

INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA EN LA FATIGA DE MULLITA**D. Casellas*, C. Baudín **, M. Osendi**, L. Llanes* y M. Anglada******Universidad Politécnica de Cataluña*****E.T.S.I.I.B. Dept. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Avda. Diagonal 647, 08028 Barcelona.******Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC
28500 Arganda de Rey, Madrid**

Resumen. En este trabajo se estudia el comportamiento bajo cargas estáticas y cíclicas de diferentes microestructuras en materiales mullíticos. Estos fueron obtenidos a partir de dos tipos de polvos comerciales. Además, con objeto de introducir diferencias microestructurales, se efectuaron tratamientos de recocido. Los resultados muestran comportamientos similares bajo cargas estáticas, señalando la poca influencia que pueden tener la cantidad y morfología de fase vítrea y la microestructura del material. Respecto a sollicitaciones cíclicas, no se ha observado presencia de fatiga mecánica en estos materiales.

Abstract. In this work the mechanical behaviour under static and cyclic loads of mullite with two different microstructures is studied. The mullite material have been processed from two different commercial powders, and have been studied as sintered as well as after an annealing treatment in air in order to change the microstructure. The results shows a similar behaviour under static loads in spite of important differences in the amount and morphology of the vitreous phase as well as the grain size. No cyclic fatigue effect is observed under cyclic loads.

1. INTRODUCCIÓN

La mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) es una de las fases más comunes en materiales cerámicos tradicionales [1], tales como refractarios y porcelanas. Su estudio como material monolítico estructural comenzó en la década de los ochenta, como consecuencia de su disponibilidad como materia prima comercial [1]. Desde el punto de vista mecánico, la principal característica de los materiales de mullita es la conservación de su resistencia mecánica hasta temperaturas del orden de los 1200 °C [2, 3], y fundamentalmente su resistencia a la fluencia [4]. Es evidente que este comportamiento a elevadas temperaturas viene determinado por el grado de pureza en el polvo de partida así como por la forma de procesamiento. Todos estos parámetros son los que fijan la microestructura, contenido y distribución de fase vítrea y, por lo tanto, el comportamiento mecánico del material.

Se puede afirmar que la gran mayoría de los trabajos sobre propiedades mecánicas de los materiales de mullita se han dedicado a su comportamiento a elevadas temperaturas, así como a intentar mejorar su baja tenacidad. Sin embargo, son escasos los estudios experimentales dedicados al comportamiento de este material bajo aplicación de cargas estáticas y cíclicas [5]. En la referencia anterior se vio una marcada influencia de la humedad ambiental en la propagación de fisuras grandes en mullitas de grano fino.

En el presente trabajo se analiza el comportamiento frente la aplicación de cargas estáticas y cíclicas de diferentes microestructuras en materiales mullíticos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

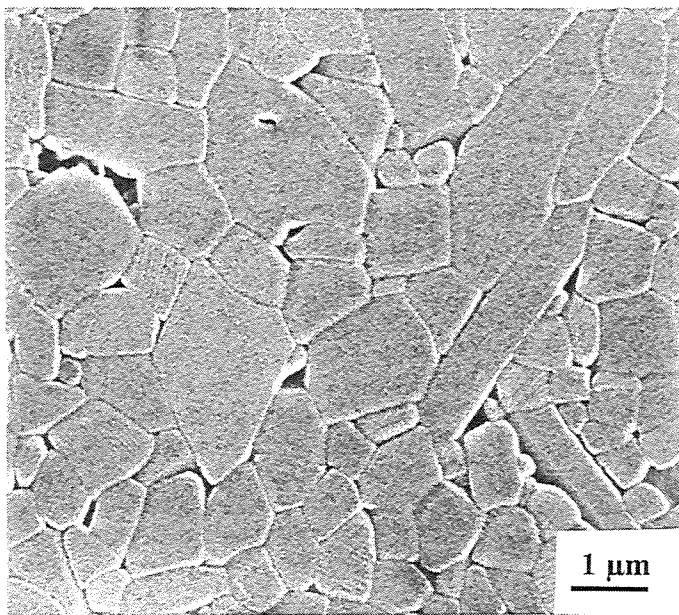
Los dos materiales de mullita, que denominamos MB y MS, estudiados en este trabajo se procesaron a partir de dos tipos de polvos comerciales. El procesamiento seguido consistió en el prensado isostático de los polvos y posterior sinterización a temperaturas de 1650 °C, para la muestra MS, y de 1630 °C, para la mullita MB. Además, los polvos de MS sufrieron un paso previo de molienda intensa utilizando bolas de mullita. Detalles del procesamiento, así como de la pureza de los polvos de partida se pueden encontrar en referencias previas [3, 6].

