

## MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO DE MATERIALES DE MULLITA OBTENIDOS A PARTIR DE GELES

Cavaliere, A.L., Pena, P., de Aza, S., Moya, J.S.

Departamento de Cerámica  
Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C.  
28500 - Arganda del Rey, MADRID  
Dirección permanente en CETMIC-CONICET, Buenos Aires, ARGENTINA

Resumen.- Se obtuvo mullita a partir de materiales de composición estequiométrica ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) preparados por dos métodos sol-gel, coloidal y polimérico. Los geles de partida fueron precalcificados a 800 y 1400 °C para facilitar su procesamiento y sinterización. La temperatura final de tratamiento fue de 1650 °C. Sobre los compactos densos se estudiaron las microestructuras resultantes mediante SEM. Finalmente, las características mecánicas de ambos materiales mullíticos se correlacionaron con su microestructura y con la naturaleza de los geles de partida.

Abstract.- Mullite was obtained from materials with a composition equivalent to  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  prepared by a colloidal and a polymeric sol-gel methods. Starting gels were first calcined at 800 and 1400 °C in order to improve their processing and sintering. Final treatment temperature was 1650 °C. Microstructures of dense compact specimens were studied by SEM. Finally, mechanical properties of both mullite materials were analyzed in relation to microstructural characteristics and the nature of the starting materials.

## 1. INTRODUCCION

Debido a la importancia tecnológica de la mullita, único compuesto estable en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se han realizado numerosos estudios con miras a la obtención de precursores de este compuesto cada vez más puros y homogéneos. Una de las vías de obtención estudiada, diferente de la reacción a partir de óxidos, es el proceso sol-gel.

Actualmente, son objeto de investigación: la influencia de las características de los geles sobre la microestructura y propiedades de la mullita obtenida y el cambio estructural de estos geles en su evolución térmica a mullita.

En este trabajo se estudia la relación entre las características de materiales

precursores de mullita obtenidos por dos vías sol-gel diferentes, coloidal y polimérica, con la microestructura y propiedades de los materiales sinterizados resultantes.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Los polvos de partida fueron geles de sílice y alúmina con composición de mullita, preparados por dos métodos sol-gel, coloidal (Ca) y polimérico (Pa). En el método coloidal se hace reaccionar  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  con las especies coloidales  $\text{AlO}(\text{CH}_3)$  obtenidas previamente por hidrólisis en medio ácido de  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  [1], mientras que en el método polimérico se efectúa una

TABLA 1. Análisis químico de los polvos de partida

MUESTRAS	Ca	Pa
PxC	7,82	11,82
SiO <sub>2</sub>	24,73	23,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,07
TiO <sub>2</sub>	0,007	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,10	64,60
CaO	0,10	0,08
MgO	0,007	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,037	-
K <sub>2</sub> O	0,015	0,05

hidrólisis controlada en medio ácido, directamente a partir de los alcóxidos de aluminio y silicio, evitándose el estado coloidal inicial de Al(OH) [2].

En la Tabla 1, se muestra el análisis químico de las muestras Ca y Pa. Se determinó la sílice por gravimetría, previa insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica.

Los óxidos de hierro y aluminio se determinaron por espectrometría de absorción atómica, los alcalinos por fotometría de llama y el resto, por espectrometría de emisión de plasma de acoplamiento inductivo. La pérdida por calcinación se determinó en mufla a 1100 °C.

2. 2. Procesamiento

Las muestras Ca y Pa fueron procesadas según dos vías diferentes descritas en la Figura 1.

Los geles fueron molidos en mortero de ágata y tratados térmicamente 46 h a 300 °C y 12 h a 800 °C con el objeto de eliminar lentamente el agua y los restos orgánicos en su totalidad. Posteriormente, fueron molidos por atrición con bolas de mullita en alcohol isopropílico durante 1/2 hora y luego tamizados a través de una malla de 63 µm. Las bolas de mullita fueron obtenidas por peletización y sinterizadas a 1660 °C durante 4 h.

