

CARACTERIZACION DE LA RESISTENCIA AL CHOQUE TERMICO DE MATERIALES CERAMICOS FRAGILES

C. Baudin, P. Miranzo

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

Resumen. En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo entre los tres métodos más utilizados para la caracterización de la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos densos: variación en el módulo de rotura, variación en el módulo de elasticidad y observación directa de las grietas. Para este estudio se han seleccionado dos materiales cerámicos estructurales de mullita, con propiedades mecánicas y elásticas similares y diferente microestructura.

Abstract. This paper reports a comparative study between three classical methods of thermal shock resistance characterization of ceramics: modulus of rupture and Young's modulus degradation and direct crack observation. Two structural mullites, which present similar mechanical properties and different microstructures, have been selected for this study.

1. INTRODUCCION

La mayoría de las aplicaciones de los materiales cerámicos implican la existencia de gradientes de temperatura variables en el tiempo. Estos gradientes producen dilataciones diferenciales en las piezas y, consecuentemente, tensiones. El término choque térmico se utiliza para describir situaciones en las que una pieza está sometida a variaciones de temperatura instantáneas. Para una revisión sobre este tema ver referencias [1-3]. Experimentalmente estas condiciones se simulan enfriando bruscamente una pieza en aire o por inmersión en un líquido [4].

La respuesta de un material frente al choque térmico depende tanto de las sollicitaciones a las que se ve sometido como de sus propiedades térmicas (conductividad térmica, K , coeficiente de expansión térmica, α) y de sus propiedades elásticas y mecánicas (módulo de elasticidad, E , coeficiente de Poisson, ν , resistencia a la fractura, σ_f , energía de fractura, U_f).

Si las tensiones originadas en un cuerpo sometido a un choque térmico igualan o sobrepasan a la resistencia a la fractura del material, el cuerpo sufre una variación en sus propiedades tanto características (aspecto, pérdida de masa por desconchado, etc.) como de comportamiento (elásticas, mecánicas, etc.). En principio, la variación de cualquiera de estos parámetros puede ser utilizada para caracterizar la resistencia de un material frente al choque térmico. Los métodos cuantitativos más empleados consisten en evaluar la degradación de E o σ_f en función de la intensidad del choque térmico (ΔT).

En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo entre estos dos métodos y se ha correlacionado con la variación de la macroestructura del material a través de la observación directa de las grietas. Para el estudio se han seleccionado dos materiales cerámicos estructurales de mullita, con propiedades mecánicas y elásticas similares y diferente microestructura.

2. EXPERIMENTAL

Los materiales empleados en este estudio, MS y MB, han sido obtenidos a partir de polvos comerciales de mullita (MS: Scimareck Ltd., Japón; MB: Baikowski Chimie, Francia). Las microestructuras y las propiedades mecánicas de estos materiales han sido descritas en un trabajo previo [5].

Se han utilizado barras prismáticas de $3 \times 4 \times 40$ mm³, mecanizadas a partir de bloques, biseladas y rectificadas con papel de carburo de silicio (600). El ensayo de choque térmico seleccionado fue el de inmersión en agua a temperatura ambiente. Los tratamientos térmicos ($T = 125-425^\circ\text{C}$) se realizaron en un horno eléctrico con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de estabilización de 15 min. Después de los ensayos las probetas se dejaron secar en una estufa a 60°C durante 24 horas. Para cada tratamiento y material se utilizaron 5 probetas.

Para la observación de las grietas debidas al choque térmico, las probetas se sumergieron durante 5 min en un líquido penetrante visible al ultravioleta. La evaluación cuantitativa de las grietas se realizó mediante

análisis de imagen sobre fotos obtenidas utilizando un objetivo macro y una lámpara de luz ultravioleta.

El coeficiente de dilatación lineal se determinó, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, utilizando un dilatómetro con varilla de cuarzo.

El módulo de elasticidad fue calculado a partir de la frecuencia propia de vibración de las probetas (Grindosonic).

