

La intercara fibra-matriz de un compuesto CMC de SiC-SiC: comparación de imágenes SEM, TEM y AFM

M.R. Elizalde^(*), E. París^(**) y J. Gil-Sevillano^(*)

Resumen Se comparan los resultados de tres técnicas de microscopía, SEM, TEM y AFM, aplicadas a resolver la zona de interfase carbonosa fibras-matriz de un material compuesto de matriz cerámica (CMC) reforzado con fibras continuas, SiC/C/SiC, fabricado por infiltración en fase gaseosa (CVI). La capa de interfase tiene un espesor entre 100 y 200 nm y es vital para que la tenacidad del compuesto sea correcta.

Palabras clave: AFM. SPM. CMC. TEM. SEM. Intercara. Fibras. Matriz. Caracterización microscópica.

The fibre-matrix interphase in a SiC-SiC CMC composite: Image comparison using SEM, TEM and AFM

Abstract This paper shows a micrographic analysis of the carbonaceous interphase fibre-matrix of a SiC/C/SiC ceramic-matrix composite (CMC) made by CVI (chemical vapour infiltration). The interphase thickness, critical for a good mechanical behaviour of the composite, is smaller than 200 nm. It has been observed using SEM, TEM and AFM. The paper aim is to compare the potential of AFM technique relative to the conventional microscopical techniques when trying to characterize a feature with structural details below 10 nm size.

Keywords: AFM. SPM. CMC. TEM. SEM. Interphase. Fibras. Matrix. Microscopical characterization.

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de las técnicas denominadas SPM (*Scanning Probe Microscopy*) y, en particular, la microscopía de fuerzas interatómicas (AFM) está en pleno auge en la Ciencia de Materiales, aunque su uso para caracterizar materiales estructurales en combinación con las técnicas metalográficas tradicionales es todavía relativamente poco frecuente, en fuerte contraste con su uso en otros campos, como la microelectrónica o en biomateriales (1 y 2). La fortaleza de la nueva técnica está, indudablemente, en su resolución y capacidad metrológica subnanométrica, tanto vertical como lateral, y su limitación

inherente, en ofrecer información puramente superficial. La detección de distintas fuerzas interatómicas entre la punta del AFM y la superficie explorada permite, sin embargo, distinguir fases y obtener información local cualitativa o semicuantitativa de un abanico de distintas propiedades magnéticas, eléctricas, térmicas, mecánicas, etc., que se va ampliando progresivamente (3 y 4). El uso progresivo de la técnica irá determinando aplicaciones específicas en las que exista ventaja sobre la información generada por las otras técnicas de observación, cuya resolución se solapa con el AFM, en particular, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM). Este artículo presenta, simplemente, una comparación entre la información microscópica que aportan SEM, TEM y AFM de un mismo material, un compuesto CMC (compuesto de matriz cerámica) SiC/C/SiC reforzado con fibras continuas de unos 16 μm de diámetro, cuyo

(*) Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa (CEIT) y E.S.I.I. (Univ. de Navarra), San Sebastián (España).

(**) INSTRUMAT, Les Ulis, (Francia).

comportamiento mecánico está críticamente condicionado por una interfase fibra-matriz de menos de 200 nm.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS

2.1. Material

Las micrografías que se muestran en este trabajo corresponden a secciones transversales de un compuesto de matriz β -SiC (50 % vol.) reforzado bidireccionalmente con fibras continuas de Nicalon^R (NLM 202), en estado de recepción. El material está fabricado por SEP (Société Européenne de Propulsion, Francia), mediante CVI (infiltración química a partir de fase gaseosa) sobre fibras en las que previamente se ha depositado una capa de carbono pirolítico de aproximadamente 170 nm de espesor (5-7). El diámetro medio de las fibras es 16 μ m.