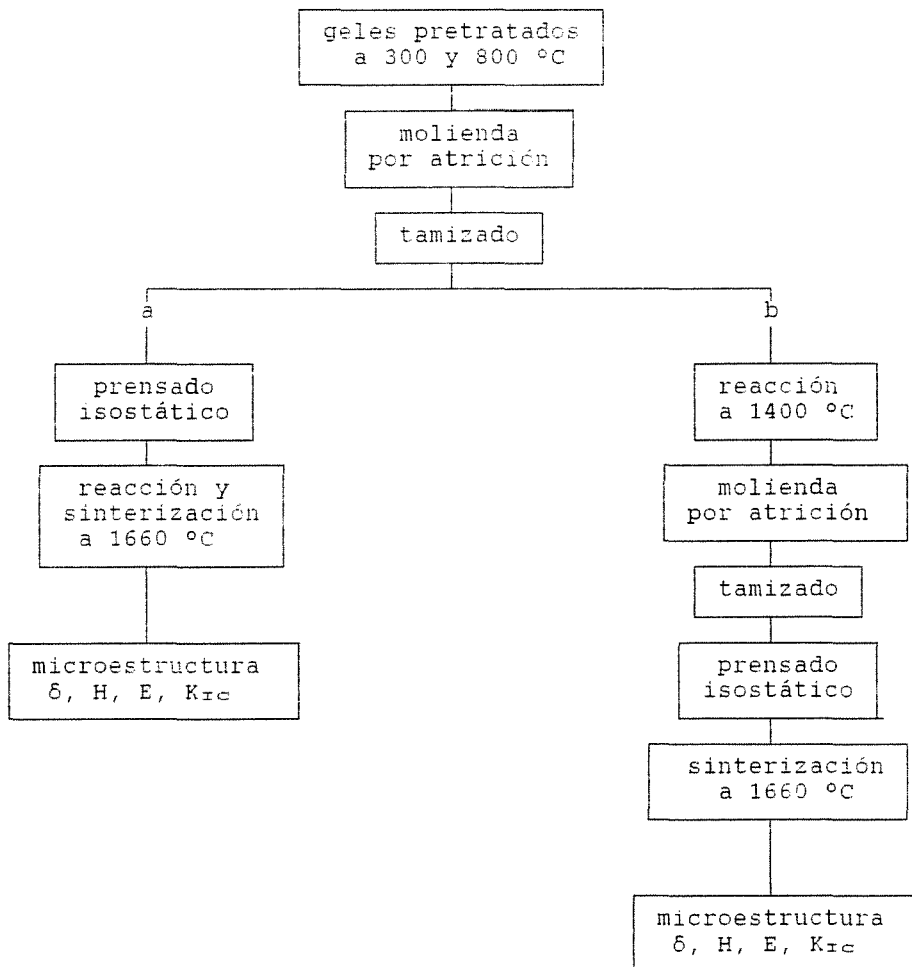


Fig. 1. Diagrama de procesamiento.

En el procesamiento (a), los materiales pretratados fueron prensados isostáticamente a 200 MPa en forma de barras cilíndricas de 0,5 cm de diámetro y 2 cm de largo. Las etapas de formación de mullita y de sinterización fueron simultáneas tratando las muestras durante 46 h a 1660 °C.

En el procesamiento (b), los geles pretratados se mantuvieron a 1400 °C durante 4 h con el objeto de formar la mullita en una etapa previa a la sinterización. La reacción fue verificada por DRX. La sinterización se realizó sobre las muestras molidas por atrición y prensadas isostáticamente. Las condiciones en estas etapas fueron iguales que las descritas en la vía (a).

### 2. 3. Análisis térmico

El análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravimétrico (TG) de los geles Ca y Pa se realizó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en aire hasta 1500 °C en un equipo Metler en crisol de Pt y con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como referencia.

