

Aplicación de la nanoindentación para la determinación de las propiedades mecánicas interfaciales en materiales compuestos de matriz de aluminio

A. Ureña*, J. Rams*, M. Campo* y M. Sánchez*

Resumen

El presente trabajo contempla la aplicación de la técnica de nanoindentación, para determinar el comportamiento mecánico de las intercaras matriz-refuerzo, presentes en materiales compuestos de matriz de aluminio. Los materiales ensayados han sido aleaciones de aluminio 6061 reforzadas tanto con partículas de SiC como con fibras cortas de grafito. Ambos tipos de materiales se fabricaron mediante técnicas de fusión que implican condiciones de alta reactividad entre la matriz de aluminio fundido con el refuerzo correspondiente. Para controlarla, se aplicaron diferentes recubrimientos sobre ambos tipos de refuerzo (SiO₂ mediante sol-gel sobre el SiC y cobre por *electroless* sobre el grafito). La caracterización se realizó empleando un Nanoindenter XP, aplicando fuerzas comprendidas entre 0,5 y 150 mN con una pirámide de diamante tipo Berkovich, procediendo, posteriormente al estudio por SEM de las huellas de nanoindentación resultantes. Las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas permitieron evaluar la variación de rigidez y dureza a través de las intercaras y los mecanismos de fallo que tienen lugar.

Palabras clave

Nanoindentación. Materiales compuestos. Matriz de aluminio. Intercaras. Recubrimientos.

Application of the nanoindentation for the determination of the interfacial mechanical properties in aluminium matrix composites

Abstract

Present paper studies the application of a new mechanical test technique such as the nanoindentation to determine the mechanical behaviour of the matrix-reinforcement interfaces present in the aluminium matrix composites. Tested composites were AA6061 reinforced with SiC particles and with carbon short fibres. Both kind of composites were manufactured using melting conditions which produced a high interaction between the molten aluminium matrix and the reactive reinforcements. To control the interface reactivity, different coating treatments were applied on both type of reinforcements (SiO₂ by sol-gel methods on the SiC particles and Cu by electroless on the carbon fibres). The characterisation was carried out using a Nanoindenter XP, applying loads in the range of 0,5 to 150 mN with a Berkovich indenter. The residual impressions on the specimens surfaces were observed by SEM. The variation of elastic modulus and hardness through the interface and the failure mechanisms were obtained from the study of the load-displacements curves.

Keywords

Nanoindentation. Composites. Aluminium matrix. Interfaces.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzos cerámicos (SiC, Al₂O₃, grafito) sigue estando condicionado por la optimización de sus procesos de fabricación, tanto prima-

rios como secundarios (soldeo, conformado, etc.). Uno de los aspectos a tener en cuenta respecto a la selección de las condiciones de procesado es la influencia que éstas pueden tener sobre la estructura y propiedades finales de las intercaras matriz-refuerzo que, en gran medida, son responsables de

(*) Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. 28933 Móstoles (Madrid).

las propiedades mecánicas y químicas finales del material compuesto resultante^[1].

Algunos sistemas matriz/refuerzo se caracterizan por su elevada reactividad. Este es el caso de los sistemas Al/SiC y Al/carbono, donde existe una alta tendencia termodinámica para la formación de Al_4C_3 que degrada química y mecánicamente la intercara formada^[2]. Una forma de controlar dicha reactividad consiste en aplicar diferentes tratamientos de recubrimiento sobre los refuerzos, de forma que se mejore su mojabilidad frente al aluminio fundido, a la vez que se limita la formación de productos de reacción degradantes^[3].

Investigaciones previas^[4] han demostrado que un diseño adecuado de las intercara matriz-refuerzo en materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo cerámico discontinuo (tanto partículas de SiC como fibras cortas de carbono) permite incrementar la limitada mojabilidad en estos sistemas, a la vez que se reduce la reactividad interfacial. Este es el caso de la utilización de recubrimientos de SiO_2 obtenidos por sol-gel sobre las partículas de SiC o de cobre por reducción autocatalítica (*electroless*) sobre las fibras de carbono.

