

INFLUENCIA DE TRATAMIENTOS DE RECOCIDO SOBRE LA TENACIDAD DE MATERIALES MULLITICOS

C. Baudin, M.I. Osendi

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C.
Ctra. Valencia Km.24,300, 28500 Arganda del Rey, Madrid, España.

Resumen. Se ha realizado una caracterización mecánica, mediante el parámetro K_{IC} , de dos materiales densos de mullita con diferente microestructura. Paralelamente, se ha determinado la influencia de tratamientos largos de recocido a la temperatura de sinterización sobre la microestructura y la tenacidad de estos materiales medida a temperatura ambiente y a 1300°C. La observación de las superficies de fractura y la variación del K_{IC} con la velocidad de aplicación de la carga permite determinar relaciones entre los parámetros microestructurales y el modo de fractura.

Abstract. Mechanical characterization of two dense mullite materials with different microstructure has been performed in terms of K_{IC} . Annealing treatments, at the sintering temperatures, have been performed on these mullites to study the influence of grain growth on K_{IC} as a function of temperature and strain rate. Relations between microstructure and fracture behaviour have been established by the observation of fracture surfaces.

1. INTRODUCCION

La fractura de los materiales cerámicos es un fenómeno complejo, en el que influyen tanto propiedades del material, tales como composición, tamaño de grano o estructura del borde de grano, como las condiciones del método ensayo. Además, el peso relativo de cada una de estas variables en el comportamiento del material durante la fractura puede variar con la temperatura de ensayo.

En el presente trabajo se ha determinado la influencia de un parámetro propiamente microestructural como es el tamaño de grano, en los valores de la tenacidad y en el comportamiento durante la fractura de materiales cerámicos estructurales.

Para ello se han seleccionado dos temperaturas críticas de ensayo: temperatura ambiente, a la cual los materiales cerámicos estructurales presentan un comportamiento frágil y 1300°C, temperatura a la cual los vidrios, de composición típicamente silicoaluminosa presentes en los materiales, fluyen dando lugar a fenómenos de tipo viscoelástico [1-2].

Como es bien conocido, no existe un método normalizado para la determinación de la tenacidad de los materiales cerámicos. Sin embargo, se ha considerado que el método de flexión de probetas con entalla recta era apropiado para este tipo de estudio dada su amplia aceptación [3]. Por otra parte, las superficies de fractura de las probetas ensayadas utilizando este método, son

facilmente observables y ayudan a la interpretación de los resultados.

Este estudio se ha realizado sobre materiales de mullita. La mullita, al igual que la alúmina, es un material ampliamente caracterizado y que puede ser obtenido con un alto grado de pureza y reproducibilidad [4-5]. Por ello, puede ser considerado como material de referencia en cualquier tipo de estudio básico como el aquí planteado.

2. EXPERIMENTAL

Los materiales empleados, MS y MB, han sido obtenidos a partir de polvos comerciales de mullita (MS: Scimareck Ltd., Japón; MB: Baikowski Chimie, Francia). El método de fabricación ha sido descrito en un trabajo previo [6]. Asimismo se han preparado los materiales MST y MBT mediante tratamientos de recocido (24 horas) de los materiales MS y MB a las correspondientes temperaturas de sinterización (1650 y 1630°C respectivamente).

La tenacidad se ha determinado por el método de flexión en cuatro puntos (40-20 mm, distancias interapoyos) de barras prismáticas (4x6x50 mm³) con entalla recta ($\alpha \sim 0.45$) utilizando un dispositivo de alúmina totalmente articulado. Este parámetro se ha determinado a temperatura ambiente y a 1300°C, utilizándose distintas velocidades de desplazamiento (0.005-5 mm/min). Los ensayos se realizaron en una

máquina universal de ensayos INSTRON.

Se ha determinado el módulo de elasticidad dinámico a temperatura ambiente a partir de la frecuencia propia de vibración de barras prismáticas de 3x4x50 mm³.

El módulo de elasticidad estático a temperatura ambiente y a 1300°C fue calculado a partir de las curvas tensión-deformación de barras prismáticas de 3x4x50 mm³ sometidas a flexión en el dispositivo descrito previamente, al que se acopló un LVDT para medir la deflexión de las probetas en el punto medio.

