

MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO DEL COMPUESTO EUTECTOIDE  
CORINDON-RUTILIO

Pena, P., Wohlfrohm, H. y Moya, J. S.

Departamento de Cerámica  
Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C.  
28500 - Arganda del Rey, MADRID

titanato de al. }  $Al_2O_3$   
 $Al_2TiO_5$  } titanía  
 $\alpha \neq 0$  pero anisotrópico  $\uparrow$

no es mojado por ningún material  
no ferreo: Cu, Al, Pb.  
y agnanta choque térmico.  
0,5 - bajísima conductividad.

Resumen.- Se han obtenido compuestos densos de corindón-rutilo con 95% de densidad teórica siguiendo dos rutas de procesamiento: a) descomposición de titanato de aluminio ( $Al_2TiO_5$ ) denso y b) sinterización convencional de mezclas de  $Al_2O_3/TiO_2$ . La descomposición del  $Al_2TiO_5$  origina microestructuras con delgadas placas hexagonales de corindón de una elevada razón longitud/diámetro en una matriz de rutilo. Estos materiales presentan una resistencia a la flexión de 250 MPa y una tenacidad de 5-6 Mpa  $m^{3/2}$  en función de las condiciones de recocido. Estos resultados se comparan con los obtenidos para el material de  $Al_2O_3/TiO_2$  sinterizado de modo convencional.

Abstract.- Dense corundum/rutile composites were obtained through two different processing routes: a) decomposition of  $Al_2TiO_5$  compacts, and b) conventional sintering of  $Al_2O_3/TiO_2$  powder compacts. Decomposition of  $Al_2TiO_5$  yielded microstructures consisting of thin hexagonal plate-shaped corundum particles with high aspect ratio embedded in a rutile matrix. These composites exhibited a bending strength of up to 250 MPa and an indentation toughness of 5-6 MPa  $m^{3/2}$  depending on the annealing conditions. The results are compared with those obtained on conventionally sintered  $Al_2O_3/TiO_2$  composites.

## 1. INTRODUCCION

Los materiales cerámicos pueden reforzarse mediante diversos mecanismos. Los más eficaces, reforzamiento por transformación y por microgrietas, que utilizan la transformación martensítica de la circona monoclinica a tetragonal [1] se han aplicado extensamente en la pasada década. Sin embargo, este método de reforzamiento esta influido por la temperatura; así la tenacidad usualmente disminuye a temperaturas elevadas, normalmente  $> 700^\circ C$ .

Actualmente, el reforzamiento por deflexión de grieta [2] está recibiendo mucha atención especialmente porque no está afectado por la temperatura. Este reforzamiento puede alcanzarse introduciendo en matrices cerámicas partículas de elevada razón longitud/diámetro, por ejemplo, "whiskers", fibras o placas. Sin embargo, el procesamiento de polvos con partículas de estas características plantea muchas dificultades especialmente en el caso de los "whiskers" [3]. Por esto, el crecimiento "in situ" de una fase con una elevada razón longi-

tud/diámetro es una interesante ruta alternativa para la obtención de materiales compuestos de elevada tenacidad.

Hori [4] obtuvo materiales totalmente densos con microestructuras formadas por placas de corindón en una matriz de rutilo por codeposición química en fase vapor de polvos de  $Al_2O_3-TiO_2$  a los que añadía pequeñas cantidades de sodio.

El titanato de aluminio es estable a temperaturas elevadas, y se descompone según una reacción eutectoide a temperaturas menores a  $1280^\circ C$  en  $\alpha-Al_2O_3$  y  $TiO_2$  (rutilo) [5]. Pena y col. [6] obtuvieron una microestructura bifásica de corindón y rutilo por descomposición eutectoide del  $Al_2TiO_5$  en el rango de temperaturas de  $1100$  a  $1200^\circ C$ .