En ambos casos las interfases formadas deben presentar un resistencia suficiente, cuestión que debe de ser contrastada. En la mayoría de los estudios experimentales sobre materiales compuestos se suele emplear el ensayo convencional de tracción para analizar de forma indirecta el comportamiento mecánico interfacial, observando los mecanismos de propagación de la grietas y las superficies de fractura. No obstante, en los últimos años, el desarrollo de la técnica de la nanoindentación ha permitido realizar un estudio más preciso. Gracias al análisis directo de las curvas carga-desplazamiento, que permiten determinar de forma local los valores de dureza y módulo elástico, y del estudio microscópico (por AFM o SEM) de las huellas de indentación, es posible determinar las propiedades mecánicas interfaciales a escala nanométrica^[5 y 6].

En el presente trabajo, se estudia el empleo de la nanoindentación para determinar el comportamiento mecánico interfacial de dos tipos de materiales compuestos de matriz de aluminio: AA6061/SiC_p y AA6061/Gr_{fc}, en los cuales se han empleado recubrimientos sobre los refuerzos para controlar la mojabilidad y la reactividad interfacial. La determinación de la dureza y rigidez en las proximidades del refuerzo, así como el estudio de la propagación interfacial de las grietas, son dos de los estudios que se realizan en este trabajo.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Para la fabricación de los materiales compuestos se han empleado polvos de la aleación AA6061 (95,5 % Al; 1,47 % O; 1,23 % Mg; 0,941 % Si; 0,432 % Cu; 0,387 % Cr; 0,0623 % Fe) suministrada por Aluminium Powder Company. Los refuerzos utilizados fueron partículas de SiC fabricadas por Navarro S.A. con la denominación F-360 y un diámetro medio de 26 μm ; y fibras de carbono AS4 de alta resistencia, suministradas por Hexcel Composites, con un diámetro medio de 7 μm y una longitud media de 250 μm .

2.2. Recubrimiento de los refuerzos

El recubrimiento con cobre de las fibras cortas de carbono se realizó por la técnicas de *electroless* (reducción autocatalítica) que contemplaba una primera etapa de limpieza, consistente en un lavado con acetona y secado posterior a 110 °C durante 15 min. Para lograr una cierta rugosidad en la superficie de las fibras, éstas, se sometían a un tratamiento de oxidación superficial en un horno a 500 °C durante 10 min, en aire. A continuación, se aplicaba el proceso de recubrimiento que constaba de tres etapas: sensibilización, activación y metalización. En la etapa de sensibilización, las fibras se introducían en una disolución 12 g/l $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y 40 ml/l HCl durante 15 min y se agitaban con ultrasonidos, se aclaraban con agua destilada y se sumergían durante 10 min en la disolución de activación (0,2 g/l PdCl_2 y 2,5 ml/l HCl). La etapa de activación se llevaba a cabo bajo agitación por ultrasonidos para lograr un efecto homogéneo de toda la superficie. La disolución de metalización empleada tenía la siguiente composición: 10 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l EDTA, 20 g/l NaCOOH , 16 ml/l HCHO 36% y NaOH para ajustar el pH a 13, realizándose el recubrimiento por inmersión durante 3 min a una temperatura de 40 °C. Los espesores medios obtenidos para los recubrimientos de cobre eran 0,7 μm .

Los soles híbridos de SiO_2 se prepararon a partir del precursor tetraetilortosilicato (TEOS) disuelto en etanol y agua destilada. La hidrólisis se llevó a cabo durante 2 h a temperatura ambiente en pH ácido, dando un sol de concentración 204 g/l de densidad. Una vez recubiertas las partículas de SiC, se secaron a 120 °C y se sometieron a un

tratamiento térmico final. La caracterización de los diferentes recubrimientos obtenidos en diferentes condiciones dio como resultado que el recubrimiento más compacto y uniforme se obtenía con una relación 5 molar $H_2O/TEOS$, catalizado con una disolución HCl 0,1 M, y tras un tratamiento térmico a 500 °C. Los espesores medios obtenidos para este tipo de recubrimiento eran también de, aproximadamente, 0,7 μm .