Las superficies de las muestras pulidas y atacadas térmicamente y las superficies de fractura de las probetas ensayadas a las distintas temperaturas y velocidades fueron observadas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

3. RESULTADOS

La tabla I recoge las características microestructurales y elásticas de los materiales estudiados. No existen diferencias significativas entre los valores de la densidad y de los módulos de elasticidad dinámicos y estáticos de los diferentes materiales.

La microestructura de las probetas sinterizadas (MS, MB) y de las probetas recocidas (MST, MBT) se muestra en la figura 1.

Tabla I. Características básicas de los materiales estudiados

MATERIAL	Densidad (g/cm ³)	Tamaño de grano (μm)	E dinámico (GPa)	E estático 25°C (GPa)	E estático 1300°C (GPa)
MS	3.03±0.01	1.8	201±5	180±5	143±5
MST	3.07±0.01	4	210±2	186±5	136±5
MB	3.01±0.02	0.7	195±5	176±7	130±3
MBT	3.05±0.03	1.5	202±4	187±5	137±5

La figura 3 recoge la dependencia de los valores de la tenacidad a 1300°C con la velocidad de desplazamiento. En el material MS no se observan grandes diferencias entre los valores y las tendencias son idénticas para las muestras tratadas y sin tratar. Por el contrario, el efecto del tratamiento de recocido en el material MB no es sólo el de aumentar los valores de la tenacidad sino el de cambiar la tendencia en la variación de los datos entre las velocidades lenta e intermedia.

En las superficies de fractura de las probetas del material MS ensayado a temperatura ambiente se observaron zonas de crecimiento subcrítico cercanas a

En el material MS se observa crecimiento exagerado de grano y consecuentemente, porosidad intragranular (fig. 1a). El material MB presenta una microestructura más homogénea, con menor tamaño medio de grano (tabla I) y con la porosidad localizada preferentemente en los puntos triples (fig. 1b). El crecimiento de grano que tiene lugar en el material MS durante los recocidos es homogéneo (fig. 1a, c). Por el contrario, en el material MB tratado (fig. 1d) se observan granos tabulares recocidos exageradamente ($l > 15\mu\text{m}$) unidos por zonas formadas por granos equiaxiales de tamaño mucho menor ($d < 1\mu\text{m}$).

La figura 2 muestra la tenacidad a temperatura ambiente en función de la velocidad de desplazamiento. Para velocidades de desplazamiento muy bajas no se observa ninguna diferencia entre los cuatro materiales estudiados. Los valores de la tenacidad aumentan con la velocidad de desplazamiento para los materiales MS y MST siendo este aumento más pronunciado en el material sin tratar. La tenacidad del material MBT es claramente superior a la del material MB para las velocidades intermedia y alta. En estos dos últimos materiales el valor de la tenacidad permanece constante a partir de una velocidad de desplazamiento de 0.05 mm/min.

la entalla con fractura preferentemente intergranular. Las probetas fracturadas del material MST no presentaban esta característica.

Las superficies de fractura de las probetas MB y MBT no mostraron ningún rasgo diferencial, siendo la fractura fundamentalmente transgranular a través de toda la probeta.

La figura 4 muestra el aspecto general de las superficies de fractura de probetas MS y MST ensayadas a 1300°C. La característica principal es la existencia de una zona diferenciada próxima a la entalla. En las probetas del