Para la medida del módulo de rotura se utilizó el método de flexión en cuatro puntos (40-20 mm distancias interapoyos). Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos INSTRON.

3. RESULTADOS

Las características más significativas de estos materiales en lo que se refiere a choque térmico se recogen en la tabla I.

La microestructura de los materiales estudiados se muestra en la figura 1. En el material MS ha tenido lugar crecimiento exagerado de grano y, por lo tanto,

existe porosidad intragranular. El tamaño medio de grano para este material es $1.2 \pm 0.9 \mu\text{m}$. El material MB presenta una microestructura más homogénea, con menor tamaño medio de grano ($0.7 \pm 0.5 \mu\text{m}$) y con la porosidad localizada preferentemente en los puntos triples.

En la figura 2 se muestra la macroestructura de las probetas ensayadas. Se observa que, para un $\Delta T = 200^\circ\text{C}$, sólo aparecen grietas en el material MB. Para $\Delta T = 300$ y 400°C existe una red de grietas perfectamente desarrollada en ambos materiales.

El daño sufrido por las probetas se cuantificó mediante análisis de imagen considerando dos tipos de parámetros. En primer lugar, se seleccionó la longitud total de grieta sobre las cuatro caras de cada probeta considerada como un continuo. En segundo lugar, se analizó la distancia media entre grietas asimilando la red de grietas a un sistema de celdas en el que las grietas representaban el borde. En este caso, se determinaron el número total de celdas, su área media y su diámetro medio. Este último parámetro se asimiló a la distancia media entre grietas. Los valores de estos parámetros, calculados como el valor medio de los obtenidos para las cinco probetas, se recogen en la Tabla II.

Tabla I. Características de los materiales estudiados

MATERIAL	$\alpha \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	E (GPa)	σ_f (MPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
MS	9.1 ± 0.1	201 ± 5	170 ± 18	2.3 ± 0.1
MB	8.7 ± 0.1	189 ± 5	225 ± 30	2.3 ± 0.1

