos:** a partir de este ensayo se calculó la resistencia a flexión. La geometría utilizada eran barras de sección rectangular.
- **SEM:** se utilizó el microscopio electrónico de barrido para llevar a cabo el análisis microestructural así como el análisis de fases mediante EDX.
- **Difracción de rayos X:** Se utilizó para la identificación de fases tanto en los polvos de partida como en los compuestos finales.

## **Discusión de resultados**

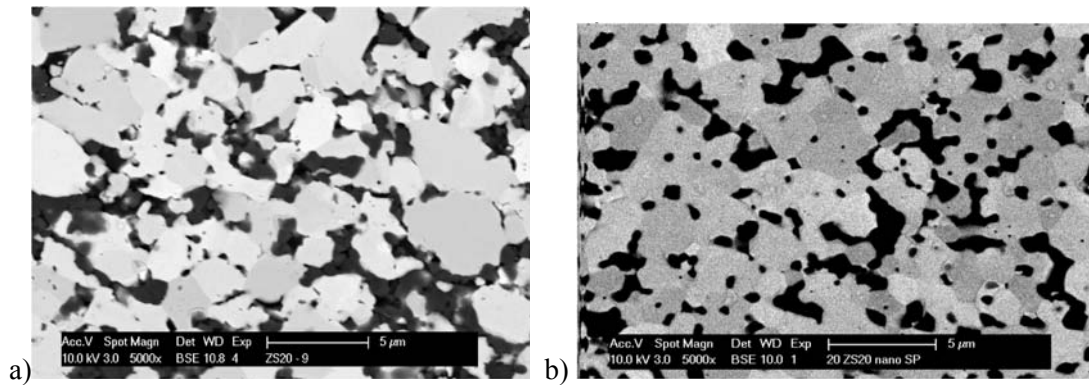
Como se ha explicado anteriormente, esta tesis estuvo dividida en tres fases, en la siguiente página se muestran un resumen de propiedades mecánicas medidas durante la primera y la segunda fase así como un conjunto de imágenes de su microestructura que he seleccionado como las más interesantes. Las abreviaciones son:

ZS	ZrB <sub>2</sub> -20% Vol. SiC $\alpha$ , $\beta$ o N para indicar SiC de tamaño nano
C1	Condiciones de sinterización 1900°C/30MPa
C2	Condiciones de sinterización 1900°C/50MPa
C3	Condiciones de sinterización 1950°C/30MPa
C4	Condiciones de sinterización 1950°C/50MPa
SP	<i>Self-produced</i>

**Tabla 1:** propiedades térmicas y mecánicas de las muestras

Grade	R.D. (%)	E (GPa)	HV5 (GPa)	Strength. (MPa)	KIC (MPa m <sup>1/2</sup> )	
					Anstis	Shetty
ZS $\alpha$ _c1	98.5	492	17.50±0.47	622±101	2.5±0.2	4.5±0.2
ZS $\beta$ _c1	96.2	458	16.90±0.55	651±86	3.5±0.2	4.3±0.2
ZSN_c1	98.1	478	17.07±0.23	627±6	2.3±0.2	4.3±0.1
ZS $\alpha$ _c2	98.5	491	18.20±0.49	568±76	2.8±0.4	4.8±0.3
ZS $\beta$ _c2	99.4	509	18.49±0.57	665±154	2.6±0.3	4.3±0.2
ZSN_c2	98.4	485	17.98±0.43	666±12	2.3±0.2	4.4±0.2
ZS $\alpha$ _c3	98.0	482	18.49±0.62	593±61	3.0±0.9	4.6±0.6
ZS $\beta$ _c3	98.3	487	16.26±0.53	607±150	2.8±0.9	4.5±0.6
ZSN_c3	98.2	489	16.90±0.52	519±14	2.8±0.9	4.5±0.6
ZS $\alpha$ _c4	98.3	498	18.22±0.25	519±37	3.0±0.3	4.5±0.2
ZS $\beta$ _c4	98.1	491	17.80±0.31	636±19	3.7±0.2	4.9±0.1
ZSN_c4	98.2	492	16.39±0.21	583±49	3.0±0.5	5.5±0.2
ZS $\alpha$ (SP)	99.8	495	18.37±0.44	567±32	2.0±0.2	3.8±0.2
ZSN (SP)	99.9	505	20.03±0.80	586±117	2.6±0.3	4.5±0.2