A partir de las piezas sinterizadas, utilizando muelas y discos de diamante, se mecanizaron barras de dimensiones 3x4x45 mm para ser utilizadas en los ensayos mecánicos. Parte de estas barras se sometieron a tratamientos de recocido de 24 horas a la temperatura de sinterización con el fin de obtener diferentes microestructuras. Estas muestras recocidas se denominan como MBT y MST, para indicar la mullita de que proceden.

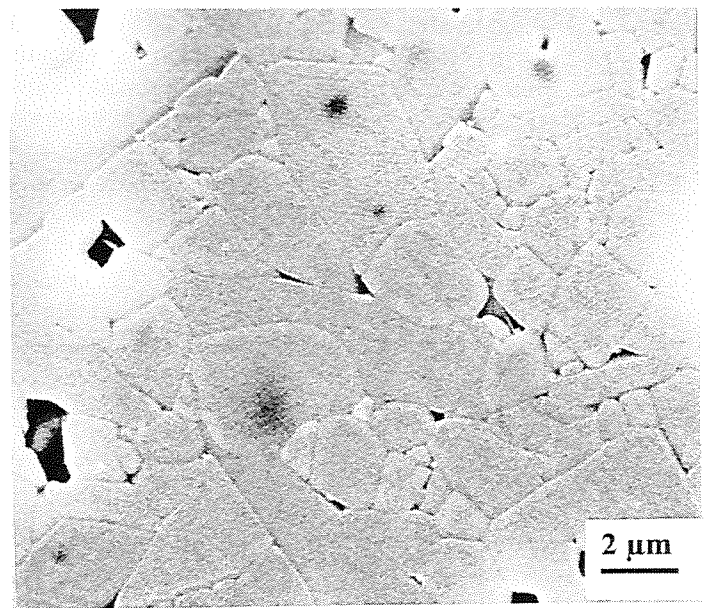
Las observaciones microestructurales y fractográficas se realizaron en microscopía electrónica de barrido (MEB). En la **Figura 1** se presentan las microestructuras estudiadas. El tamaño medio de grano de las cuatro muestras es alrededor de 2 y 4 μm para las muestras MS y MST, respectivamente; mientras que las muestras MB y MBT tienen tamaños medios alrededor de 1 y 1.5 μm , respectivamente. En ambas mullitas se produce un aumento del tamaño de grano con el recocido, pero es más notable en la mullita MS. Por otro lado en la mullita MBT se observa (**Fig. 1**) un tipo

de microestructura bimodal. Los pequeños puntos blancos que se detectan en la muestra MST, y más raramente en la misma mullita sin tratar, son granos de ZrO_2 ; según se ha analizado en trabajos previos [3] y son consecuencia del método de molienda del suministrador de los polvos.

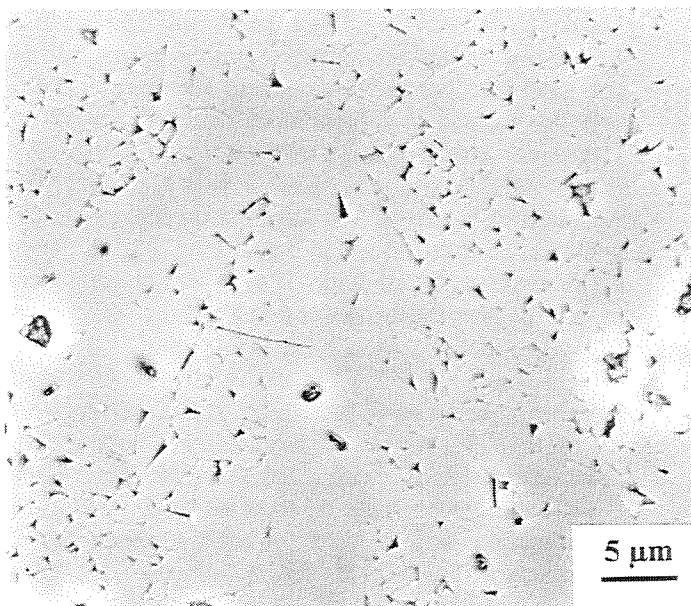
Para minimizar la dispersión de resultados ocasionada por la distribución de defectos de procesamiento presente en los materiales estudiados, se introduce una fisura superficial de geometría y dimensiones conocidas con