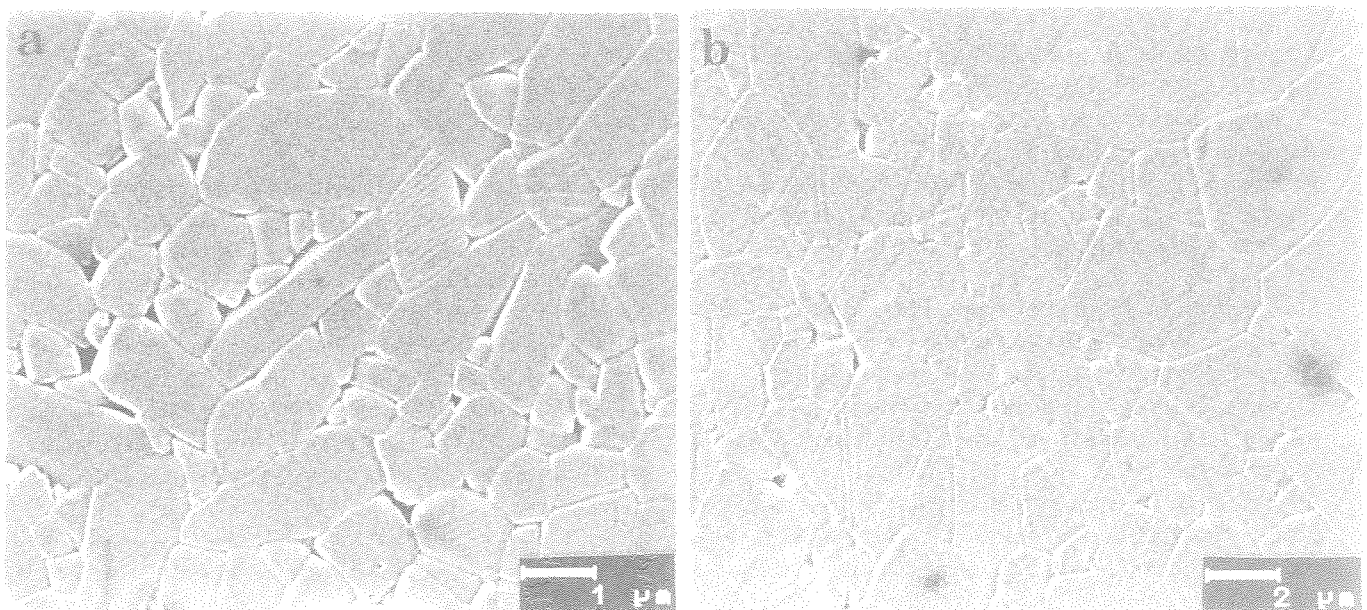


Figura 1. Micrográficas (MEB) de superficies pulidas y atacadas térmicamente de los materiales: a) MB, b) MS