2.3. Fabricación de los materiales compuestos

Se prepararon materiales compuestos mediante ensayos de fusión de pastillas de 13 mm de diámetro y 3 mm de espesor, obtenidas por compactación en frío ($p = 520$ MPa) de una mezcla homogénea de polvos de la aleación de aluminio AA6061 con la correspondiente cantidad de refuerzo recubierto (un 20% en volumen para el caso de partículas de SiC y de 2 % para las fibras corta de carbono). También, se prepararon materiales compuestos con refuerzo no recubierto para poder realizar un estudio comparativo de las propiedades interfaciales. Las pastillas resultantes se calentaban en un horno de vacío (10^{-5} mbar) hasta una temperatura de fusión de la matriz prefijada (700, 800 y 900 °C), a la que se mantenía durante tiempos de 15, 30 y 60 min.

2.4. Evaluación de las propiedades mecánicas mediante nanoindentación

Las propiedades mecánicas de la intercara se han analizado a partir de las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas con un Nanoindenter XP que emplea una punta de diamante Berkovich. Se realizaron dos tipos de ensayo con las muestras de los materiales compuestos fabricados con refuerzos recubiertos y sin recubrir. El primero, consiste en la realización de indentaciones a lo largo de una línea que cruza el refuerzo para la evaluación de la variación de la dureza y del módulo elástico en las proximidades de las correspondientes intercara. Para ello, se realizaban indentaciones con una fuerza comprendida entre 0,5 y 1,0 mN, y manteniendo una distancia de separación entre las huellas de 3 μm . En el segundo ensayo, las indentaciones se realizaban en las proximidades del refuerzo, con cargas comprendidas entre 50 y 150 mN, determinándose a partir de las curvas fuerza-desplazamiento y de la observación mediante SEM de la correspondiente huella, la presencia de rotura de la intercara.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Materiales compuestos AA6061/ $Gr_{fc}(Cu)$

La figura 1 muestra las típicas curvas fuerza/desplazamiento obtenidas durante las operaciones de carga y descarga del nanoindentador a lo largo de líneas que atraviesan las secciones longitudinales de dos fibras de carbono, con y sin recubrimiento de cobre, junto con las correspondientes imágenes de SEM. Como hecho más significativo, se destaca que las intercara presentan, en ambos casos, un apreciable incremento de rigidez (pendiente de la curva de descarga) respecto al comportamiento de la matriz.

Los ensayos de nanoindentación en las proximidades de las intercara matriz-refuerzo, junto con el estudio de las curvas fuerza-desplazamiento correspondientes permiten estudiar los posibles fenómenos de propagación de grietas interfaciales, identificando las zonas donde ésta estaba favorecida y determinando la carga a la cual se producía (figura 2a) y b)). La mayoría de las huellas realizadas en las proximidades de las intercara de fibras no recubiertas presentaba propagación interfacial de la grieta a partir de los productos de reacción formados entre la fibra y la matriz de aluminio. La carga a la cual se produce este despegue era variable, dependiendo de la orientación y aproximación de la indentación respecto a la intercara; para la mayoría de las intercara ensayadas estaba entre 20 y 30 mN. Este efecto de propagación interfacial de la grieta durante el ensayo quedaba marcado en la curva de carga como un cambio de pendiente, acompañado en ocasiones por un pequeño "plató". Por el contrario, en la mayoría de las huellas aplicadas en las proximidades de intercara con fibras previamente recubiertas con cobre no aparecían fenómenos de despegue interfacial, para los valores de carga de indentación aplicados.

3.2. Materiales compuestos AA6061/SiC_p (SiO₂)

El estudio similar realizado sobre material compuesto con la misma matriz reforzada con partículas de SiC demostró también las ventajas del empleo de la nanoindentación como técnica de caracterización mecánica interfacial. Las figuras 3a) y 3b) muestran la variación de dureza y módulo elástico obtenidos a través de una partícula de SiC recubierta de SiO₂ (distancia entre huellas, 3 μm). Se aprecian incrementos de dureza y rigidez en las proximidades de la partícula como consecuencia