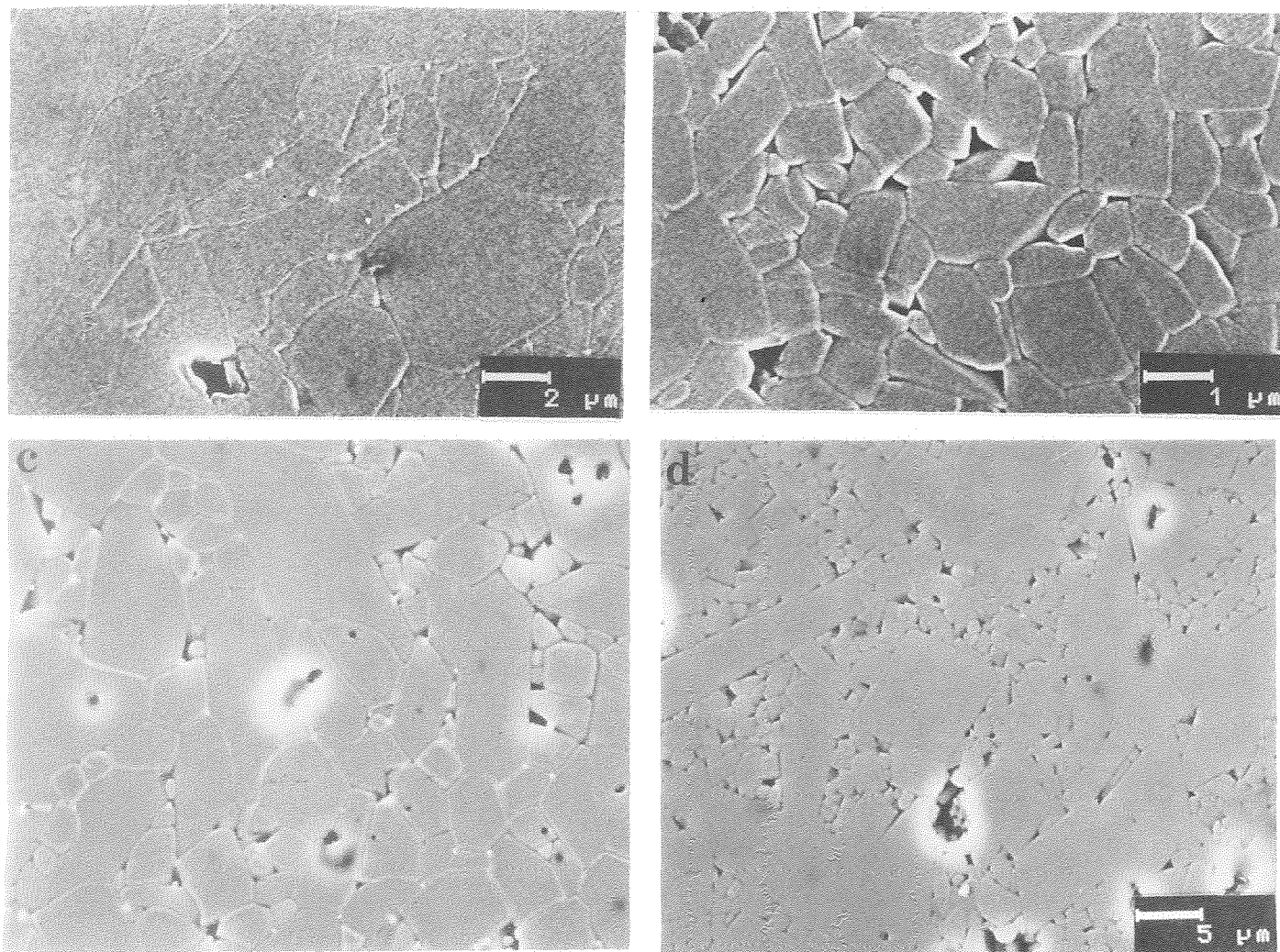


Figura 1. Micrografías (MEB) de superficies pulidas y atacadas térmicamente:

a) MS, b) MB, c) MST, d) MBT; donde MS y MB son los materiales sinterizados y T indica un tratamiento de recocido de 24 horas a la temperatura de sinterización

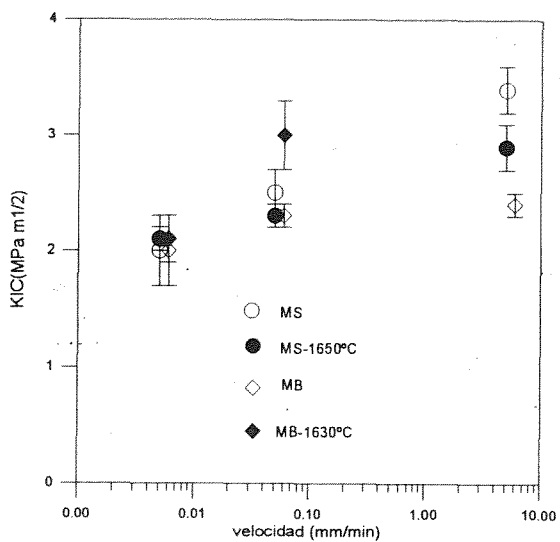


Figura 2. Tenacidad a temperatura ambiente en función de la velocidad de desplazamiento para los materiales indicados.