En este trabajo se expone la obtención de materiales bifásicos de corindón/rutilo por descomposición térmica de titanato de aluminio. Los compuestos obtenidos por este método presentan una tenacidad significativamente mayor a la

de los obtenidos por sinterización convencional, lo que se atribuye a su peculiar microestructura.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han mezclado polvos de corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alcoa CT 3000 SG) y anatasa (TiO<sub>2</sub> Merck 808) con una razón molar 1:1 mediante molienda de atrición en alcohol isopropílico utilizando bolas de esteatita. Los polvos así obtenidos se han secado, tamizado y caracterizado físicamente, tabla 1.

TABLA 1. Propiedades físico-químicas de la mezcla de partida

Superficie ( m <sup>2</sup> /g)	9,2
Tamaño de partícula ( μm)	0,38
Análisis químico (% en peso)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,20
TiO <sub>2</sub>	43,00
SiO <sub>2</sub>	0,75
ZrO <sub>2</sub>	0,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
MgO	0,20
CaO	0,13
Na <sub>2</sub> O	0,09
K <sub>2</sub> O	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	0,1
perdida por calcinación	n.d.

\* baja precisión

Los polvos obtenidos se han prensado a 200 MPa y posteriormente se han seguido dos vías de procesamiento:

- a) sinterización y reacción en aire a 1500°C para obtener compactos de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> y subsiguiente recocido a 1100, 1150 y 1200°C con objeto de obtener microestructuras eutécticas (muestras rotuladas AT);
- b) sinterización convencional en aire a 1150 y 1250°C (muestras rotuladas A+T).

Todos los tratamientos térmicos se han realizado en aire en un horno eléctrico con elementos de Superkanthal controlado mediante un programador.

Las gráfica de sinterización dinámica de la composición estudiada se ha determinado hasta 1600°C en un dilatómetro. El porcentaje de las distintas fases en las muestras se ha estudiado por difracción de rayos X utilizando filtro de níquel y radiación K<sub>α</sub> de cobre. Las muestras recocidas se han sacado del horno a intervalos regulares y se ha congelado el equilibrio obtenido mediante enfriamiento rápido a temperatura ambiente. El grado de descomposición de las muestras recocidas se ha determinado según la ecuación

$$v = c_{Al} / (c_{Al} + c_{Ti}) = I_{Al} / (I_{Al} + K^{-1} * I_{Ti})$$

donde c<sub>Al</sub> y c<sub>Ti</sub> representan la fracción en peso de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub> respectivamente. Las intensidades de los picos de rayos X I<sub>Al</sub> y I<sub>Ti</sub> corresponden a las de los picos (023) de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> y (101) de rutilo. El factor K se ha calibrado utilizando una mezcla patrón de titanato de aluminio y titania obteniendo un valor de 0,77±0,098. v varía entre 0 para el Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> totalmente descompuesto y 1 para el Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> puro.

Las densidades aparentes de las probetas se han determinado por inmersión en agua destilada.

La resistencia a la flexión se ha medido por flexión en tres puntos sobre probetas cilíndricas de ≈ 4 mm de diámetro, con una separación entre apoyos de 20mm y una velocidad de aplicación de carga de 0,05 mm/min. La tenacidad se ha determinado utilizando la técnica de la indentación con una punta Vickers y con cargas que han variado de 10 a 500 N. Los valores de K<sub>IC</sub> se han calculado utilizando la formula propuesta por Orange y col.[7]. El modulo de Young y la dureza necesarios para el cálculo de la tenacidad cuando se utiliza el método de indentación se han determinado utilizando las técnicas de la indentación con punta Knoop y Vickers [11].

La microestructura de las muestras se ha estudiado sobre superficies fracturadas y pulidas atacadas con una disolución de FH (15 % en vol.) mediante microscopía electrónica de barrido utilizando electrones secundarios y retrodispersados con objeto de diferenciar claramente el rutilo de la alúmina cuando se consideró necesario.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se expone la contracción en función de la temperatura de la mezcla equimolar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> en verde. La curva de contracción presenta un cambio brusco a temperaturas mayores a 1300°C debido a la expansión asociada a la formación de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>.