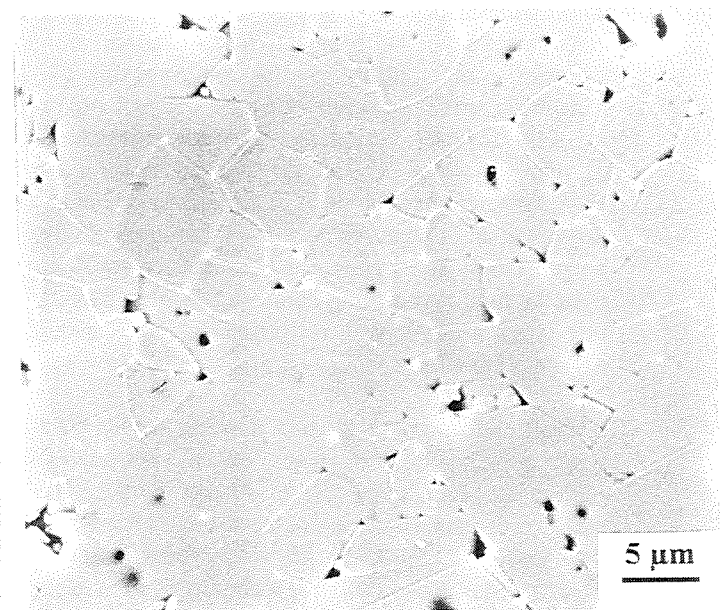
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 1. Microestructuras de los materiales estudiados: (a) MB, (b) MS, (c) MBT y (d) MST.

un penetrador Vickers. La carga usada fue de 49 N, la más baja posible para formar fisuras pequeñas completamente desarrolladas. En la Figura 2 se esquematiza este proceso de formación de fisura.

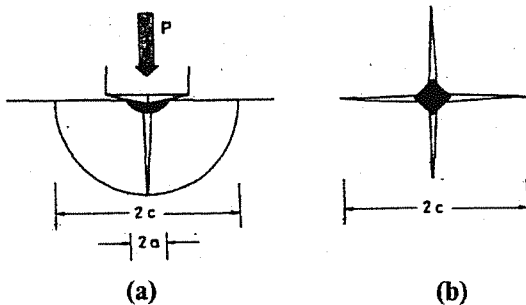


Fig. 2: Esquema de la formación de fisuras superficiales con un penetrador Vickers. (a) Vista frontal de la probeta. (b) Vista zenital.

Para evaluar el comportamiento bajo cargas estáticas y cíclicas de los distintos materiales se determinan las curvas de resistencia en función del tiempo (curvas S-t), siendo el esfuerzo cíclico máximo igual al estático aplicado. Todos los ensayos se realizaron por el método de flexión en cuatro puntos con mordazas provistas de rodillos de giro libre. En los ensayos bajo carga constante las probetas indentadas se llevaron a la carga máxima con una rampa de carga de 200 N/s. El umbral de resistencia bajo solicitaciones estáticas ($\sigma_{th,e}$) se fijó en 15 horas. Este tiempo es el necesario, a las frecuencias de los ensayos, para realizar 10^7 ciclos en un ensayo bajo cargas fluctuantes, valor comúnmente utilizado para la determinación del límite de fatiga cíclica ($\sigma_{th,c}$). Los ensayos de fatiga bajo cargas cíclicas se llevaron a cabo en una máquina de resonancia con una frecuencia de ensayo media de unos 153 Hz. El cociente de carga ($R=\sigma_{min}/\sigma_{max}$) utilizado en los ensayos fue de 0.2.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Resultados bajo cargas estáticas y cíclicas