El análisis dilatométrico se efectuó sobre las muestras pretratadas a 300/800 °C y sobre las mismas tratadas a 1400 °C. Los ensayos se realizaron en un dilatómetro Adamel Lhomargy con soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2. 4. Análisis granulométrico

Las curvas de distribución de tamaño de grano de las muestras pretratadas se obtuvieron por cálculo de los diámetros equivalentes esféricos de las especies presentes a partir de las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (MET). Para ello, las muestras se dispersaron en alcohol isopropílico y se depositaron sobre piel de C. La distribución granulométrica de las muestras tratadas a 1400 °C se determinaron en un equipo Coulter.

### 2. 5. Ensayos mecánicos

Se eligió el factor crítico de intensidad de tensiones en modo I (forma más corriente de fractura en los materiales cerámicos),  $K_{IC}$ , para definir la tenacidad de los materiales y poder compararlos. Para su determinación, por disponerse de muestras de pequeñas dimensiones, se eligió el método de indentación. Este es un método rápido y simple y las medidas se pueden realizar sobre superficies pequeñas, respecto de los métodos con entalla que requieren probetas más grandes, sin defectos y entalladas. Previamente, Osendi [3] determinó el factor  $K_{IC}$  sobre probetas de mullita sinterizada a partir de premullita y obtuvo valores de 2,0 y 2,1 ± 0,1 MPa m<sup>1/2</sup> por el método de flexión

en cuatro puntos con entalla y por el método de indentación, respectivamente. Para probetas tratadas durante tiempos largos, 16 h a 1570 °C, el valor se mantuvo constante.

Las indentaciones se realizaron con un microdurómetro modelo V-100A de Leco Corporation sobre la superficie de las muestras plano-paralelas perfectamente pulidas hasta diamante de 1µm, empleándose una punta piramidal de diamante tipo Vickers. Para el cálculo, se utilizó el desarrollo de Miranzo y Moya [4] donde  $K_{IC}$  viene dado por:

$$K_{IC}/H/r_1 \{f(E/H)\}^{-1} = \begin{cases} 0,1 (c/r_1)^{-1,06} & \text{con } c/r_1 > 2,8 \\ 0,06 (c/r_1)^{-0,5} & \text{con } c/r_1 < 2,8 \end{cases}$$

donde:

H = 0,47 P  $r_1^{-2}$  = dureza Vickers

P = carga aplicada

E = módulo de Young

$r_1$ , c = dimensiones de la huella

$f(E/H) = 1/(1-m_r)$

$$\{s_{exp}^2/2/3(1+3\ln s_{exp})-1,5\}$$

$s_{exp}$ ,  $m_r$  = parámetros que dependen de la geometría del indenter y de la existencia de una superficie libre.

Como la tenacidad del material tiende a ser menor con el tamaño del defecto introducido, es necesario medir el factor  $K_{IC}$  hasta que su valor se estabilice. En este momento, el valor medido  $K_{IC} = K_{IC}^m$  es el correspondiente al material en su conjunto y el valor mínimo de c en este momento, es una medida de las características microestructurales del material. Por otra parte, el método de indentación proporciona informaciones adicionales sobre la forma de propagación de la grieta y sobre la dureza del material.

La dureza Vickers, H, que depende de la relación carga aplicada a tamaño de la huella, se calculó a partir de la relación entre estos dos parámetros, dada en los párrafos anteriores.

El módulo de Young, E, se calculó a partir de una aproximación que da la variación de E con la fracción volumétrica de poros presente[5]

$$E(p) = E_0 \exp -bp$$

donde:

$E_0$  = módulo de Young del material denso

p = fracción volumétrica de poros

b = constante que depende de la forma de los poros (≈3 para poros esféricos)

Para el cálculo se tomó  $E_0$  mullita = 210 GPa y una densidad teórica de 3,16 g/cm<sup>3</sup>. Adicionalmente, se determinó el módulo de Young sobre las muestras procesadas según la vía (a), por medidas de indentaciones Knoop, según

el método dado por Marshall et al [6].

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figuras 2 y 3 se exponen los termogramas correspondientes a las muestras Ca y Pa. En el ATD (Figura 2) se observa la evolución continua del gel coloidal hacia la fase mullita que cristaliza después de los 1285 °C, mientras que la muestra polimérica lo hace a los 1230 °C, exhibiendo otro pico exotérmico a 980 °C, cuyo origen ha sido y es motivo de controversia.