2.2. Técnicas de preparación y observación

Las probetas han recibido una preparación metalográfica convencional (corte con disco de diamante, lijado con papeles de SiC de grano sucesivamente más fino hasta G 1200 y pulido final con pasta de diamante de 1 μ m en pulidora automática). Las observaciones de AFM que se muestran en este artículo se han realizado directamente en ese estado; las de SEM exigieron un recubrimiento previo de Au-Pd. Se hicieron también algunas observaciones tras ataque con el reactivo de Murakami, que pone de manifiesto las etapas sucesivas de infiltración de los haces de fibras por CVI y la existencia de dos zonas de estructura granular diferentes en la matriz: una primera zona equiaxial en contacto con la interfase y una zona de granos columnares de crecimiento radial. Para la observación en el TEM, se prepararon láminas delgadas por corte y pulido mecánicos hasta un espesor mínimo local de unas 60 μ m (equipo Dimpler VCR) y la perforación final se realizó mediante bombardeo iónico (equipo GATAN 600). La estructura mencionada se pone claramente de manifiesto en el TEM, donde, además, se aprecia un gran número de defectos de apilamiento normales a la dirección de crecimiento radial de la matriz. Detalles de la preparación pueden encontrarse en (5). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 con tensiones de aceleración de 15 ó 20 kV y un microscopio de transmisión Philips CM12 STEM a 100kV. Las observaciones de AFM se realizaron en aire, en el Departamento de Termodinámica y Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid; el aparato utilizado fue un NanoScope^R IIIa Multimode (Digital Instruments).

3. RESULTADOS

Las figuras 1-4 son imágenes SEM de electrones secundarios, en orden creciente de aumentos. La figura 2 corresponde a una muestra atacada; el resto, a muestras exclusivamente pulidas. En la figura 3 se realizó previamente una nanoindentación con una punta Berkovitz para medir la resistencia interfacial fibra-matriz (5). A pocos aumentos, se detecta porosidad (entre el 10 y el 20 %) y la dispersión de diámetro de las fibras. La estructura de la matriz es evidente en la figura 3. Se aprecian las capas sucesivas de CVI y la transición de granos equiaxiales a granos columnares. El contraste de estas imágenes SEM, además del topográfico, sólo importante en la figura 3, se debe a diferencias de número atómico. La interfase de carbono se observa bien en la figura 4, en la que también se aprecia la diferencia de composición entre el SiC (nominal) de las fibras y el de la matriz. Las fibras, obtenidas por pirólisis de un polímero precursor, están formadas por cristales nanométricos de β -SiC y por una fase amorfa intercrystalina de oxocarburos de silicio (5-9).

La serie siguiente de figuras (5 a 8) muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM). El contraste, fundamentalmente debido a difracción de los electrones, permite detectar detalles de la estructura cristalina de la matriz ya descritos (Figs. 5 y 7), así como un contraste moteado en la intercara, donde se distingue una dispersión densa de gránulos más oscuros de tamaño inferior a 10 nm (Figs. 7 y 8). La estructura fina de las fibras aparece en estas imágenes de un tono uniforme, incluso a los mayores aumentos; sus detalles, sólo se evidencian mediante HRTEM (microscopía electrónica de alta resolución) (8).

Finalmente, las figuras 9 a 12 corresponden a imágenes AFM del mismo material, también con aumentos crecientes. Cada figura contiene dos imágenes de la misma zona, obtenidas por dos modos de trabajo diferentes. Las figuras de la izquierda se han adquirido mediante el llamado *tapping mode*, y el contraste de la imagen corresponde exclusivamente al relieve de la muestra en dirección perpendicular a su plano medio (obsérvese el rango del nivel en la dirección z , indicado en cada imagen, con el negro correspondiendo al nivel más bajo detectado y el blanco al extremo del rango señalado). El *tapping mode* superpone una vibración vertical (dirección z), de alta frecuencia, de la punta, relativa a la del desplazamiento de barrido en x - y , con un límite de máxima fuerza de contacto, evitando el arrastre lateral de la punta inherente al modo de trabajo convencional de AFM de "contacto". Las figuras de la derecha representan un contraste por diferencia de fase entre la vibración inducida por el sistema piezoeléctrico y la respuesta de

