

Relaciones microestructura-comportamiento mecánico en materiales de alúmina-hexaluminato cálcico

A.J. Sánchez-Herencia*, R. Moreno* y C. Baudín*

Resumen Se ha modificado el hábito de crecimiento de grano en materiales densos de alúmina mediante la adición de hexaluminato cálcico (CA_6). Con objeto de obtener una óptima dispersión de la segunda fase, se han utilizado rutas coloidales de procesamiento. Se ha estudiado la influencia de la temperatura de sinterización (1.500-1.600 °C) en la morfología y el tamaño de los granos de los materiales obtenidos. Los tres materiales compuestos, con la misma composición (≈ 10 % vol CA_6) y características microestructurales claramente diferenciadas, se han caracterizado mecánicamente y se ha comparado su comportamiento con el de materiales de alúmina con tamaños de grano equivalentes. Se ha establecido la influencia de la morfología y el tamaño de grano en los valores de la tenacidad de los materiales compuestos. Durante la fractura del material con granos de alúmina que presentaban un mayor factor de forma, se ha identificado y comprobado un comportamiento del tipo curva R.

Palabras clave Compuesto cerámica-cerámica. Alúmina. Hexaluminato cálcico. Procesamiento coloidal. Sinterización. Microestructura. Tenacidad. Curva R.

Microstructure-mechanical behaviour relationship in alumina-calcium exaluminat composites

Abstract The grain growth behaviour of dense alumina materials has been modified by the addition of calcium hexaluminat particles. Maximum dispersion has been obtained by colloidal processing routes. The influence of sintering temperature (1500-1600 °C) on the size and shape of the alumina grains has been established. The mechanical behaviour of three composite materials with the same composition (≈ 10 vol % CA_6) and large microstructural differences has been studied in comparison with that of monophasic alumina of the same grain size. The influence of grain size and shape on toughness has been established. R-curve behaviour has been detected during fracture of the material with the alumina grains presenting the largest shape factor.

Keywords Ceramic-ceramic composites. Alumina. Calcium hexaluminat. Colloidal processing. Sintering. Microstructure. Toughness. R curve.

1. INTRODUCCIÓN

La energía crítica de fractura y, por tanto, la tenacidad de los materiales basados en alúmina presentan una fuerte dependencia con el tamaño de grano, al igual que en otros materiales con expansión térmica anisótropa y sin posibilidad de transformaciones de fases. Las primeras teorías^[1-3] propusieron la formación de microgrietas, debidas a la anisotropía en los coeficientes de expansión térmica

(TEA), como origen del refuerzo para los materiales basados en alúmina. Sin embargo, las observaciones de los caminos de avance de grietas de indentación en materiales de alúmina con amplios rangos de tamaños de grano (d), mostraron que el modo de fractura predominante en materiales con microestructura fina ($d < 5 \mu m$) era intergranular, mientras que al aumentar el tamaño de grano aumentaba la cantidad de fractura transgranular. Esta dependencia es contraria a la que cabría esperar

(*) Instituto de Cerámica y Vidrio, Ctra. de Valencia Km 24.300, Arganda del Rey, 28500 Madrid (España).

para un mecanismo gobernado por las microgrietas, y sugiere que la ramificación de las grietas (*crack branching*) juega un papel importante en el incremento de la tenacidad con el tamaño de grano^[4]. Las microgrietas en borde de grano, debidas a la TEA, pueden actuar como iniciadores de la ramificación de las grietas.

Posteriores observaciones realizadas *in situ* durante la aplicación de la carga para grietas bien definidas, mostraron la actuación de los granos de alúmina de mayor tamaño ($>5\mu\text{m}$) como ligamentos resistentes en la estela de la grieta^[5 y 6]. Este fenómeno, denominado *crack bridging* en terminología anglosajona, genera tolerancia a los defectos y, en los materiales cerámicos monofásicos puede ser favorecido únicamente mediante el aumento del tamaño de grano. Asimismo, segundas fases con menor coeficiente de expansión térmica que la alúmina pueden aumentar su efectividad, como ocurre en los compuestos de alúmina-titanato de aluminio^[7]. En ambos casos, la efectividad está limitado por el microagrietamiento espontáneo que el material puede asumir sin que se produzca el fallo generalizado del mismo durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización^[8 y 9].