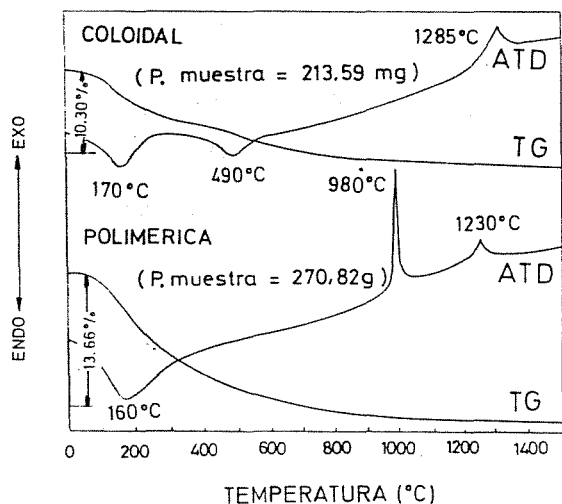


Fig. 2. ATD-TG.

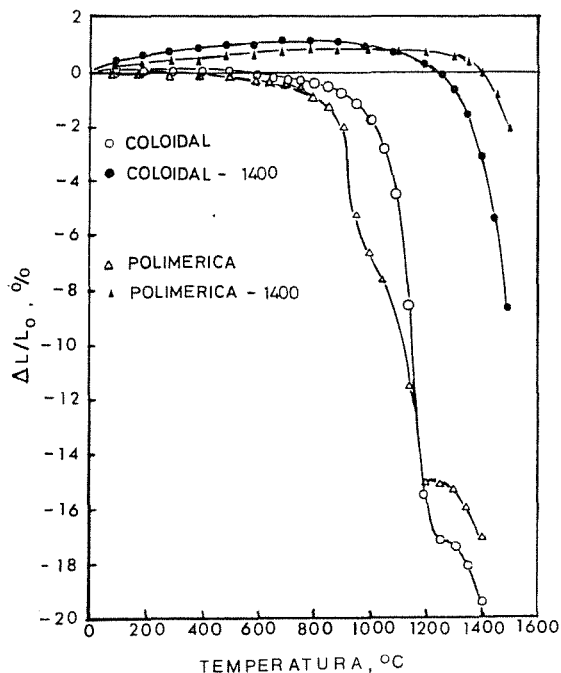


Fig. 3. Análisis dilatométrico.

Esta misma situación se refleja en las curvas dilatométricas (Figura 3). Los

cambios en la velocidad de sinterización observados en las curvas dilatométricas de las muestras Ca y Pa aparecen a las mismas temperaturas que los picos exotérmicos en el ATD. Estos cambios se atribuyen a efectos expansivos asociados a los cambios estructurales del gel en una o dos etapas en las muestras Ca y Pa, respectivamente. En Las muestras tratadas a 1400 °C, la contracción observada corresponde exclusivamente al proceso de sinterización.

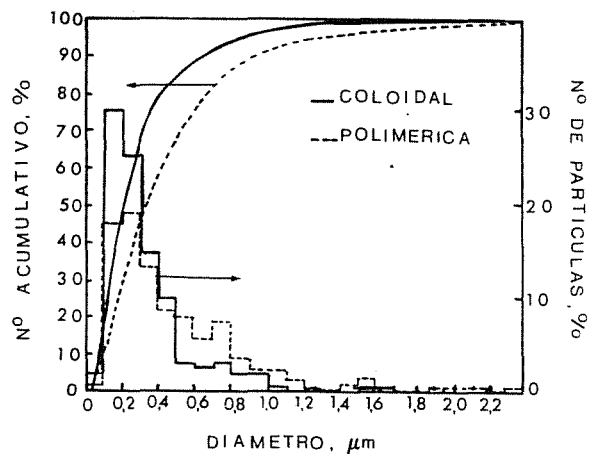


Fig. 4. Distribución granulométrica de Ca y Pa tratadas a 300/800 °C.