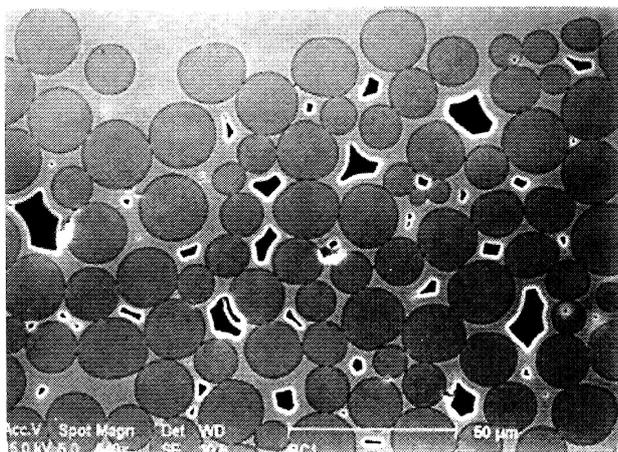


Fig. 1

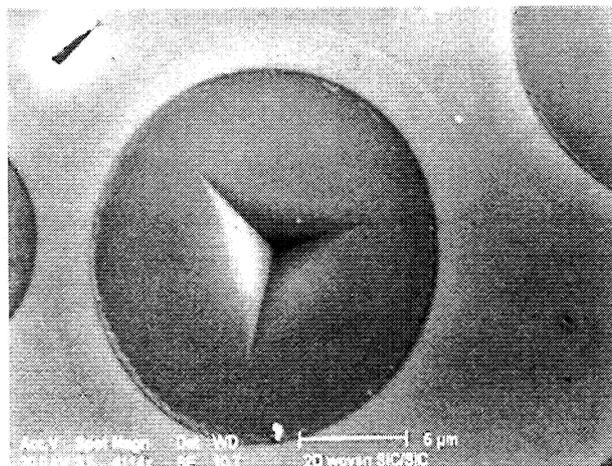


Fig. 3

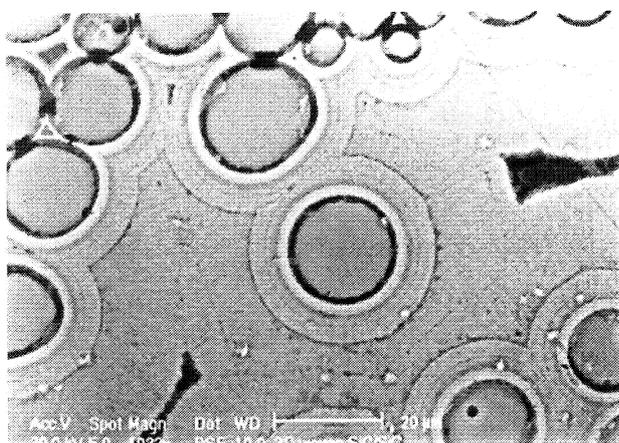


Fig. 2

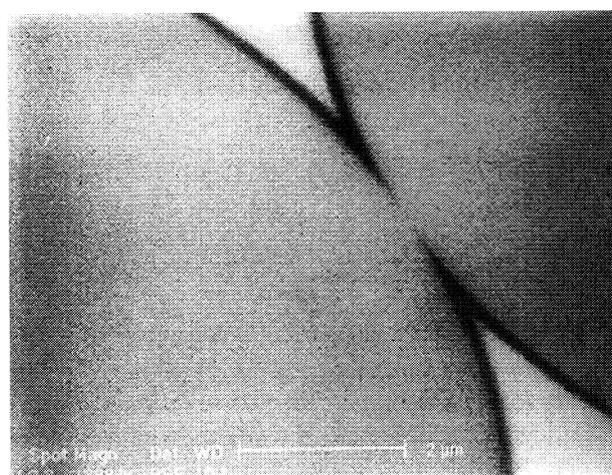


Fig. 4

FIGS. 1-4.— Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). Aumentos crecientes. Muestras cortadas perpendicularmente a un haz de fibras. Pulidas y sin atacar excepto en la figura 2 (ataque de Murakami). En la figura 3, una huella de indentación Berkovitz, en el centro de la fibra, ésta ha despegado por la interfase.