El hexaluminato cálcico, CaAl_2O_9 (CA_6), es un compuesto que presenta gran interés como segunda fase dispersa en una matriz de alúmina, debido a que son fases compatibles y a que presenta un coeficiente de expansión medio muy similar ($\approx 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), pero altamente anisótropo ($\alpha_a = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 11,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)^[10]. Por tanto, es de esperar que entre los granos de CA_6 y de alúmina se desarrollen tensiones residuales intergranulares durante el enfriamiento.

El CA_6 ha sido objeto de múltiples estudios como componente de materiales refractarios, pero sólo en escasos trabajos se aborda la obtención o caracterización de materiales para aplicaciones estructurales que incorporan a este compuesto^[10-13].

En este trabajo se ha estudiado el efecto de adiciones de CA_6 en una matriz de alúmina. Con objeto de evitar los problemas derivados del hábito de crecimiento tabular del CA_6 en los materiales preparados por sinterización reactiva^[10-13], se han obtenido buenas dispersiones, por medio de rutas coloidales de procesamiento, de partículas de tamaño pequeño y uniforme de CA_6 previamente sintetizado en el laboratorio.

El objetivo de este trabajo ha sido establecer el efecto de las tensiones residuales, desarrolladas durante el enfriamiento de los materiales compuestos, en el comportamiento a la fractura.

2. EXPERIMENTAL

Los materiales de partida han sido una alúmina comercial de alta pureza (Condea HPA 0,5, EE.UU, 99,99 % pureza) y hexaluminato cálcico (CA_6) sintetizado en el laboratorio, de acuerdo con el método previamente establecido^[14]. Los compactos en verde se obtuvieron por colaje en moldes de escayola de suspensiones acuosas estables con el 70 % en peso de contenido en sólidos de Al_2O_3 -10 % vol. CA_6 , utilizando 0,6 % de un dispersante polielectrolítico (Dolapix CE64, Zschimmer-Schwarz, Germany)^[14]. Los compactos fueron sinterizados en un rango de temperaturas entre 1.500 y 1.600 °C durante dos horas, utilizando velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Asimismo se preparó, a efectos comparativos, un material de alúmina monofásica utilizando los mismos polvos de alúmina de partida, por tratamiento térmico a 1.600 °C durante 1h^[15].

La microestructura se analizó, por medio de microscopía electrónica de barrido con análisis de energías dispersadas (MEB-EDX), sobre muestras pulidas con pasta de diamante (hasta 1 μm). Los tamaños medios de grano de la alúmina fueron determinados utilizando el método de intersección de línea sobre, al menos, dos áreas de 86 \times 97 μm^2 . El tamaño aproximado de los granos de CA_6 se calculó midiendo directamente el tamaño de los granos sobre las micrografías.

Se determinó la tenacidad de todos los materiales obtenidos mediante la técnica de la indentación de superficies pulidas, utilizando la ecuación propuesta por Miranzo y Moya^[16], empleando un indentador Vickers (LECO, USA) y cargas variables (9,8-490N).

Para comprobar el comportamiento tipo curva R del material sinterizado a 1.550 °C se utilizó el método de la tensión de fractura de probetas indentadas (IS, *indentation strength*). Se obtuvieron, por corte y rectificado con diamante, barras prismáticas de 6 \times 4 \times 50 mm³ y se pulió con pasta de diamante una de las dos caras de mayor superficie. Se realizaron indentaciones a diferentes cargas (4,9-98N) y las barras fueron ensayadas en un dispositivo de flexión en 4 puntos (40-20mm) utilizando una máquina universal de ensayos (Microtest, España).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los materiales compuestos presentaron densidades >99 % de la teórica, independientemente de la

temperatura de sinterización. En la figura 1 se muestran micrografías características de probetas indentadas de los materiales compuestos (Fig. 1a) y de alúmina (Fig. 1b). Los granos de CA_6 de los materiales compuestos, identificados por medio de EDX e imágenes proporcionadas por los electrones retrodispersados, son de pequeño tamaño ($<2\mu\text{m}$) y están distribuidos de manera homogénea en la matriz de alúmina.