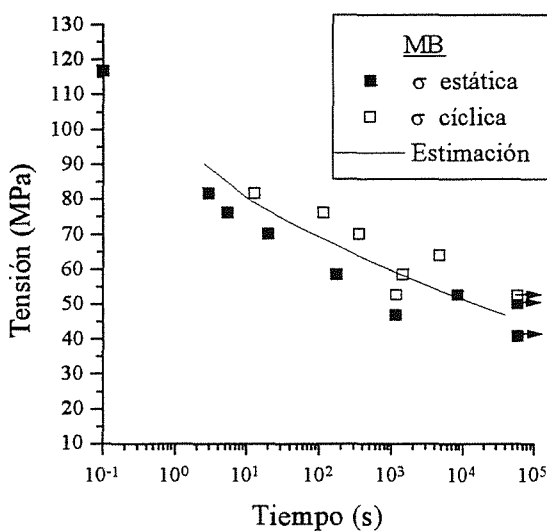
Las curvas S-t obtenidas para cada material se muestran en la Figura 3. En ellas también se incluyen los resultados bajo cargas cíclicas, usando la frecuencia de cada ensayo para convertir ciclos en tiempo. También se ha representado la curva resultante de la estimación de vida a partir de los resultados obtenidos para solicitaciones estáticas. En la tabla 1 se listan los valores de $\sigma_{th,e}$ y $\sigma_{th,c}$ para cada material, calculados a partir de las curvas S-t.

	MB	MS	MBT	MST
$\sigma_{th,e}$	50	56	50	63
$\sigma_{th,c}$	52	60	50	65

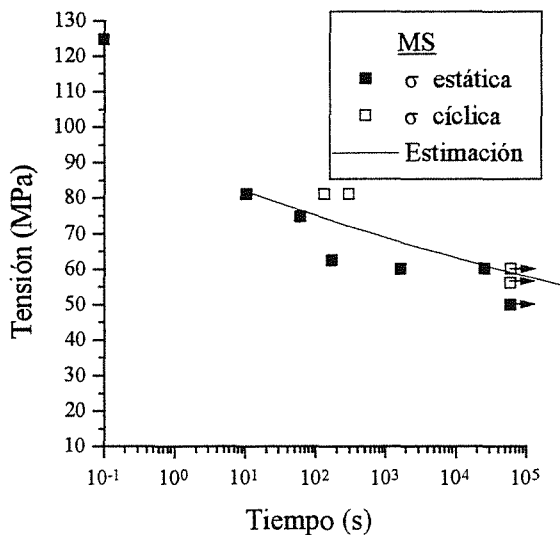
Tabla 1: Valores de $\sigma_{th,e}$ y $\sigma_{th,c}$ para cada material.

El comportamiento bajo cargas estáticas (Fig. 3) es muy similar para MB y MS, presentando esta última un valor de $\sigma_{th,e}$ sensiblemente más alto. Respecto a los tratamientos térmicos realizados, las variaciones microestructurales introducidas en MB no modifican el comportamiento bajo cargas estáticas. En cambio, en MST sí se observa un aumento de $\sigma_{th,e}$ respecto a MS.

En cuanto a la aplicación de cargas cíclicas se observan valores de $\sigma_{th,c}$ muy similares a $\sigma_{th,e}$ en todos los materiales estudiados. Esto se puede deber a la ausencia de fatiga mecánica en el material y se discutirá en el apartado siguiente.



(a)



(b)