FIGS. 1-4.— Scanning electron microscopy (SEM) images of the CMC taken at increasing magnification. Section transverse to fibres. Polished, unetched samples (but for figure 2, etched with Murakami's reagent.) In figure 3, a Berkovitz nanoindentation intended for fibre delamination from the matrix is visible.

la microviga en cuyo extremo se sitúa la punta de barrido. El desfase se debe a la interacción de la punta con el sustrato y, dada la rigidez de aquélla, está principalmente influido por la respuesta viscoelástica de éste. El contraste por desfase, por tanto, pone en evidencia diferencias locales de comportamiento mecánico, en especial, diferencias de fases (usando ahora el término en el sentido del material). La escala de grises de esas figuras varía linealmente con el ángulo de desfase en grados.

En las imágenes AFM en *tapping mode*, el relieve proviene exclusivamente del pulido diferencial de la probeta y evidencia, por tanto, heterogeneidades mecánicas del material; en particular, un desgaste preferente de las fibras y de la matriz de SiC respecto al sufrido por la intercara de carbono, que

presenta una acusada orientación preferente de las superficies de “grafeno” tangenciales a la superficie cilíndrica de las fibras, como queda patente en observaciones TEM de alta resolución (6). Se detecta también una heterogeneidad en la zona de aparente contacto entre fibras muy próximas (Figs. 3 y 4), que las imágenes de SEM no detectan, y que sólo se ha visto, y con menor nitidez, mediante TEM (Fig 13). Parece tratarse de una fase vítrea, sin los gránulos, probablemente nanocristalinos, que aparecen en el resto de las interfases; por su posición, se trata de una extensión de la fina capa amorfa de SiO₂-C, de 5 a 10 nm de espesor, con la que se realiza la transición entre la fibra y la interfase (6-8). Estos detalles se aprecian con mayor resolución en las imágenes de contraste de fase,