Los tres materiales compuestos presentaban una matriz de alúmina bimodal, cuyos granos más

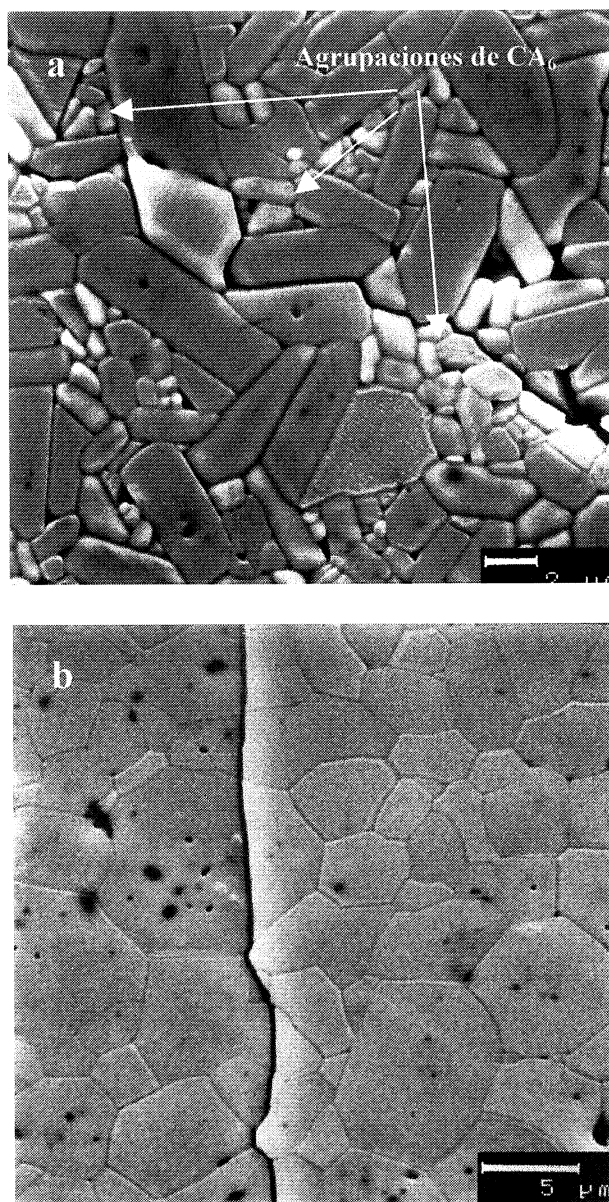


Figura 1. Micrografías (MEB) características de probetas indentadas de los materiales estudiados. (a) Compuesto alúmina/ CA_6 sinterizado a 1.550 °C; (b) Alúmina de referencia.

Figure 1. Characteristic microstructures (MEB) of indented samples. (a) Composite alumina/ CA_6 sintered at 1.550 °C; (b) Alumina.

pequeños ($\leq 3\mu\text{m}$) eran equiaxiales y los mayores presentaban hábito tabular de crecimiento, como se observa en la micrografía característica de la figura 1a.

Los valores recogidos en la tabla I demuestran que la temperatura de sinterización determina los tamaños y formas de los granos de alúmina. Tanto los tamaños medios de los granos de alúmina ($D_{50}=3,3-3,4\mu\text{m}$), como los tamaños de los granos menores ($D=0,8-2\mu\text{m}$) son del mismo orden en los materiales tratados a las temperaturas inferiores (1.500 y 1.550 °C), mientras que el material tratado a 1.600 °C presenta mayores valores de ambos parámetros ($D_{50}=5\mu\text{m}$, $D=1-3\mu\text{m}$). Por otra parte, el crecimiento tabular de los granos de alúmina se ve favorecido en los materiales tratados a 1.500 y 1.550 °C (factores de forma=2-3). En los materiales tratados a 1.600 °C, los granos de alúmina son prácticamente equiaxiales (factor de forma=1,2) y se observa porosidad intragranular derivada del crecimiento exagerado de los granos. La microestructura del material de alúmina (Fig. 1b) es similar a la del material compuesto tratado a 1.600 °C, con granos equiaxiales de tamaño medio 5 μm .

Los valores del módulo de elasticidad dinámico de los tres materiales compuestos, $363\pm 9\text{GPa}$, están de acuerdo con el límite de Voight, lo cual indica que no tiene lugar el microagrietamiento generalizado durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización.

Los tres materiales compuestos y el material monofásico de alúmina presentaron comportamientos diferentes bajo las cargas de indentación. La carga máxima que se pudo aplicar al material de alúmina sin que se produjera desconchado alrededor de la huella fue de 196N; las probetas de los materiales compuestos soportaron cargas superiores, de hasta 490N para los materiales tratados a 1.500 y 1.550 °C y de hasta 249N en el caso del material sinterizado a 1.600 °C.