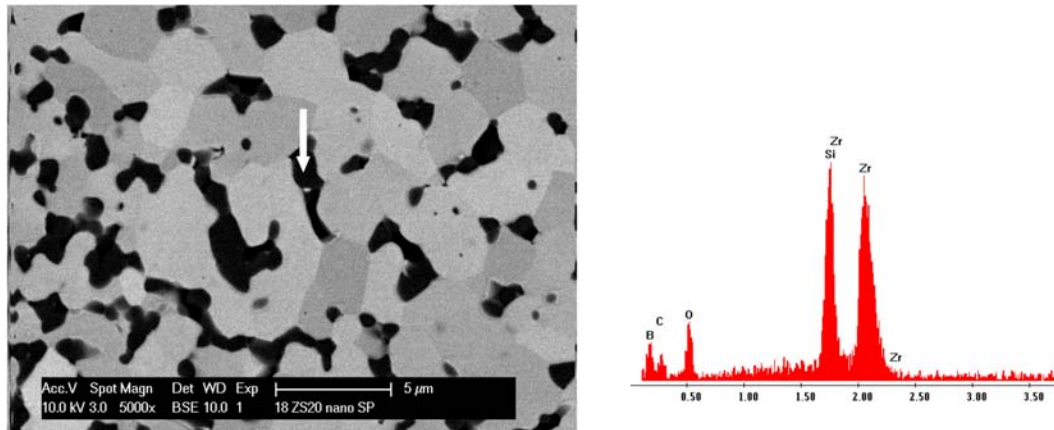
\*R.D. *Relative density*, HV5 es la dureza Vickers con 5kg de carga, *strength* es la resistencia a flexión medida mediante el ensayo de flexión en 3 puntos y  $K_{ic}$  es la tenacidad a fractura.



**Figura 6:** Microestructura de ZrB<sub>2</sub>-SiC de polvos comerciales (a) y de polvos sintetizados en laboratorio (b)

A partir de las imágenes anteriores se puede observar como los compuestos sinterizados a partir de polvos sintetizados en laboratorio (figura 6b) poseen una microestructura de grano mas fino y con la segunda fase mejor distribuida por la matriz. Esta morfología se traduce en un incremento de la densidad y de las propiedades mecánicas.





**Figura 7:** Análisis EDX realizado a las muestras durante las sesiones de SEM. La flecha señala compuestos que contienen oxígeno.

## Conclusiones

Se ha llevado a cabo la densificación del material cerámico compuesto  $ZrB_2$ -20% en peso de SiC mediante la técnica *Spark Plasma Sintering*. Las condiciones óptimas de sinterización fueron 1900°C y 50MPa. Bajo estas condiciones se obtuvo una mínima porosidad residual, el crecimiento de grano se vio restringido por la elevada presión y menor temperatura, la distribución del SiC en la matriz fue homogénea sin formar aglomerados y las propiedades mecánicas fueron las mejores.

El análisis mediante difracción de rayos X realizado a las probetas muestra que no ha existido cambio de fase durante la sinterización, únicamente aparece cierta cantidad de compuestos con oxígeno (silica o magnesia) descubiertos mediante EDX.

El análisis microestructural (SEM) muestra una distribución de granos mas fina para las muestras con SiC de tamaño nanoscópico mientras que no se aprecian diferencias significativas en función de la fase ( $\alpha$  o  $\beta$ ) del SiC.

Los compuestos de  $ZrB_2$ -SiC sinterizados mediante SPS combinan una gran rigidez (~500 MPa) , un rango de resistencia a flexión entre 500-660 MPa y una tenacidad a fractura de  $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . la dureza del material se ve muy influida por la porosidad residual, las condiciones de sinterización y el tamaño de la segunda fase; variando entre 16.5 y 18.2 GPa.

El uso de polvo sintetizados en el laboratorio de un tamaño  $\sim 0.5\mu\text{m}$  conlleva una densificación completa mediante el uso de SPS 5min bajo 50MPa y 1900°C. La microestructura obtenida es más fina, especialmente cuando se utiliza SiC de tamaño nanoscópico. Paralelamente al incremento de la densidad, la rigidez y la dureza experimentan un notable incremento mientras que la tenacidad y la resistencia a flexión no sufren cambios significativos.

Al utilizar  $\text{MoSi}_2$  en vez de SiC, la densificación del compuesto mediante SPS se puede conseguir bajo condiciones menos exigentes, rondando temperaturas de densificación de 1750°C. En cambio es menos efectivo frente al crecimiento de grano. Las probetas de esta composición muestran un tamaño de grano superior lo que conlleva una pérdida de propiedades como resistencia y rigidez pero aumenta la tenacidad de fractura. Los compuestos de  $\text{ZrB}_2$  con un 20% en volumen de  $\text{MoSi}_2$  combinan un módulo de Young de 460 GPa con una dureza de 16.3 GPa, una resistencia a flexión de 500MPa y una tenacidad de fractura de  $3.0 \text{ MPa m}^{1/2}$ .

Por último, el análisis de rigidez a alta temperatura de las muestras de polvo auto-sintetizado  $\text{ZrB}_2$ -SiC muestra que la rigidez decae linealmente con la temperatura mientras que las probetas sinterizadas a partir de polvo comercial muestran una caída de rigidez a partir de 840°C.