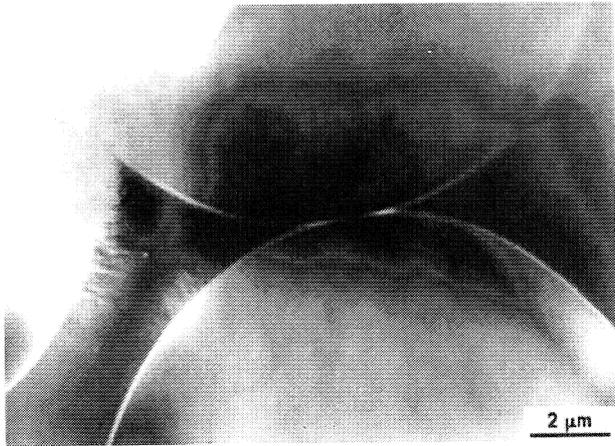


Fig. 5

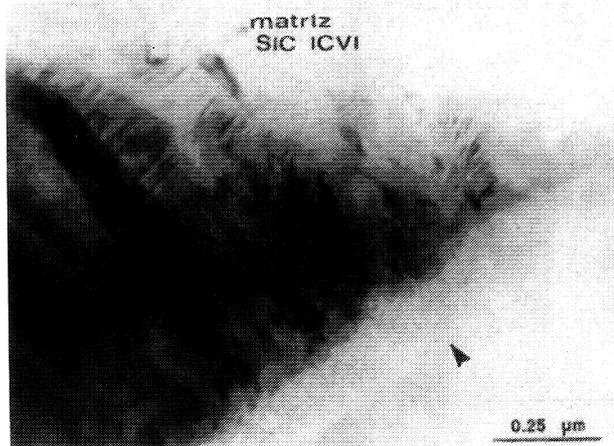


Fig. 7



Fig. 6

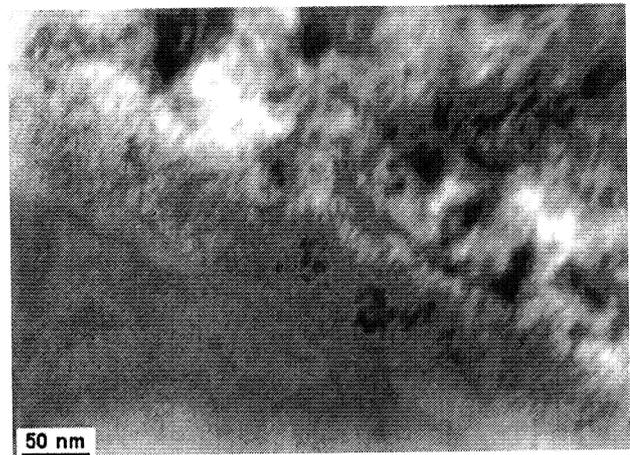


Fig. 8

FIGS. 5-8.— Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), lámina delgada, campo claro. En la figura 7, se distingue la interfase y el comienzo de matriz depositada por CVI. La figura 8 es un detalle de la interfase.

FIGS. 5-8.— *Transmission electron microscopy (TEM) images taken at increasing magnification. Thin foils, bright field. Figure 7 shows the interphase and the first CVI layer of matrix material. Figure 8 is a detail of the interphase material.*

comparables, con ventaja, con las de máximos aumentos TEM (Fig. 8), aunque, evidentemente, esta última técnica permite obtener una información cristalográfica y química (mediante EDX) complementaria, vedada a la técnica de AFM.

4. COMENTARIOS FINALES

La cuestión que uno ha de plantearse ante la aparición de una nueva técnica experimental es qué ventaja nos aporta respecto a las demás técnicas disponibles. Las imágenes mostradas indican que la AFM proporciona, en el tipo de estudio estructural que aquí se ha abordado, una resolución topográfica muy superior a la del SEM convencional; hay que tener en cuenta, además, que de las imágenes obte-

nidas en *tapping mode*, es posible obtener el perfil cuantitativo de cualquier sección perpendicular al plano de observación, con resolución efectiva subnanométrica vertical o lateral igual o superior a la del TEM.

También es evidente que la información cristalográfica y la capacidad de microanálisis químico accesibles a las microscopías electrónicas son exclusivas de esas técnicas, pero a favor de la AFM está la capacidad, también exclusiva, de formar imágenes ligadas al comportamiento mecánico local, mediante las técnicas de contacto oscilatorio. Aunque en fase de desarrollo, ya es posible realizar mapas semicuantitativos de módulo elástico (10) y, en un futuro próximo, serán posibles mapas basados en otras propiedades mecánicas. Tampoco hay que olvidar que las imágenes AFM pueden