Esto se explica porque el rutilo y la alúmina son compatibles a temperaturas inferiores a 1280°C y a temperaturas más elevadas ambos reaccionan para formar el Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Esto es, a temperaturas menores que 1280 °C solamente tiene lugar la sinterización mientras que a temperaturas superiores tienen lugar tanto la reacción como la sinterización. Sobre la base de los resultados obtenidos en los ensayos de sinterización dinámica y estática, los autores han obtenido por sinterización reactiva de compactos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, a 1500°C durante 2h, probetas de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>.

con un 95 % de densidad.

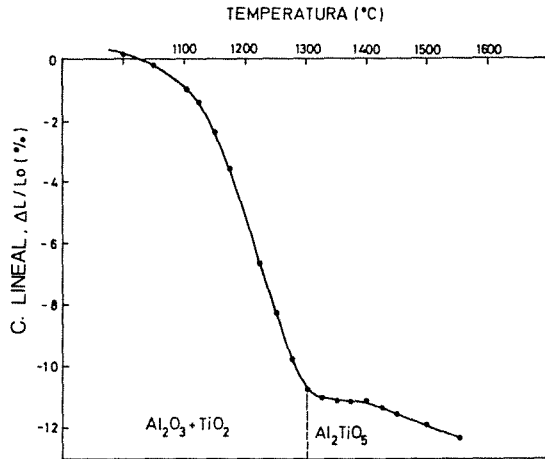


Figura 1.- Contracción en función de la temperatura de la composición en verde (velocidad de calentamiento 10° C/ min.)

Por otro lado la Fig. 1 demuestra la posibilidad de preparar compuestos de  $Al_2O_3/TiO_2$  relativamente densos por sinterización a temperaturas ligeramente inferiores a la temperatura eutéctica de 1280°C [5]. En el presente trabajo se han obtenido compuestos de  $Al_2O_3/TiO_2$  (A+T) por sinterización a 1150 y 1250°C diferentes tiempos. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 2.

Se ha estudiado la descomposición eutéctica del  $Al_2TiO_5$  obtenido por sinterización a 1500°C en el margen de temperaturas de 1100 a 1200°C. En la figura 2 se ha representado la fracción de  $Al_2TiO_5$  no descompuesto y la densidad de las muestras en función del tiempo de recocido. No se ha observado periodo de nucleación para el rutilo en ninguna de las temperaturas estudiadas, siendo la descomposición más rápida a 1150°C.

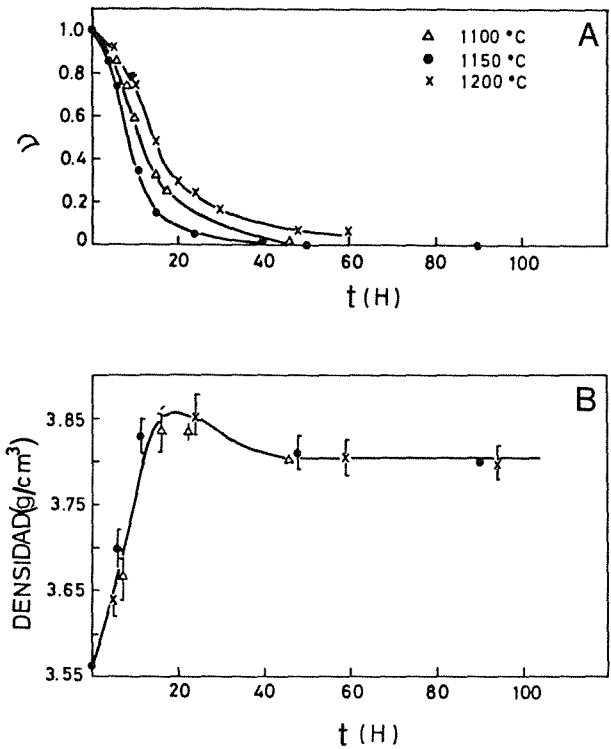


Fig. 2. Variación con la temperatura y el tiempo de: a) la fracción de  $Al_2TiO_5$  remanente y b) la densidad aparente.