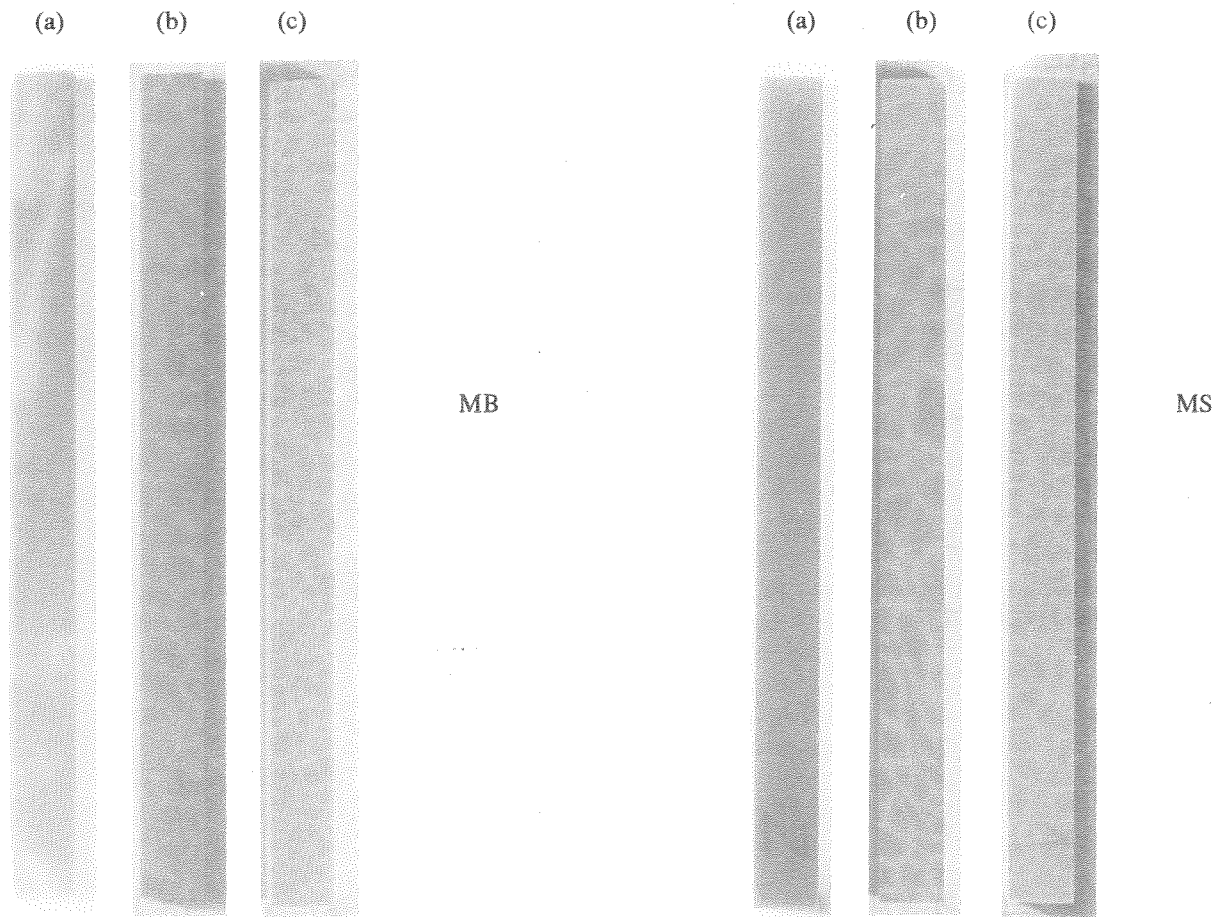


Figura 2. Aspecto de las probetas sometidas a choques térmicos de diferente intensidad: (a) 200°C, (b) 300°C y (c) 400°C.

Tabla II. Resultados obtenidos mediante análisis de imagen en las probetas ensayadas.

Muestra	ΔT (°C)	Longitud total (mm)	Número total de celdas	Area media (mm ²)	Distancia media (mm)
MB	300	729 ± 52	186 ± 36	3.5 ± 0.8	2.4 ± 0.2
	400	1026 ± 40	490 ± 33	1.3 ± 0.2	1.35 ± 0.06
MS	300	708 ± 44	213 ± 44	3.2 ± 0.5	2.2 ± 0.2
	400	968 ± 57	534 ± 50	1.0 ± 0.1	1.28 ± 0.06

Como se puede observar no es posible diferenciar de forma cuantitativa entre los niveles de grietas presentes en MS y MB, aunque sí se aprecian diferencias significativas entre la densidad de grietas superficiales formadas para $\Delta T = 300$ y 400°C . En efecto, la longitud total de grietas aumenta del orden del 30% en ambos materiales, el número total de celdillas de la red de grietas se incrementa en un 60% y, tanto el área media como la distancia media se ven reducidas a menos de la mitad.

En la figura 3 se muestra la variación del módulo de rotura de ambos materiales en función de la severidad del choque térmico. El valor del módulo de rotura del

materias MB después de sufrir un choque térmico de intensidad 200°C , se ve reducido en un 50%. El incremento de temperatura crítica (ΔT_c) es superior para el material MS ($> 200^\circ\text{C}$). No se aprecian diferencias entre las degradaciones sufridas por los materiales para $\Delta T = 300$ y 400°C .

Los valores del módulo de elasticidad en función de ΔT se recogen en la figura 4. En ambos materiales este parámetro disminuye únicamente para $\Delta T \geq 300^\circ\text{C}$. Al igual que en el caso de σ_f , no existen diferencias entre las probetas ensayadas con $\Delta T = 300$ y 400°C . La reducción observada en este parámetro es muy superior para el material MB.

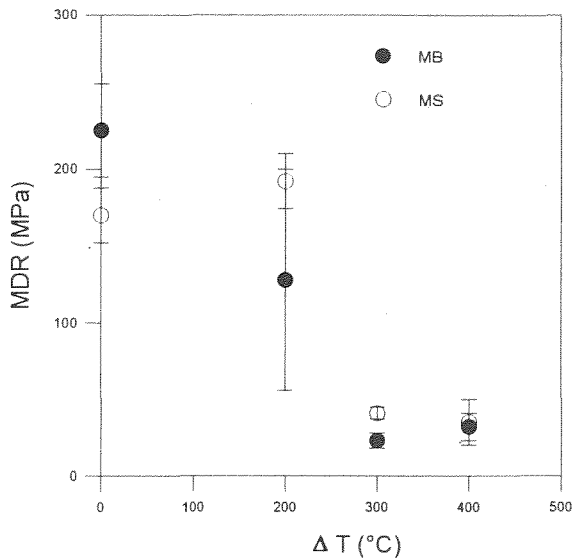


Figura 3. Módulo de rotura retenido en función de la severidad del choque térmico.