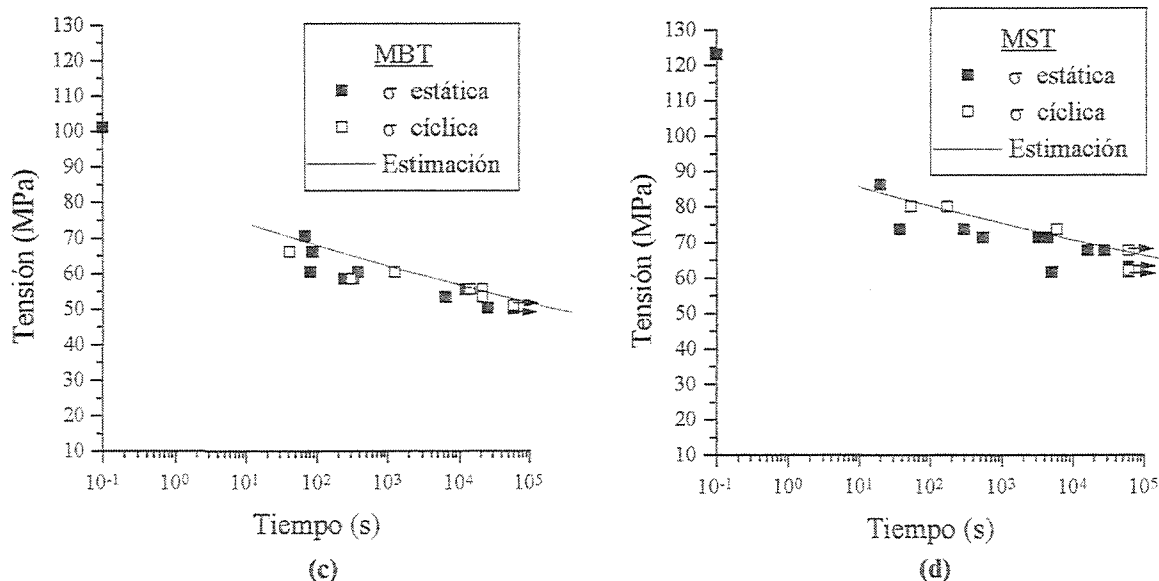
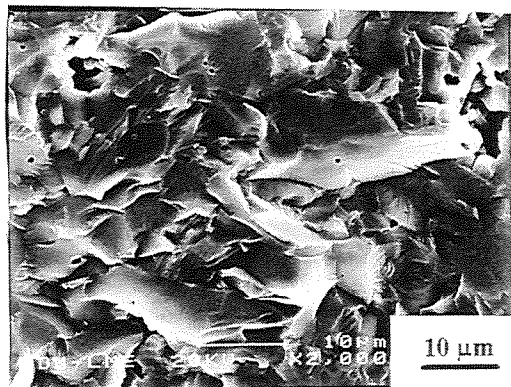


Fig. 3: Curvas S-t para los materiales estudiados, incluyendo los resultados obtenidos bajo cargas cíclicas y sus estimaciones de vida a partir de los resultados bajo cargas estáticas. Las flechas indican que la probeta no rompió. (a) MB, (b) MS, (c) MBT, (d) MST.

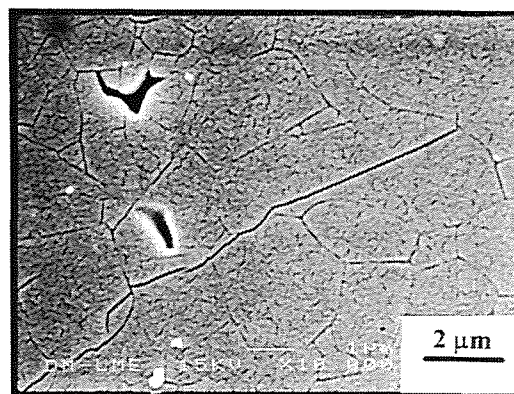
3.2 Observaciones fractográficas

Las observaciones fractográficas realizadas en las zonas de propagación estable de fisura muestran superficies de fractura predominantemente transgranulares, con contribución minoritaria de fractura intergranular. No se observaron rasgos diferenciales en los tipos de fractura entre condiciones estáticas y cíclicas (Fig. 4a).

En observaciones realizadas del camino de propagación de las fisuras se ha observado que la trayectoria de las fisuras no se ve afectada por la microestructura. No se observa la presencia de puentes formados por granos entre las caras de la fisura ni desvío en su trayectoria inducido por granos, incluso en las microestructuras de grano más grande (Fig. 4b).



(a)



(b)

Fig. 3: (a) Micrografía MEB en MST mostrando fractura transgranular. (b) Micrografía MEB del camino de propagación de la fisura en MBT.