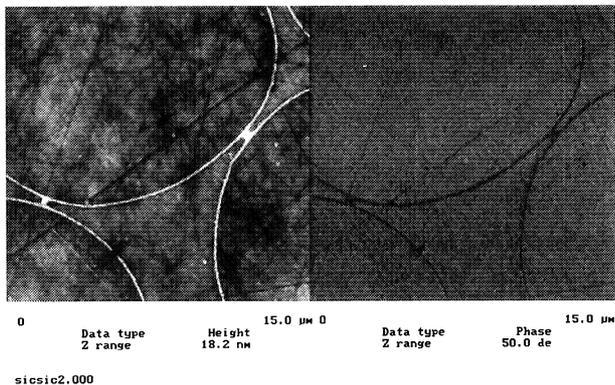


Fig. 9

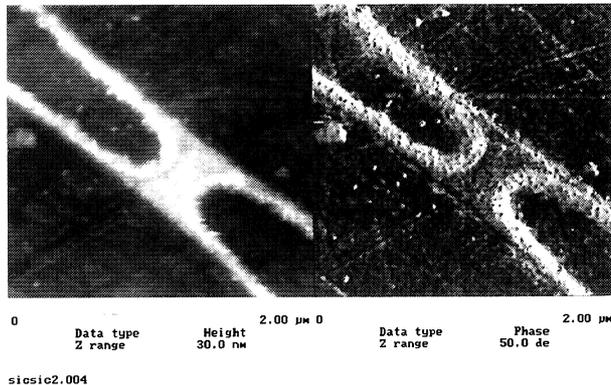


Fig. 11

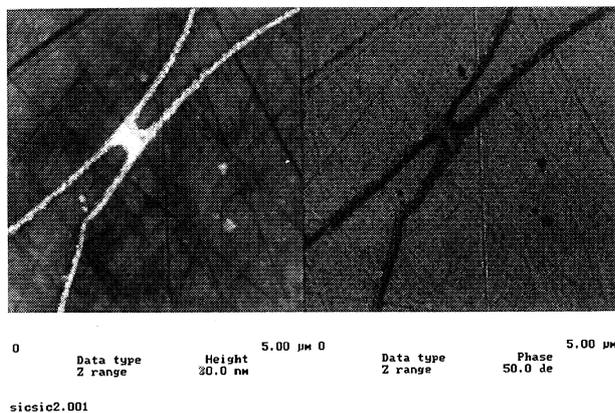


Fig. 10

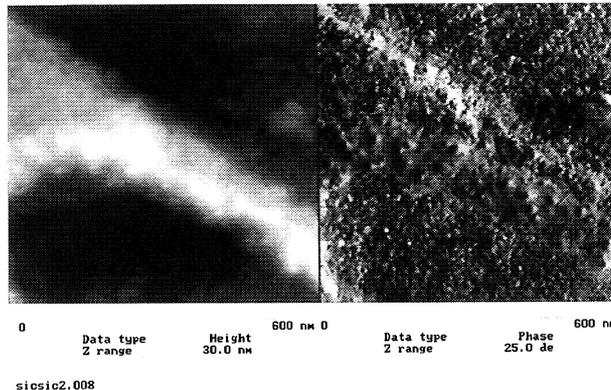


Fig. 12

FIGS. 9-12.— Imágenes de microscopía de fuerzas interatómicas, AFM. Imágenes de *tapping mode* (izqda.) y de contraste de desfase (dcha). (Respectivamente, escala de grises proporcional a la altura *z* y al desfase en grados).

FIGS. 9-12.— Images from atomic force microscopy (AFM), *tapping mode* (left), *phase contrast* (right) (grey scale proportional to, respectively, *z* level and phase lag in degrees).

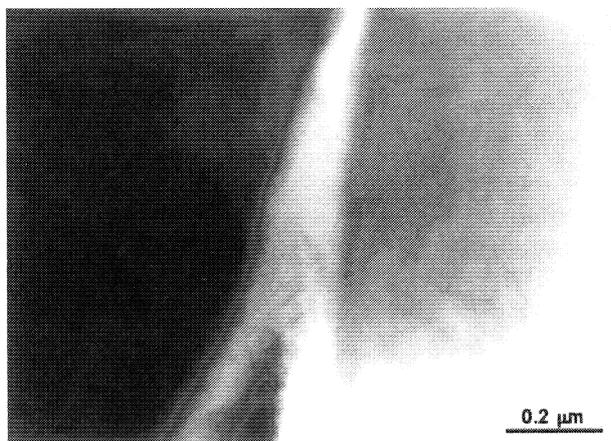


FIG. 13.— Imagen TEM de la zona de interfase entre dos fibras muy próximas. La película vítrea contigua a la superficie de las fibras las une en su punto de máxima cercanía.