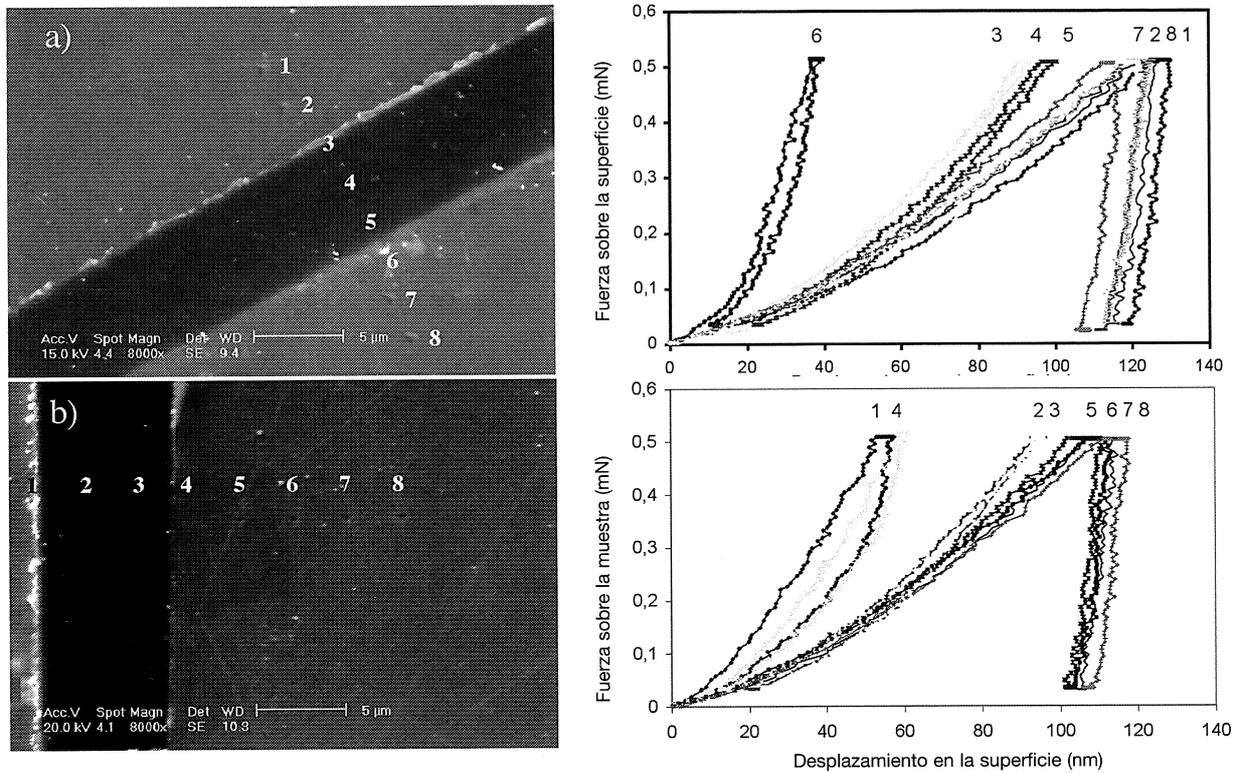


Figura 1. Ensayos de nanoindentación en intercaras fibra de carbono/matriz AA6061: a) fibra sin recubrir; b) fibra con recubrimiento de cobre.

Figure 1. Nanoindentation tests in carbon/fibre AA6061 matrix interfaces: a) uncoated fibre; b) copper coated fibre.