4. DISCUSIÓN

4.1 Comportamiento bajo cargas estáticas

El crecimiento subcrítico de fisuras por la acción combinada del medio y la aplicación de una carga, suele estar relacionado con la presencia y distribución de fases vítreas, más frágiles y de más fácil degradación por el agua ambiental [7]. La distribución de esta fase vítrea en MB y MS ha sido analizada en trabajos anteriores [6]. Así, en MB se localiza más claramente en puntos triples que en MS, donde se distribuye

preferentemente entre los bordes de grano. Respecto a la cantidad de fase vítrea, es de esperar que sea mayor en MB que en MS, debido al mayor contenido de impurezas alcalinas en el polvo de partida y a su menor temperatura de sinterización.

La elevada proporción de fractura transgranular observada en estos materiales (Fig. 4a), así como la trayectoria transgranular en la propagación de la fisura (Fig. 4b) parecen indicar que la distribución y cantidad de fase vítrea tienen poca influencia en el comportamiento bajo cargas estáticas. Similar comportamiento se ha obtenido para propagación de fisuras grandes en materiales mullíticos [5]. De ahí que los valores de $\sigma_{th,e}$ (tabla 1) sean muy parecidos en estos materiales. Tan solo para MST se aprecia un ligero aumento en $\sigma_{th,e}$ respecto a MS, aunque sería necesario un análisis estadístico para determinar si las diferencias son significativas.

4.2 Comportamiento bajo cargas cíclicas

En la Figura 3 se han representado los resultados obtenidos para cargas cíclicas. En la aplicación de cargas cíclicas el esfuerzo instantáneo que actúa sobre el material, cuando el esfuerzo cíclico máximo es igual al estático, es inferior al de solicitaciones estáticas. Por tanto si el material no presenta fatiga mecánica y sólo se degrada por aplicación de cargas constantes la vida a fatiga aumenta. Para evaluar si un material presenta fatiga mecánica se hace una estimación a partir de los resultados bajo solicitaciones estáticas, usando la ecuación de velocidad de propagación de fisuras bajo este tipo de solicitaciones:

$$\frac{da}{dt} = A K^n \quad (1)$$

Donde a es la longitud de la fisura, t el tiempo, A y n son constantes dependientes del material y K el valor máximo del factor de intensidad de tensiones aplicado:

$$K = K_{ap} + K_r \quad (2)$$

Siendo K_{ap} el factor de intensidad de tensiones aplicado y K_r el factor de intensidad de tensiones originado por el campo de tensiones residuales debido a la indentación Vickers. Este provoca que los exponentes de la ecuación 1. Integrando esta ecuación se puede obtener una relación entre el esfuerzo (σ) y el tiempo de fractura:

$$\sigma \propto t^{-1/n'} \quad (3)$$

Así, los valores de n' se pueden calcular a partir de la pendiente de representaciones doble-logarítmicas

tensión-tiempo. El exponente n de la ecuación 1 se puede obtener a partir del valor n' calculado, puesto que ambos están relacionados por medio de [8]:

$$n = \frac{4}{3} \left(n' - \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

En la tabla 2 se indican los valores de n y n' obtenidos.

	MB	MS	MBT	MST
n'	23 ± 4	27 ± 6	29 ± 3	33 ± 3
n	30 ± 5	35 ± 8	38 ± 4	43 ± 4

Tabla 2: Valores de n' y n para los materiales estudiados.

A partir de los exponentes n y de la integración de la ecuación 1 se estima la vida a fatiga bajo solicitaciones cíclicas. El resultado de las estimaciones se ha representado en la Figura 3 para cada material en forma de línea continua; una distribución de puntos experimentales de fatiga situados a la izquierda de la curva indica la presencia de fatiga mecánica en el material. Sin embargo, se puede observar que la mayoría de puntos experimentales están sobre la curva o ligeramente desplazados a la derecha. Igualmente, los valores de $\sigma_{th,c}$ (tabla 1) son similares a $\sigma_{th,e}$ en las mullitas estudiadas. A partir de estos resultados se podría decir que prácticamente no existe fatiga mecánica en MB, MS y MST, tan solo en MBT se observa una ligera tendencia a la degradación bajo cargas fluctuantes. Además, en las superficies de fractura estudiadas no se observan rasgos diferenciales respecto a los obtenidos en ensayos estáticos y cíclicos. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en materiales mullíticos similares a MB y MS, donde tampoco se revela la existencia de fatiga mecánica [5].