FIG. 13.— High magnification detail of the interphase zone between two close fibres. TEM image. The fibres are connected by an extension of the first vitreous phase layer of the interphase.

complementarse con las de otras técnicas SPM utilizando el mismo equipo (mapas de propiedades magnéticas, de conductividad, etc.), de gran ayuda en la identificación metalográfica.

Finalmente, un factor no desdeñable a considerar es el factor tiempo necesario para obtener la información, incluyendo el de preparación y el de observación propiamente dicha. Las imágenes AFM mostradas no han requerido ninguna preparación especial (con gran ventaja respecto a la preparación para SEM y TEM, en este caso de material no conductor). Su observación, en aire, y la toma de imágenes ha exigido un tiempo muy corto. La productividad de esta técnica está entre la de la microscopía óptica y la de la microscopía electrónica de barrido. La preparación de las muestras no se optimizó respecto a la AFM. Este es un campo en el que, sin duda, queda mucho por hacer (1); es más que probable que, depurando la preparación metalográfica, la información que pueda proporcionar esta técnica sea muy superior a la que con esta primera aproximación se ha podido presentar aquí.

Agradecimiento

Las imágenes AFM fueron tomadas en el laboratorio del Departamento de Termodinámica y Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, gracias a la colaboración de los Profs. A. Hernández y P. Prádanos. Teresa Esquefa (INSTRUMAT, Barcelona) hizo posible esta colaboración. El material objeto de observación, fabricado por SEP (Francia), proviene de un proyecto BRITE-EURAM (BE-5462), liderado por Rolls-Royce plc (R.U.), en colaboración con SNECMA, SEP, Universidad de Limoges y ONERA (Francia) y LGAI (España)

REFERENCIAS

- (1) COTTON, R. *Procedures in Scanning Probe Microscopy*, John Wiley-VCH, Weinheim (Alemania), 1997.
- (2) SHAO, Z., MOU, J., CZAJKOWSKY, D.M., YANG, J. y YUAN, J.-Y. *Adv. Phys.*, 45 (1-86), 1996.
- (3) PRATER, C.B., MAIVALD, P.G., KJOLLER, K.J. y HEATON, M.G. Probing nanoscale forces with the atomic force microscope, *Digital Instruments*, AN08 10/95.
- (4) WIESENDANGER, R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Applications*. Cambridge Univ. Press, Cambridge (U.K.), 1994.
- (5) ELIZALDE GONZALEZ, M.R. Efecto de la intercara en materiales compuestos de matriz cerámica y fibras continuas. Tesis de Doctorado, E.S.I.I., Univ. de Navarra, San Sebastián (España), 1997.
- (6) LOB, N. Relations entre microstructure et comportement mécanique des composites SiC/SiC: Études de la nature et du rôle de l'interface fibre-matrice dans des matériaux mono-et multifilamentaires. Tesis de Doctorado, Université de Paris-Sud, (Francia), 1989.
- (7) YOUNG, R.J. y YANG, X. High Temperature Ceramic Matrix Composites. (Eds. Naslain, J. Lamon y D. Domeingts. EACM, Burdeos (Francia), 1993: 421.
- (8) LABRUGERE, C., GUETTE, A. y NASLAIN, R. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997.
- (9) BUNSELL, A.R. y BERGER, M.H. Ceramic and Metal Matrix Composites, CMMC96. Part 1. (Eds. M. Fuentes, J.M. Martínez Esnaola y A.M. Daniel. Trans. Tech. Publications, Zurich (Suiza), 1997: 15.
- (10) LOUBET, J.L. 40ème Colloque de Métallurgie de l'INSTN, Sacaly (Francia), 1997. Pendiente de publicación en *J. Physique*.