Los resultados obtenidos concuerdan con los expuestos por otros autores [12]. Así 24 horas de recocido a 1150°C son suficientes para obtener un material totalmente descompuesto. La densidad aumenta en los primeros estadios de la disociación debido a la contracción originada por la cristalización del corindón y el rutilo, ya que ambos poseen una densidad mayor que el  $Al_2TiO_5$ . Durante el periodo de menor velocidad de descomposición se observa un tramo de saturación de densidad seguido por una ligera disminución

Tabla 2. Densidad y propiedades mecánicas después de los diferentes tratamientos térmicos

Muestra	T (°C)	t (h)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_r$ (MPa)	$K_{Ic}$ (MPam <sup>3/2</sup> )
A+T	1150	30	3,80	82±7	-
A+T	1150	60	3,85	172±20	-
A+T	1250	17	3,75	296±29	4,0±0,1
AT	1150	24	3,87	200±18	6,2±0,7
AT	1150	45	3,79	210±20	5,9±0,6
AT	1150	90	3,84	230±30	5,9±0,9
AT	1100	90	-	-	5,4±0,5

A+T = muestra preparada por sinterización de  $Al_2O_3/TiO_2$

AT = muestra preparada por descomposición de  $Al_2TiO_5$

que puede atribuirse al crecimiento de los cristales de  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  ya completamente formados acompañado de la formación de poros.

Con el fin de obtener una mayor información de la cinética de descomposición, los resultados obtenidos se han tratado según la fórmula propuesta por Avrami [8-9]

$$\ln \ln\{1/(1-v)\} = n \ln t + \ln k$$

donde  $v$  es la fracción de  $Al_2TiO_5$ ,  $t$  es el tiempo y  $k$  y  $n$  son constantes, como se muestra en la figura 3. La pendiente de esta gráfica,  $n$ , está relacionada con el mecanismo de reacción. En este caso  $n \approx 2$  de acuerdo con los datos obtenidos por Ishitsuka y col. [10]. Este  $n$  corresponde a un mecanismo de descomposición en el cual la fase que cristaliza lo hace en los bordes de grano con una velocidad radial de crecimiento constante debida a las tensiones a compresión en borde de grano originadas por la anisotropía en la expansión térmica del  $Al_2TiO_5$ .

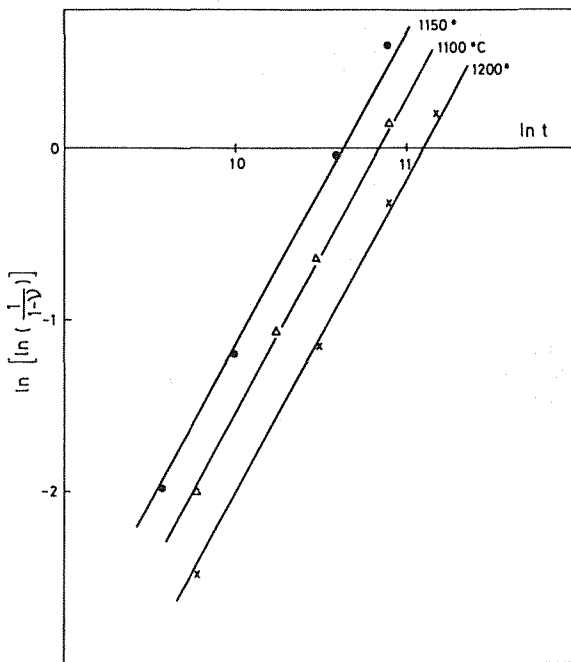
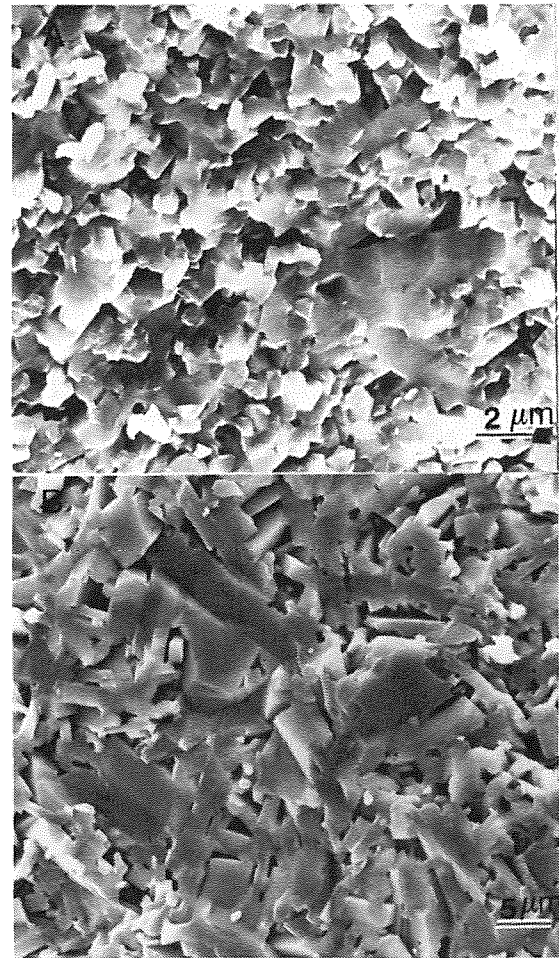