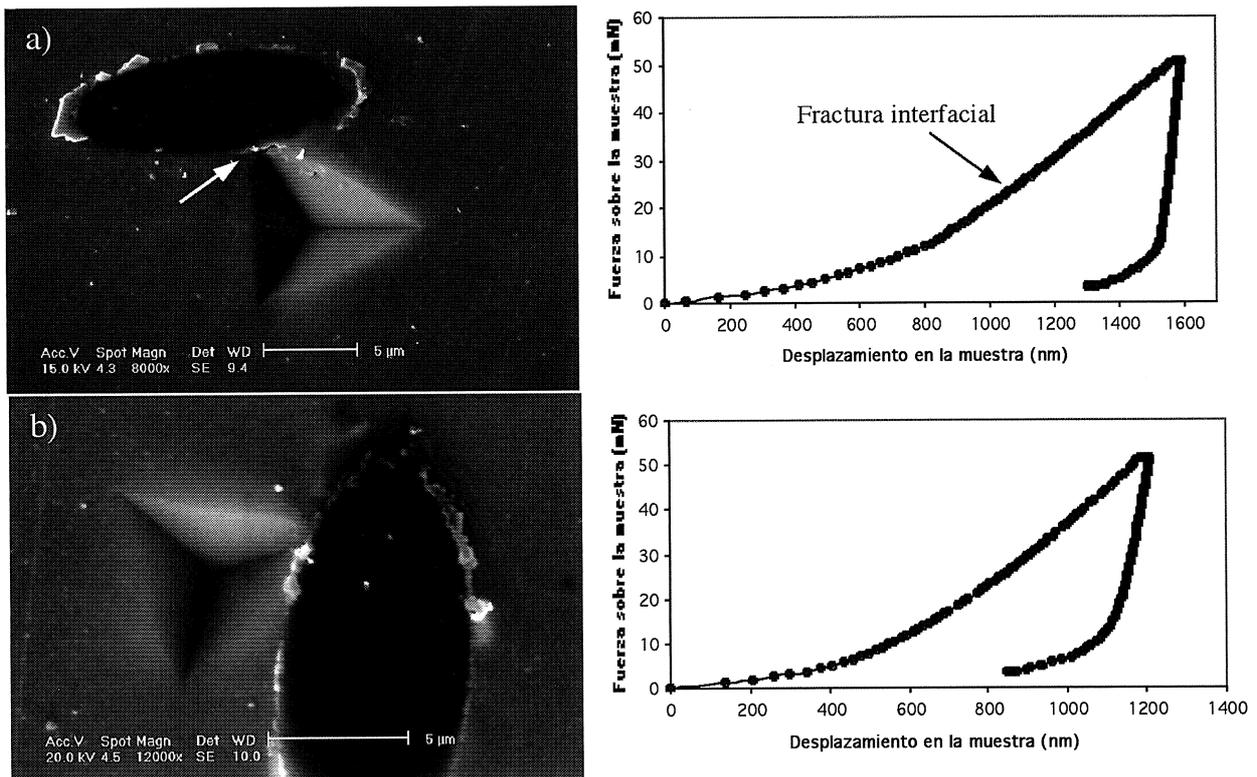


Figura 2. Huellas próximas a las intercaras con las curvas de nanoindentación correspondientes. a) fractura interfacial en fibra no recubierta; b) intercara sin fractura en fibra recubierta.

Figure 2. Impressions close to interfaces showing the corresponding nanoindentation curves. a) interfacial fracture at uncoated fibre; b) non-fractured interface of a Cu coated fibre.

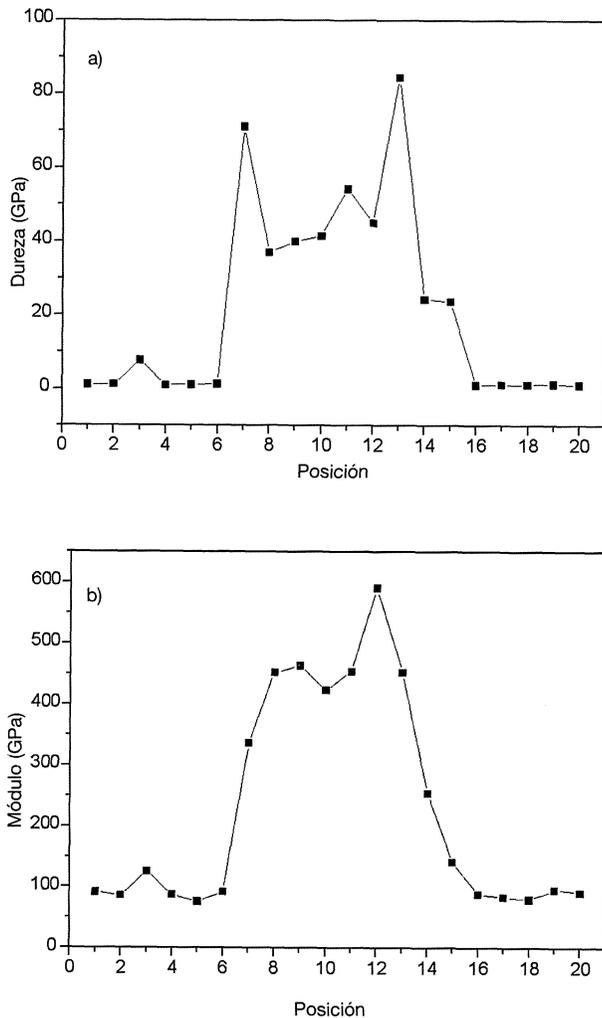


Figura 3. Curvas de dureza (a) y módulo elástico (b) obtenidas a través de una partícula de SiC.