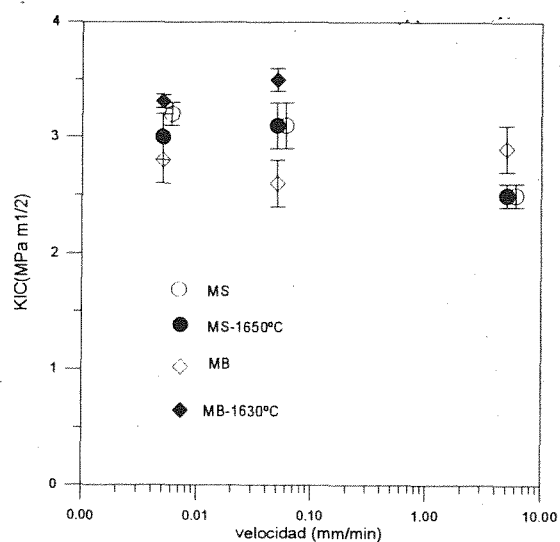


Figura 3. Tenacidad a 1300°C en función de la velocidad de desplazamiento para los materiales indicados.

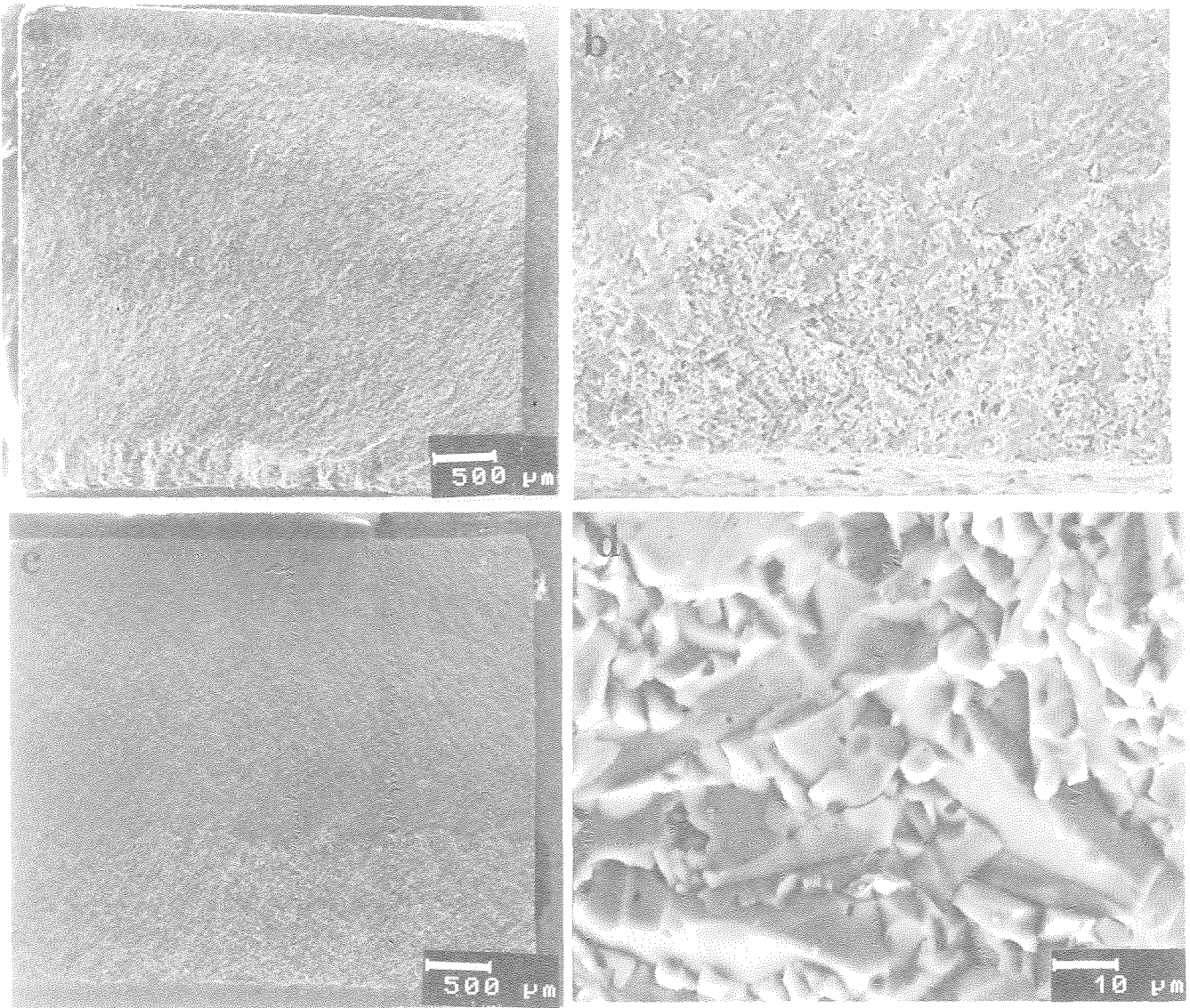


Figura 4. Superficies de fractura (MEB) de probetas ensayados a 1300°C utilizando velocidades de desplazamiento lentas: a), b), MS, $v=0.05$ mm/min; c), d), MST, $v=0.005$ mm/min

material MS el tamaño de esta zona era de hasta $200\mu\text{m}$ para la velocidad más lenta (fig.4a) y en las del material MST el tamaño era de $500\text{-}700\mu\text{m}$ (fig.4c). En estas zonas se observa fractura intergranular y zonas de deslizamiento entre granos (fig. 4b, d).

La apariencia de las superficies de fractura de las probetas MB y MBT ensayadas a 1300°C se refleja en la figura 5. En las probetas del material sin tratar (fig.5a,b) existen zonas semielípticas cercanas a la entalla en las que observa una falta total de cohesión entre los granos del material. El límite de estas zonas (fig.5b) presenta un cambio brusco al tipo de fractura transgranular. Las probetas ensayadas a velocidades menores presentaban un aspecto similar.

Las superficies de fractura de las probetas tratadas (fig.5c,d) no presentan este comportamiento y su aspecto es similar a las de los materiales MS y MST.

4. DISCUSION

En la figura 3 destaca la notable dependencia de los valores de la tenacidad a temperatura ambiente con la velocidad de desplazamiento para las muestras MS y, en menor grado, MST. Este comportamiento es típico de materiales en los que tiene lugar crecimiento subcrítico de grieta previo a la fractura. La zona diferenciada que se observaba en las superficies de fractura de las probetas ensayadas a temperatura ambiente podría ser asociada a este fenómeno. En el caso del material MB este fenómeno no se aprecia ya que K_{IC} no varía con la velocidad de desplazamiento. De la observación de esta misma gráfica se deduce que en el material MBT también tiene lugar crecimiento subcrítico.

Debido a la ocurrencia de estos fenómenos subcríticos, la medida de la tenacidad a velocidades muy lentas no