Fig. 3. Tratamiento de Avrami de los datos cinéticos de la descomposición eutéctide del  $Al_2TiO_5$ .

La microestructura de los compuestos de alúmina-corindón obtenidos por sinterización convencional está formada por cristales de corindón de  $\approx 1 \mu m$ , dispersos en una matriz de cristales de rutilo de  $\approx 1 \mu m$ , Figura 4a. Durante el recocido del material de  $Al_2TiO_5$  se forma un compuesto bifásico de corindón-rutilo, en el que las partículas de corindón presentan secciones rectangulares con una longitud para la muestra recocida 24h de  $14,5 \pm 6,3$  y una anchura

de  $2,3 \pm 1,1 \mu m$  con una elevada razón longitud/diámetro de  $\approx 6$  para esta muestra y de  $\approx 6,5$  para 90h de recocido, Figura 4b.

En la figura 5 se ha representado la resistencia a la flexión en función del tiempo de recocido. En ella se observa un aumento prácticamente lineal con el tiempo debido al reforzamiento de la



*sinterización convencional*

*descomposición eutéctide*

Fig. 4. Microfotografía de la superficie de fractura de la muestra a) sinterizada a  $1250^\circ C$ , 17 h. b) sinterizada a  $1500^\circ C$ , 2h y recocida a  $1150^\circ C$ , 90 h.

débil estructura de microgrietas del  $Al_2TiO_5$  por las nuevas fases  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  en formación. Para tiempos superiores a 24 h se alcanza un valor de 250 MPa, que no varía de forma significativa con el tiempo de recocido a ninguna de las temperaturas estudiadas. Los materiales obtenidos por sinterización convencional (tabla 2) presentan una resistencia a la flexión de 290 MPa, es decir, del mismo orden que la del máximo de la curva de la figura 5.

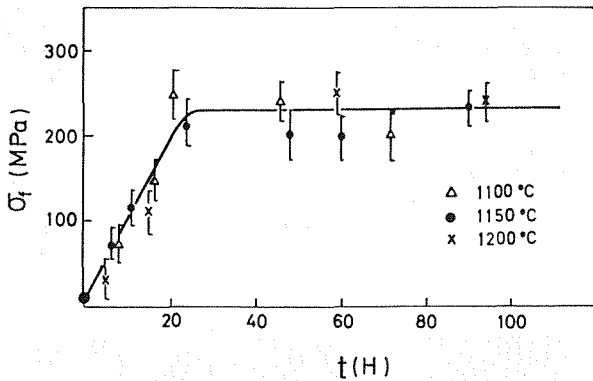


Fig. 5. Variación de la resistencia a la flexión con el tiempo y la temperatura de recocido en las muestras descompuestas.

Se han determinado el módulo de Young la dureza y la tenacidad sobre ambos tipos de muestras: sinterizada de modo convencional y recocida a 1150 °C 24, 45 y 90h. Dado que no había diferencias significativas entre la dureza y el módulo elástico de estas muestras se tomó el valor medio  $HV = 6 \text{ GPa}$  y  $E = 300 \text{ GPa}$  para el cálculo de la tenacidad por el método de la indentación. En la figura 8, se ha representado la variación del  $K_{IC}$  con la carga de indentación. Dentro de la dispersión de los datos no se ha encontrado ninguna diferencia significativa con la carga aplicada.