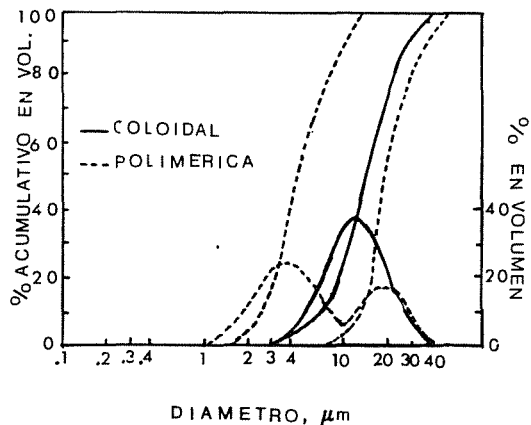


Fig. 5. Distribución granulométrica de Ca y Pa tratadas a 1400 °C.

Las muestras procesadas por la vía (a) presentaban una distribución granulométrica similar en un estrecho rango de tamaños. El diámetro medio en ambos casos fue de 0,3 μm. Las pequeñas diferencias en las densidades en verde de los materiales compactados ( $\delta_{Ca} = 1,27 \text{ g/cm}^3$  y  $\delta_{Pa} = 1,33 \text{ g/cm}^3$ ) serían consecuencia de una menor proporción de gruesos en la muestra Ca (90% de partículas menores de 1 μm) respecto de la muestra Pa (85% de partículas menores de 1 μm). En los gels

transformados en mullita a 1400°C hay que tener en cuenta un efecto diferente que explica la mayor densidad obtenida en la muestra polimérica sinterizada. Esta muestra tenía una distribución granulométrica bimodal más favorable para la compactación que la distribución exhibida por la muestra coloidal.

Las microestructuras resultantes son coherentes con las características granulométricas (diámetro medio y distribución de tamaño de partícula) de los polvos procesados (Figuras 4 y 5). Ambas microestructuras son similares, en cuanto al tamaño, la forma de los granos y la presencia de una pequeña cantidad de fase vítrea en los puntos triples. La presencia de vidrio puede explicarse por las impurezas de los geles de partida y por las heterogeneidades locales de composición, pese a que la relación  $Al_2O_3/SiO_2$  global de la muestra corresponde a la de la mullita. Adicionalmente la fase vítrea puede considerarse una fase estable debido al tiempo y temperatura de tratamiento. En ambas microestructuras pueden observarse zonas con granos de mullita equiaxiales y otras con granos de forma acicular, característicos del crecimiento en presencia de una fase líquida a alta temperatura (Figura 6, I-IV).

El tamaño de los granos equiaxiales es del orden de 6  $\mu m$  para todas las muestras. Los granos de forma acicular presentan una relación  $l/a = 1,8$  con  $l = 12,6 \mu m$ , en la muestra coloidal y una relación  $l/a = 2,8$  con  $l = 16,6 \mu m$  en la muestra polimérica.

En la tabla 2 se resumen las características de las muestras analizadas.

La mayor diferencia observada entre las características de las muestras Ca y Pa.

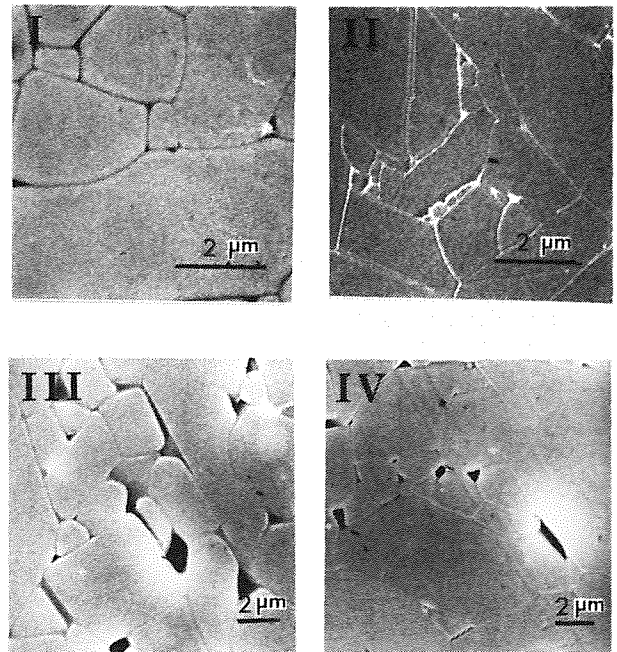


Fig. 6. Microestructura de las muestras, I)coloidal y II)polimérica (vía a), III)coloidal y IV)polimérica (vía b).