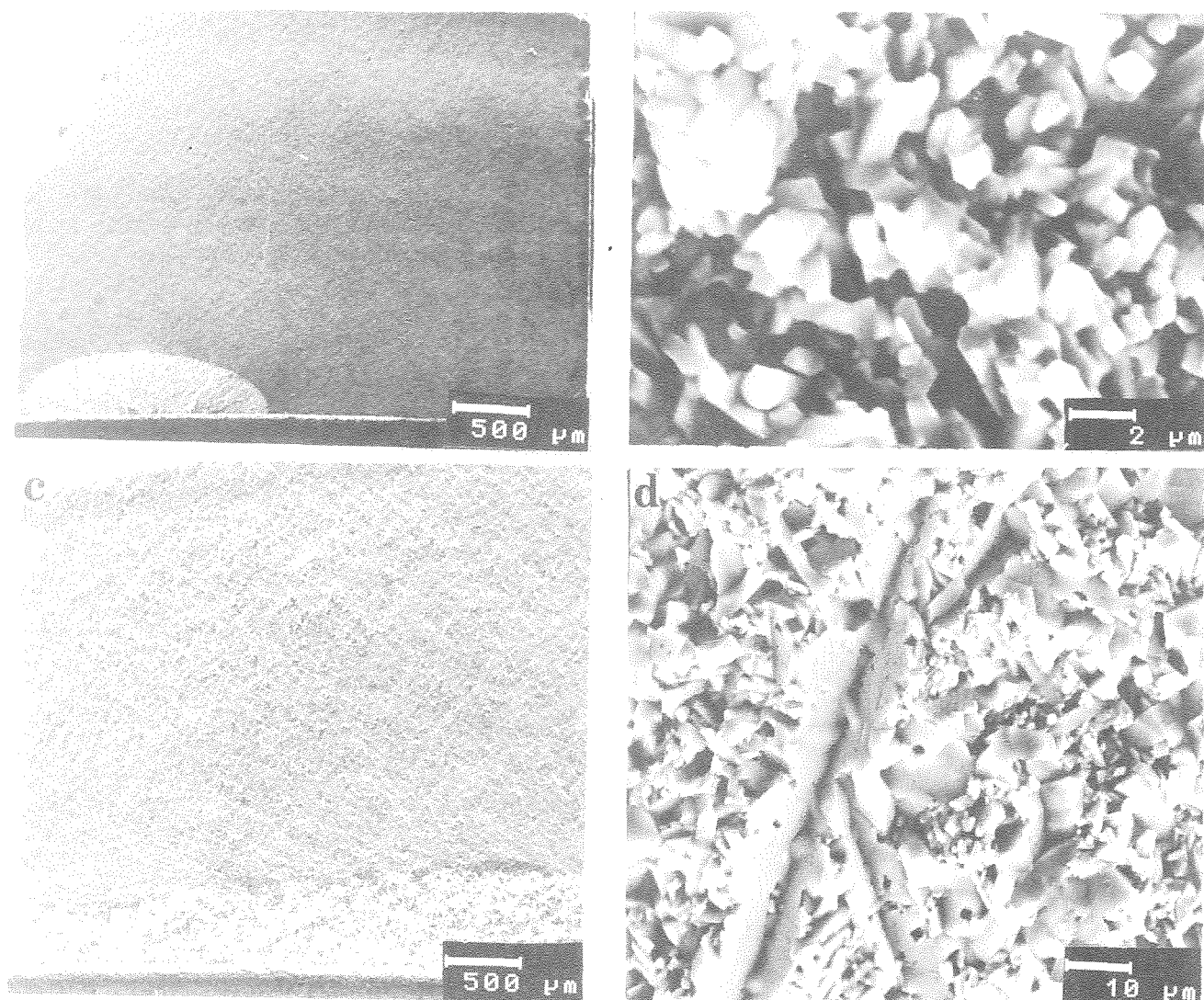


Figura 5. Superficies de fractura (MEB) de probetas ensayadas a 1300°C utilizando una velocidad de desplazamiento de 0.01 mm/min

a), b), MB; c), d), MBT

es significativa. De hecho, los cuatro materiales estudiados presentan los mismos valores a pesar de sus importantes diferencias microestructurales (tabla I).

Cuando se utilizan velocidades de desplazamiento altas, se evidencia el efecto de la microestructura de los materiales en los valores de la tenacidad (fig.2). Materiales de microestructura fina y homogénea, como MB (fig.1a), muestran los valores más bajos de K_{IC} . Microestructuras de grano grueso, como MS y MST (fig.1c,d), o microestructuras bimodales con granos aciculares formando un esqueleto, como MBT (fig. 1b), generan valores altos de la tenacidad.