En la figura 7 se puede observar el camino de una grieta en una muestra preparada por reacción eutectoide, en ella se puede observar que la grieta se propaga de modo trans- e inter-granular. Pero el hecho más significativo de esta microestructura es que la grieta cambia

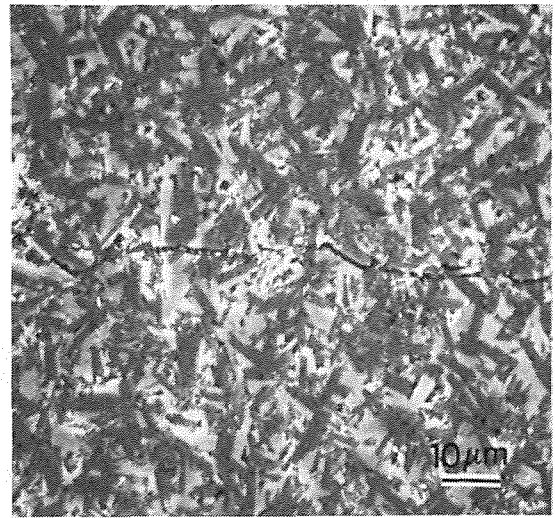


Fig. 7. Microfotografía del camino de una grieta producida por indentación en un material bifásico de corindón-rutilo obtenido por descomposición eutectoide.

varias veces su plano de propagación, lo que da lugar a un notable aumento de la tenacidad. Por el momento no podemos decir de modo concluyente cual es el mecanismo responsable del aumento en la tenacidad de estas muestras. Tanto la deflexión por las partículas que se encuentran en la punta de la grieta como las fuerzas de tracción que impiden la apertura de la grieta, favorecidas por el elevado valor de la razón longitud/diámetro de las partículas de alúmina, deben de tenerse en cuenta en este caso. Consideramos necesario un trabajo fractográfico más detallado con el fin de clarificar este aspecto.

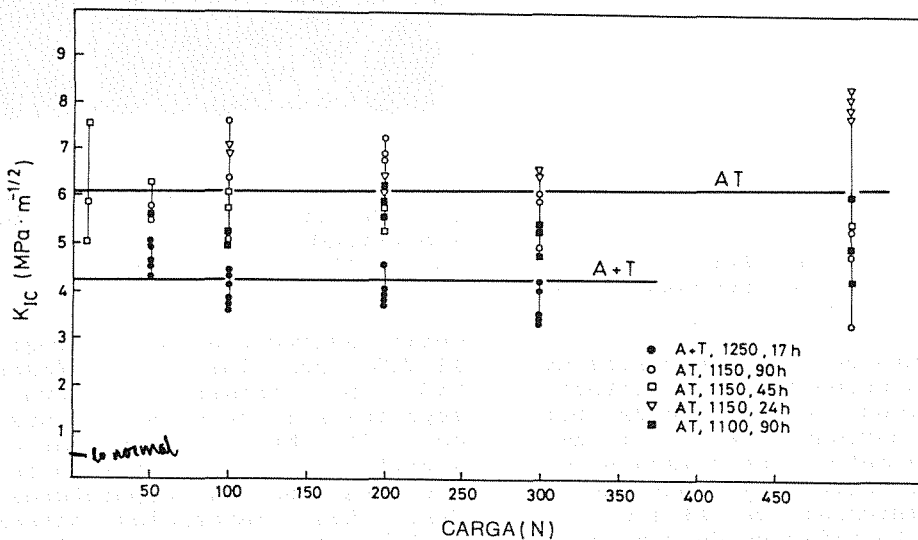


Fig. 6. Variación de la tenacidad de fractura  $K_{IC}$  con la carga de los materiales compuestos corindón-rutilo obtenidos por sinterización convencional (A+T) y descomposición eutectoide (AT).