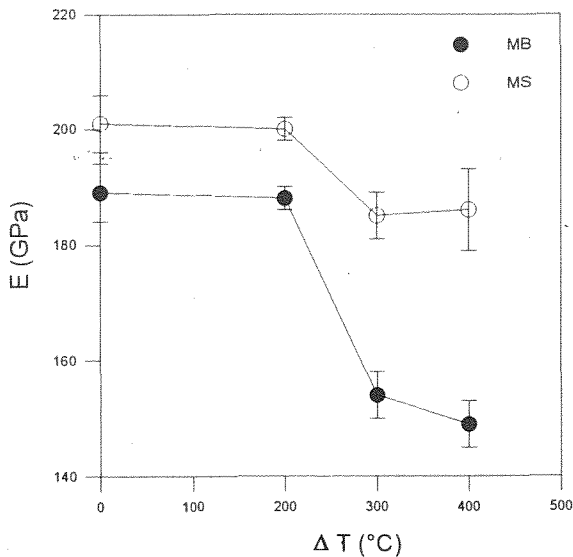


Figura 4. Módulo de elasticidad retenido en función de la severidad del choque térmico.

4. DISCUSION

En la figura 2 se observa que, para $\Delta T = 200^\circ\text{C}$, las probetas del material MB presentan un número pequeño de grietas largas y aisladas. Para las condiciones de ensayo seleccionadas, este ΔT puede definirse como el ΔT_c para el material MB. El efecto de estas grietas, en los que se refiere a la resistencia a la fractura de este material, es notable ya que los valores del módulo de rotura se ven reducidos en un 50% (figura 3). Por otra parte, el módulo de elasticidad no es sensible a la aparición de estas grietas singulares y permanece constante para $\Delta T < 300^\circ\text{C}$ (figura 4). De estos resultados se desprende que el módulo de elasticidad no

es un parámetro adecuado para el estudio del inicio de la degradación por choque térmico y que para la determinación de ΔT_c es preciso recurrir a la observación directa de las grietas o a la medida del módulo de rotura.

El material MS sometido a un $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ no presenta grietas y para $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ se observa una red de grietas perfectamente desarrollada. La aparición de estas grietas va acompañada de una disminución tanto en el módulo de elasticidad como en el módulo de rotura (figuras 3 y 4). En este material el ΔT_c estará comprendido entre 200 y 300°C .

La diferente sensibilidad de σ_f y E ante la degradación por choque térmico es previsible teóricamente teniendo en cuenta las dependencias de estos parámetros con el tamaño de grieta. El módulo de elasticidad de un material homogéneo e isótropo que contiene en su interior N grietas planas y circulares de radio l por unidad de volumen, viene dado por la expresión [5]:

$$E = \frac{E_0}{1 + F(N, l^3)}$$

donde E_0 es el módulo de Young del material sin grietas, N es el número de grietas por unidad de volumen y l su tamaño. Por lo tanto, E depende del daño promedio producido en el material. Por el contrario, la resistencia a la fractura de un material sometido a una tensión uniforme es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño de la grieta de mayor tamaño. De la figura 2 se desprende que, las grietas formadas por choque térmico para $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ son relativamente grandes, del mismo orden de magnitud que la longitud de la probeta, y por tanto, siempre se encontrarán dentro del volumen de material sometido a máxima tensión. En consecuencia, σ_f es sensible a la presencia de grietas singulares.

Para $\Delta T = 300$ y 400°C existen redes de grietas perfectamente desarrolladas en ambos materiales (figura 2). La aparición de estas redes va acompañada de una reducción en los valores del módulo de rotura y del módulo de elasticidad (figuras 3 y 4), entre 76-90% y 8-18%, respectivamente. Por lo tanto, el módulo de rotura muestra una sensibilidad mayor que el módulo de elasticidad a las grietas formadas por choque térmico.