En los materiales de grano grueso hay dos fenómenos que contribuyen a aumentar la tenacidad frente a la de los materiales de grano fino:

i) una mayor proporción de fractura transgranular

ii) deflexión de la grieta.

Existe un límite superior en el tamaño de los granos que pueden dar lugar a la deflexión de la grieta. De hecho, el material MST presenta un menor K_{IC} que el material MS.

En materiales con microestructura bimodal con granos aciculares los fenómenos que contribuyen al aumento de la tenacidad son:

i) deflexión de la grieta

ii) puenteo.

Estos mecanismos explican el aumento de la tenacidad en las muestras tratadas MBT frente a las muestras MB.

A alta temperatura, la medida de la tenacidad a velocidades de desplazamiento lentas evidencia la existencia de fenómenos no elásticos. En efecto, en el material MS ensayado a 1300°C las superficies de

fractura (fig. 4a,b) ponen en evidencia la existencia de fase vítrea en los bordes de grano y el deslizamiento de los granos a través de esta fase. El tratamiento de recocido amplifica este comportamiento del material, como se observa en las superficies de fractura de las probetas MST (fig.4b,c). En estas probetas, los tamaños de las zonas de procesos no elásticos previos a la fractura son mayores.

En todos los materiales ensayados a 1300°C utilizando velocidades de carga lenta o intermedia, las superficies de fractura ponen en evidencia deslizamiento de los granos. En el caso de MS, MST y MBT, se observa claramente la existencia de fase vítrea en los bordes de grano y que el deslizamiento de los granos tiene lugar a través de esta fase. Este deslizamiento tiene que ser acomodado por las microestructuras, por lo que requiere mayor absorción de energía cuanto mayor es el tamaño de los granos. En el material MB este fenómeno tiene lugar sin impedimentos debido a su pequeña microestructura y los granos se separan bajo efecto de la tensión, dando lugar a una apertura de la microestructura. Por ello, los valores de la tenacidad de este material determinados utilizando velocidades de carga lentas son inferiores a los otros tres materiales (fig. 3).

5. CONCLUSIONES

La forma de fractura de los materiales de mullita densos está determinada por su microestructura. Dependiendo del aspecto y el tamaño de los granos se pueden observar los siguientes fenómenos:

- 1) A temperatura ambiente: crecimiento subcrítico de grieta, especialmente en las muestras con tamaños de grano elevados.
- 2) A 1300°C: la existencia de fases vítreas en los bordes de grano produce deslizamiento entre granos. Estos fenómenos generan debilitamiento en el material de granos equiaxiales y de pequeño tamaño, por descohesión entre los granos con apertura de la microestructura. En materiales con granos grandes o estructuras bimodales, el deslizamiento entre granos conlleva un acomodo de la microestructura que implica absorción de energía.

Es posible determinar las relaciones existentes entre la microestructura de los materiales y su forma de fractura utilizando diferentes velocidades de deformación para medir la tenacidad y observando las superficies de fractura de las probetas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de la CICYT MAT 499-91

6. REFERENCIAS

- [1] Urbain, G., Cambier, F., Deletter, M., Anseau, M.R., "Viscosity of Silicate Melts", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 80, 139-141 (1981).
- [2] Cheeseman, C.R., Groves, G.W., "The Mechanism of Peak in Strength and Toughness at Elevated Temperatures in Alumina Containing a Glass Phase", *J. Mater. Sci.*, 20, 2614-2622 (1985).
- [3] Rief, C., Kromp, K., "Fracture Toughness Testing", pp 209-225 en *Mechanical Testing of Engineering Ceramics at High Temperatures*, Elsevier Applied Sci., 1989.
- [4] "Mullite and Mullite Matrix Composites", *Ceramic Trans. vol.6*, The Am. Ceram. Soc. Inc., 1990.
- [5] "Mullite and Mullite Ceramics", John Wiley & Sons, 1994.
- [6] Baudín, C., Miranzo, P., Osendi, M.I., "High Temperature Mechanical Behaviour of of $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ Mullite based Materials", pp 369-375 en *Third Euro-Ceramics vol 3*, Faenza Editrice Ibérica S.L., 1993.