Las condiciones de recocido tienen sólo una pequeña influencia sobre el valor del  $K_{IC}$ . Sin embargo, a la vista de la figura 6 es evidente que los materiales obtenidos por reacción eutectoide del  $Al_2TiO_5$  (AT) presentan una tenacidad significativamente mayor ( $K_{IC} \approx 6$  MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ ) que los obtenidos por sinterización convencional (A+T) ( $K_{IC} \approx 4$  MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ ).

#### CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método sencillo para mejorar las propiedades mecánicas de materiales compuestos de corindón-rutilo, con razones molares 1:1. El procesamiento consiste en un tratamiento térmico en dos escalones que lleva consigo la sinterización-reacción a 1500 °C con la formación del  $Al_2TiO_5$  y un posterior recocido a temperaturas inferiores a 1280°C. Durante el proceso de recocido el  $Al_2TiO_5$  se descompone en una microestructura eutectoide formada por largas y delgadas placas hexagonales de alúmina con una elevada razón longitud/diámetro ( $\approx 6$ ) embebidas en una matriz de rutilo. Esta peculiar microestructura es la responsable del 50% de aumento en la tenacidad de los materiales compuestos obtenidos por reacción eutectoide ( $K_{IC} = 6$  MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ ) respecto a los obtenidos por sinterización convencional ( $K_{IC} = 4$  MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ ). Este método de procesamiento puede considerarse una vía alternativa en la preparación de compuestos con placas de elevada razón longitud/ diámetro.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] GARVIE, R.H. HANNINK y PASCOE, R.T. (1975) "Ceramic Steel", Nature (London) 258, pp.703-4.
- [2] FABER, K.T. y EVANS, A.G. (1983) Acta Metall 31 p. 565.
- [3] BIRCHALL, J.D., STANLEY, D.R., MOCKFORD, M.J., PIGOTT, G.H. y PINTO, P.J. (1988) "Toxicity of Silicon Carbide Whiskers" J.Mat. Sci. Lett. 7, pp.350-352.
- [4] HORI, S., KAJI, H., YOSHIMURA, M. y SOMIYA, S. (1987) "Deflection-Toughened Corundum-Rutile Composites", Mat. Res. Symp. Proc. Vol.78. pp. 283-88.
- [5] KATO, E., DAIMON, K. y TAKAHASI, J. (1980) "Decomposition temperature of  $\beta$ - $Al_2TiO_5$ " J. Am. Ceram. Soc. 63 pp.355-56.
- [6] PENA, P., de AZA, S. y MOYA, J.S. (1988) "Thermal stability of  $Al_2TiO_5$ - $Al_2SiO_5$ -composites obtained by reaction sintering" Sci. of Ceramics 14, pp. 751-56.
- [7] ORANGE, G., LIANG, K.M., FANTOZZI, G. (1988) "Crack Resistance and Fracture Toughness of Alumina and Zirconia Ceramics: Comparison of Notched-Beam and Indentation Techniques" Science of Ceramics 14, pp.709-14.
- [8] AVRAMI, M; J. Chem. Phys., 7 1103, (1939); ibid. 8 212, (1940); ibid 9 177, (1941).
- [9] HULBERT, S.F. (1968) "Models for Solid State Reactions in Powders. A Review" J. Brit. Ceram Soc. 11 pp.11-20.
- [10] ISHITSUKA, M, SATO, T., ENDO, T. y SHIMADA, M. (1987) "Synthesis and Thermal Stability of Aluminum Titanate Solid Solutions" J. Am. Ceram. Soc. 70 pp.69-71.
- [11] MARSHALL, D.B., NOMA, T. y EVANS, A.G. (1982) "A Simple Method for Determining Elastic Modulus to Hardness Ratios Using Knoop Indentation Measurements" (1982) J.Am.Ceram Soc. 65,pp.C175-C176.
- [12] Kameyama, T., Yamaguchi, T. (1976) "Kinetic Studies on the Eutectic Decomposition of  $Al_2TiO_5$ ." Yogyo-Kyokai-Shi 84 pp.589-593.

#### AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT, proyecto MAT88-0156. Se agradece la concesión de una beca de la Comisión de las Comunidades Europeas a H. WOHLFROMM.*