está en los valores de la densidad medidos, lo que es indicativo del grado de sinterización de las muestras. Mientras que en la muestra coloidal la densidad sólo aumentó de 2,87 a 2,94  $g/cm^3$  en las muestras procesadas por la segunda vía, en la polimérica el incremento fué mas notable, de 2,89 a 3,10  $g/cm^3$ .

En la figura 7 (I y II) se observan las huellas de indentación producidas con un indenter Vickers y una carga de

Tabla 2. Características de las muestras Ca y Pa sinterizadas.

Muestra	$\delta$ ( $g/cm^3$ )	Fracción de poros	Ecal (GPa)*	H (GPa)	$K_{IC}$ ( $MPa m^{1/2}$ )
Vía (a)					
Coloidal	2,87	0,12	160	$11,1 \pm 1,2$	$2,0 \pm 0,1$
Polimérica	2,89	0,09	163	$10,8 \pm 1,0$	$2,3 \pm 0,1$
Vía (b)					
Coloidal	2,94	0,07	170	n.d.	n.d.
Polimérica	3,10	0,02	198	$10,7 \pm 0,7$	$2,6 \pm 0,1$

n.d. valores no determinados

\* los módulos de elasticidad calculados a partir de las indentaciones Knoop son de mismo orden que los calculados, aún siendo muy alta la dispersión de las medidas (escaso número de medidas dado el pequeño tamaño de las probetas).

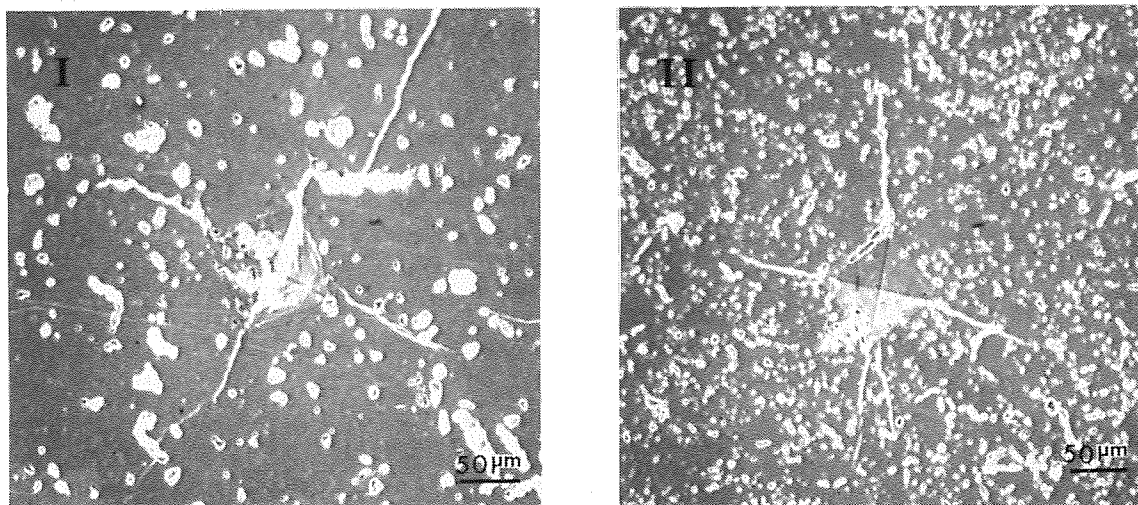


Figura 7. Huellas de indentación Vickers: muestra coloidal, I) y polimérica, II).