En materiales cerámicos la existencia de fatiga mecánica se asocia a la degradación por efecto de las cargas cíclicas de los mecanismos responsables del aumento de tenacidad. En cerámicas no transformables, como los materiales mullíticos estudiados, estos mecanismos suelen ser: formación de puentes que unen las caras de la fisura y desvío de la trayectoria de la fisura por granos, precipitados o partículas de segunda fase. Estos mecanismos sólo son activos cuando la propagación de la fisura es intergranular. Además, en trabajos realizados con Si_3N_4 [9, 10], se ha visto que la propagación intergranular puede introducir un nuevo mecanismo de daño cíclico. Éste se basa en la generación del efecto de cuña por partículas desprendidas en el proceso de fatiga que se sitúan entre las caras de la fisura. En la etapa de descarga éstas ejercen compresión sobre las partículas, produciendo un efecto cuña que aumenta el factor de intensidad de

tensiones en la punta de la fisura y facilita su propagación.

Dada la baja tenacidad de los materiales estudiados ($\sim 2-3 \text{ MPa m}^{1/2}$) y la independencia del camino de propagación de fisura con la microestructura, parece ser que los mecanismos de aumento de tenacidad citados actúan en escasa extensión. Además, las superficies de fractura analizadas muestran un carácter predominantemente transgranular. Por tanto, es de esperar que el fenómeno de fatiga mecánica no exista en estos materiales. Solamente para MBT se aprecia una ligera tendencia a la aparición de fatiga mecánica, pero sería necesario un mayor número de probetas para obtener parámetros estadísticos que validaran dicha idea.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son las siguientes:

-Las mullitas estudiadas son susceptibles al crecimiento de fisuras bajo carga constante por acción del medio.

-El comportamiento bajo cargas estáticas en las mullitas estudiadas es muy similar, a pesar de las diferencias microestructurales presentes. El carácter de fractura básicamente transgranular muestra el poco efecto que produce la cantidad y distribución de fase vítrea en el proceso de degradación.

-Para los materiales estudiados no se observa degradación por aplicación de cargas fluctuantes. La explicación se podría buscar en la ausencia de mecanismos de aumento de tenacidad susceptibles de ser degradados.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mullite and Mullite Ceramics, Edt. H. Schneider, K. Okada y J. A. Pask John Wiley & Sons U.K. 1994.
- [2] Tai-II Mah y K. S. Mazsdiyasi "Mechanical Properties of Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** 699-703 (1983).
- [3] M. I. Osendi y C. Baudín "Mechanical Properties of Mullite Materials", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16** 217-24 (1996).
- [4] P. A. Lessing, R. S. Gordon y K. S. Mazdiyasi "Creep of polycrystalline mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** 149-56 (1975).
- [5] C.K.L. Davies, F. Guíu, M. Li, M. J. Reece y R. Torrecillas, "Subcritical Crack Propagation under Cyclic and Static Loading in Mullite and Mullite-

Zirconia in Humid and Dry Environments", pendiente de publicación en *Acta. mater.* (1997).

- [6] C. Baudín y M. I. Osendi, "Influencia de Tratamientos de Recocido sobre la Tenacidad de Materiales Mullíticos", *Anales de la Mecánica de la Fractura*, 1255-60 (1995).
- [7] T.A. Michalske y S.W. Freiman, "A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4) 284-88 (1983).
- [8] B.R. Lawn, *Fracture Mechanics of Brittle Solids*, second edition, Cambridge University Press (1993).
- [9] M. Okazaki, A.J. McEvily y T. Tanaka, "On the Cyclic Mechanism of Fatigue Crack Growth in Silicon Nitride", *Metallurgical Transactions*, **22A** 1425-34 (1991).
- [10] S. Horibe y R. Hirahara, "Cyclic Fatigue of Ceramic Materials: Influence of Crack Path and Fatigue Mechanisms", *Acta metall. mater.*, **39** (6) 1309-17 (1991).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado por los proyectos CICYT MAT 91-499 y MAT 94-431. Uno de los autores (D.C) agradece a la Generalitat de Catalunya la beca de formación concedida (FI).