Los valores de la tenacidad, calculados para grietas bien desarrolladas ($c > 2,5 a$; c = semilongitud de grieta radial, a = semilongitud de la diagonal de la huella de indentación), en función de la carga aplicada están representados en la figura 2. Para los tres materiales compuestos se observa un aumento de estos valores con la carga aplicada, lo cual no ocurre en el caso del material monofásico de alúmina. Este aumento es más relevante para el material sinterizado a 1.600 °C, pero éste presentaba un alto nivel de tensiones internas, las cuales se manifestaron en el desconchado de

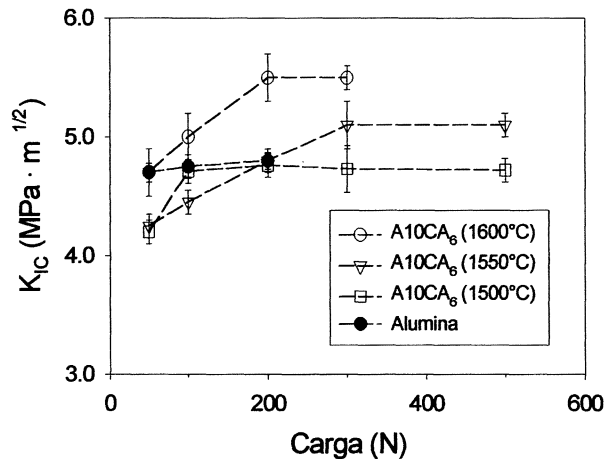


Figura 2. Valores de la tenacidad en función de la carga de indentación aplicada.

Figure 2. Toughness vs indentation load.

probetas sometidas a cargas de indentación superiores a 294N. Es interesante remarcar que este material compuesto presenta características microestructurales similares a las del material de alúmina (tamaño y factor de forma de los granos: tabla I, Fig. 1) y valores de la tenacidad superiores y dependientes de la carga aplicada. Estas diferencias en el comportamiento mecánico indican que, durante la fractura del material compuesto, tiene lugar algún mecanismo de absorción de energía asociado a las tensiones residuales originadas por la presencia de CA₆.

El comportamiento más interesante es el del material sinterizado a 1.550 °C, el cual presenta una fuerte dependencia de los valores de la tenacidad con la carga aplicada, tenacidad superior a la del material de alúmina con tamaño de grano superior y, sin embargo, admitió cargas de hasta 490N sin desconchado. Los granos de alúmina de este material presentan el mayor factor de forma de todos (Tabla I).

En el material de alúmina, las grietas se propagan rectas con forma de fractura mixta trans-inter-

granular, como ha sido descrito por otros autores para materiales de alúmina de grano fino^[4].

Los materiales compuestos (Fig. 1a), presentaban también fractura mixta inter-transgranular, pero la dirección de avance de las grietas cambiaba, incluso atravesando granos de alúmina, para unir áreas de fractura intergranular alrededor de granos de CA₆. Este tipo de comportamiento es característico de materiales de alúmina en los cuales se producen fenómenos de refuerzo por ligamentos resistentes. Estos fenómenos tienen lugar en dos etapas: (a) apertura de microgrietas en la punta de la grieta principal; (b) unión de las microgrietas a la grieta principal^[17]. Estos mecanismos deben de ser los responsables de la absorción de energía en los compuestos estudiados, ya que la dependencia observada entre la tenacidad y la microestructura está de acuerdo con la hipótesis de ligamentos resistentes: el material con mayor tamaño de grano, sinterizado a 1.600 °C, presenta el mayor valor de tenacidad y para los dos materiales con tamaño de grano similar (sinterizados a 1.500 y 1.550 °C), la tenacidad aumenta al aumentar el factor de forma (Fig. 2, Tabla I).

En estos materiales es previsible un sistema de tensiones residuales perpendiculares a las interfases Alúmina/CA₆, originado por la diferencia entre el coeficiente de expansión medio de la alúmina y el coeficiente de expansión del CA₆ a lo largo del eje "c". Este sistema no da lugar a la aparición de grietas adicionales bajo las cargas de indentación, por lo que los materiales compuestos soportan mayores cargas sin que se produzca el desconchado. Las tensiones perpendiculares a las interfases alúmina/CA₆ darán lugar a la formación de microgrietas alrededor de las partículas de CA₆, bien sea durante el enfriamiento del material o bien durante la aplicación de la carga, por lo que estos granos pueden actuar como orígenes de la ramificación de la grieta principal. Los granos de alúmina localizados entre dos áreas de fractura intergranular pueden actuar como ligamentos resistentes elásticos antes