50 N, en las muestras tratadas según la vía de procesamiento (a). Las muestras fueron atacadas con HCl (15%) durante 30 segundos previamente a su observación en el microscopio. Puede observarse que las grietas creadas por el defecto introducido son radiales y parten de los vértices de la huella dejada por el indenter, luego esta técnica puede ser utilizada para la medida de  $K_{IC}$ .

Tanto en la muestra coloidal como en la polimérica procesadas por las dos vías el valor de  $K_{IC}$  se estabilizó para un valor de carga aplicada entre 50 y 100 N, resultando un valor de  $2,0 \pm 0,1$  MPa  $m^{1/2}$  para la muestra Ca (vía a) y  $2,3 \pm 0,1$  y  $2,6 \pm 0,1$  MPa  $m^{1/2}$  para la muestra Pa, vía (a) y (b), respectivamente.

La variación de  $K_{IC}$  frente a la carga aplicada es similar en los tres casos señalados, con las curvas desplazadas hacia valores crecientes de  $K_{IC}$  según el orden Ca (vía a) < Pa (vía a) < Pa (vía b), en el rango de cargas aplicadas. Por otra parte, la dureza Vickers es similar en todas las muestras estudiadas mientras que el módulo de Young calculado aumenta en el orden E Ca (vía a)  $\approx$  E Pa (vía a) < E Pa (vía b). Este módulo fue calculado adicionalmente para las muestras Ca y Pa procesadas según la vía (a) a partir del tamaño de las huellas de indentación Knoop para una carga de 50 N. Dada la dispersión de estas medidas, se utilizaron los valores de E calculados a partir de la porosidad para la determinación del  $K_{IC}$ .

Los valores de  $K_{IC}$  determinados sobre estas muestras están dentro del mismo orden que los determinados para materiales densos de mullita obtenidos por sinterización de premullita a 1570 °C durante 2,5 horas ( $K_{IC} = 2,1$  MPa  $m^{1/2}$ ) [3]; mullita obtenida a partir de

alcóxidos por prensado isostático en caliente ( $K_{IC} = 2,0$  MPa  $m^{1/2}$ ) [7], aunque fueron ligeramente más bajos que los determinados en mullita obtenida mediante atomización por pirólisis ( $K_{IC} = 2,8$  MPa  $m^{1/2}$ ) [8] o para polvos de partida ultrafinos ( $K_{IC} = 2,7$  MPa  $m^{1/2}$ ) [9].

#### 4. CONCLUSIONES

- Incorporar una etapa intermedia de reacción del gel  $SiO_2-Al_2O_3$  no modifica notablemente la microestructura resultante ni las propiedades exhibidas por los materiales.

- Los geles, considerados muy puros, tiene un nivel de impurezas que, aunque pequeño, origina una fase vítrea que condiciona la microestructura y las propiedades resultantes, no encontrándose mejoras notables respecto de materiales mullíticos obtenidos por vías similares utilizando otros materiales de partida.

#### 5. REFERENCIAS

- [1]. B.E.Yoldas(1975)Am.Ceram.Soc.Bull-54(3)289-90
- [2]. B.E.Yoldas(1988)J.Mat.Sci.,23(5) 1895-1900
- [3]. M.I.Osendi(1984)Tesis,U.Aut.Madrid
- [4]. P.Miranzo(1985)Tesis,U.Aut.Madrid
- [5]. C.Baudin(1987)Tesis,U.Aut.Madrid
- [6]. D.B.Marshall, T.Noma, A.G.Evans (1982)J.Am.Ceram.Soc.,C175-C176
- [7]. T-Il Mah, K.S.Mazdiyasi(1983)J. Am.Ceram.Soc.,66(10)699-703
- [8]. S.Kansaki, H.Tabata, T.Kumazawa, S.Ohta(1985)J.Am.Ceram.Soc.68(1) C6-C7
- [8]. M.Ismail, Z.Nakai, S.Sumiya (1987) J.Am.Ceram.Soc.,70(1)C7-C8

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT, proyecto MAT88-0182.