Figure 3. Hardness (a) and elastic modulus (b) curves measured across a SiC particle.

de la formación de productos de interacción entre el recubrimiento y el aluminio fundido.

La realización de indentaciones con cargas de 150 mN en las proximidades de estas intercaras muestra un comportamiento frágil de la misma, debido a la presencia de los productos de reacción interfacial. No obstante, no se aprecia una especial tendencia a la rotura interfacial y sí a la rotura frágil de dichos productos y de la propia partícula. Las discontinuidades apreciadas en la curva de carga se corresponden con la rotura de estos productos y del extremo de la propia partícula donde se aplicó la indentación (fig. 4).

4. CONCLUSIONES

- El empleo de recubrimientos sobre refuerzos reactivos permite incrementar la resistencia in-

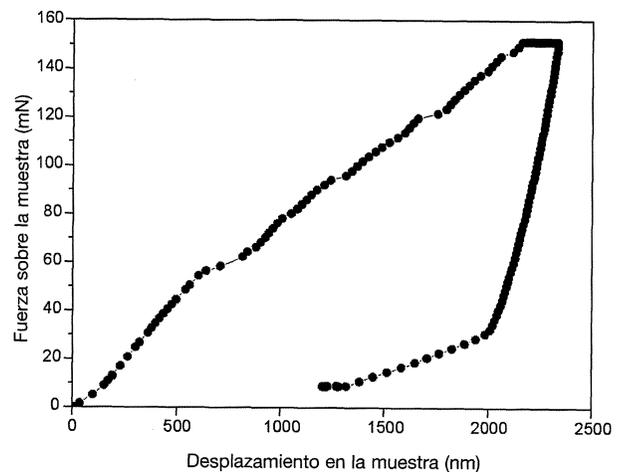
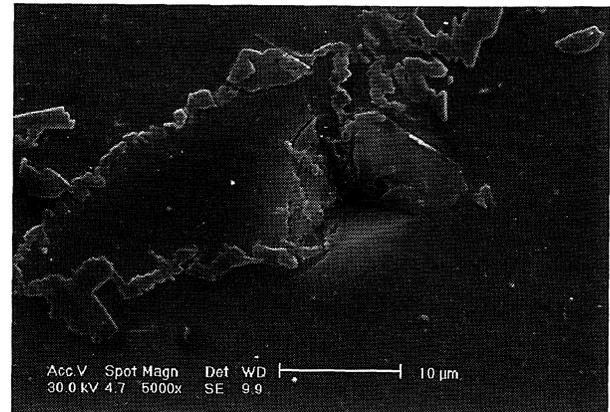


Figura 4. Huella y curva de nanoindentación correspondiente en la proximidad de una SiC_p.

Figure 4. Nanoindentation impression and corresponding curve at a zone close to a SiC_p.

terfacial al controlar las reacciones que tienen lugar en la intercara.

- La nanoindentación permite caracterizar el comportamiento mecánico de las intercaras matriz-refuerzo en materiales compuestos con refuerzos discontinuos.
- El fenómeno de la rotura interfacial puede caracterizarse a partir de las curvas de nanoindentación, gracias al cambio de pendiente que se detecta en la curva de aplicación de carga.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2000-1646-C02-01) la ayuda concedida para la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS

- [1] J.K. KIM y Y.W. MAI, *Materials science and technology: structure and properties of composites*, T.W. CHOU (ed.) VCH, Weinheim, 13, 1993. pp. 229-289.
- [2] R. WARREN y C.H. ANDERSON, *Composites* 15 (1984) 101-111.
- [3] V. LAURENT, D. CHATAIN y N. ESUTATHOPOULOUS. *Mater. Sci. Eng.* A135 (1991) 89.
- [4] A. UREÑA, M.D. ESCALERA y L. GIL. *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 4.633-4.643.
- [5] W.C. OLIVER y G.M. PHARR *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1.564-1.583.