Los resultados de la tabla II no permiten diferenciar de forma cuantitativa entre las redes de grietas presentes en MB y MS. Sin embargo, existe una diferencia significativa entre los valores del módulo de elasticidad retenido después del choque para MB y MS (figura 4), que no es deducible a partir de la caracterización

superficial de los materiales (σ_f , observación de grietas). El caracter volumétrico de este parámetro indica que el daño sufrido en el interior de las probetas es mayor para el material MB.

σ_f y E no son sensibles a la diferencia entre la densidad de grietas superficiales formadas para $\Delta T = 300$ y 400°C (tabla II y figura 2) y, por lo tanto, no son adecuados para determinar el daño en la etapa inmediatamente posterior al inicio de la fractura por choque térmico.

El que σ_f se mantenga constante indica que el tamaño de defecto crítico no ha variado. Así pues, aunque aumente el número de grietas, no lo hace su severidad en términos del módulo de rotura (crecimiento hacia el interior, perpendicular a la cara sometida a tensión en el ensayo de módulo de rotura), ni el aumento de la densidad de grietas es suficiente como para permitir su coalescencia.

E es dependiente tanto del número de grietas por unidad de volumen como de su longitud (ec. 1). De los valores de la tabla II se deduce que, cuando la severidad del choque térmico pasa de 300 a 400°C , N aumenta (número total de celdas aumenta y distancia entre grietas disminuye) pero el tamaño de las grietas superficiales disminuye (longitud total/número total de celdas). Esto permite explicar la constancia de los valores de E para muestras sometidas a dichos incrementos de temperatura.

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la validez de tres métodos de caracterización de la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos densos: disminución de los módulos de rotura y elasticidad y observación directa de las grietas formadas.

Para la determinación de ΔT_c es preciso recurrir a la observación directa de las grietas o a la medida del módulo de rotura.

El módulo de rotura es el parámetro más sensible a la degradación de los materiales en la etapa inicial del daño pero no es adecuado para determinar la evolución del daño en un mismo material en la etapa inmediatamente posterior al inicio de la fractura por choque térmico.

El caracter volumétrico del módulo de elasticidad suaviza su respuesta a la densidad de grietas superficiales formadas por choque térmico pero permite evaluar el daño sufrido en el volumen del material.

La observación directa de las grietas es un método

adecuado para la evaluación cualitativa del daño. Su cuantificación - en términos de longitud total de grieta, número de celdas formadas por la red de grietas superficiales y distancia entre grietas - permite diferenciar entre estadios de daño de un mismo material.

Agradecimientos

Este trabajo está enmarcado en el proyecto de la CICYT MAT 499-91

6. REFERENCIAS

- [1] Hasselman, D.P.H., "Thermal Stress Resistance Parameters for Brittle Refractory Ceramics: A Compendium", Am. Ceram. Soc. Bull., 49, (12), 1033-1037 (1970)
- [2] Baudín, C., "Resistencia de los refractarios al choque térmico. I: Aproximación termoelástica y criterio de balance energético", Bol. Soc. Esp. Cer. Vidr., 32, (4), 237-244 (1993)
- [3] Baudín, C., "Resistencia de los refractarios al choque térmico. II: Teoría unificada de Hasselman", Bol. Soc. Esp. Cer. Vidr., 32, (5), 293-298 (1993)
- [4] Lewis III, D., "Thermal Shock Fatigue Testing of Ceramics with the Water Quench Test", pp 487-493 en Fracture Mechanics of Ceramics, vol 6, Plenum Press, N. York-Londres, 1983
- [5] Baudín, C., Miranzo, P., Osendi, M.I., "High Temperature Mechanical Behaviour of $3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ Mullite Based Materials", pp. 369-375 en Third Euroceramics vol 3, Faenza Editrice Iberica S.L., Madrid 1993
- [6] Walsh, J.B., "Effect of Cracks on the Compressibility of Rock", J. Geophys. Res., 70, (2), 381-389 (1965)