Tabla I. Características microestructurales de los materiales compuestos

Table I. Microstructural characteristics of the composite materials

| Temperatura de sinterización (°C) | Tamaño medio de grano (µm) | Tamaño de los granos de CA ₆ (µm) | Longitud de los granos tabulares de alúmina (µm) | Factor de forma de los granos de alúmina |
|-----------------------------------|----------------------------|--|--|--|
| 1.500 | 3,3 ± 0,3 | 0,8-2 | 3-8 | 2,0 ± 0,2 |
| 1.550 | 3,4 ± 0,3 | 1-2 | 3-10 | 3,0 ± 0,3 |
| 1.600 | 5,0 ± 0,3 | 1-2,5 | 5-10 | 1,2 ± 0,1 |

de ser atravesados por la grieta principal, la cual varía su dirección y/o se ramifica para ir a encontrar las zonas de microagrietamiento (Fig. 1a).

Con objeto de comprobar la ocurrencia del mecanismo de refuerzo propuesto se realizaron los ensayos de resistencia a la fractura de probetas indentadas. Para ello se seleccionó el material que presenta mayor dependencia de la tenacidad con la carga de indentación (sinterizado a 1.550 °C, Fig. 2). En la figura 3 se muestra la variación de la tensión de fractura, σ , con la carga de indentación, P, para este material, junto con los resultados descritos en la literatura para un material de alúmina con tamaño de grano similar (2,5 μm ^[18]). Para este último los resultados se ajustan a la relación $\sigma \propto P^{-0.33}$, común a materiales sin comportamiento de curva R. La dependencia encontrada para el material compuesto es más suave ($\sigma \propto P^{-0.17}$), indicando la actuación de un mecanismo de refuerzo y, por tanto, la presencia de curva R.

4. CONCLUSIONES

Es posible modificar el hábito de crecimiento de grano en materiales densos de alúmina, mediante la adición de pequeñas partículas de hexaluminato cálcico (10 % vol), homogéneamente dispersas en la matriz, utilizando rutas coloidales de procesamiento.

En los materiales compuestos, sinterizados en el margen de temperaturas 1.500-1.600 °C, las partículas de CA_6 son equiaxiales y de pequeño tamaño, mientras que la morfología y el tamaño de los

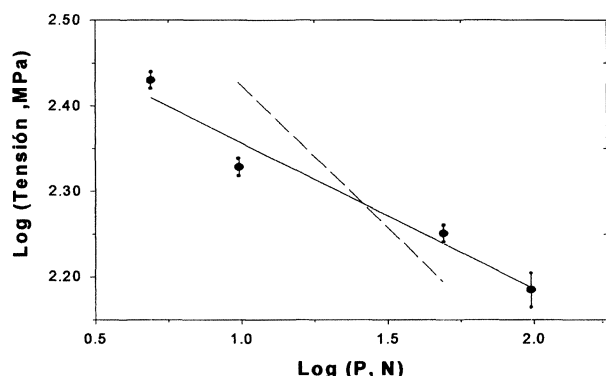


Figura 3. Tensión de fractura frente a carga de indentación, P, para el material compuesto sinterizado a 1.550 °C (—) y para un material de alúmina con tamaño de grano similar^[18] (- - -).

Figure 3. Indentation strength results for the composite sintered at 1.550 °C (—) and for an alumina material with equivalent grain size^[18] (- - -).

granos de alúmina están determinados por la temperatura de sinterización.

El comportamiento de los materiales compuestos durante la fractura presenta diferencias frente al de un material de alúmina con tamaño de grano similar. Los materiales compuestos soportan mayores cargas de indentación sin que se produzca el desconchado y presentan mayores valores de la tenacidad.

Los valores de la tenacidad de los materiales compuestos están determinados por la presencia del hexaluminato cálcico y por la morfología y el tamaño de los granos de alúmina y su dependencia con la microestructura está de acuerdo con el comportamiento esperado para materiales en los cuales se producen fenómenos de refuerzo por ligamentos resistentes durante la fractura.

Los valores de la tensión de fractura de probetas indentadas del material en el cual los granos de alúmina tienen un mayor factor de forma, presentan una dependencia con la carga de indentación que puede ser asociada a un comportamiento tipo curva R durante la fractura.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco de los proyectos CICYT MAT96-0408 y MAT97-0676.

REFERENCIAS

- [1] R.W. RICE, S.W. FREEMAN y P.F. BECHER, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 345-349.
- [2] R.W. RICE y S.W. FREEMAN, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 350-354.
- [3] N. CLAUSSEN, B. MUSSLER y M.V. SWAIN, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) C-14-C-16.
- [4] B. MUSSLER, M.V. SWAIN y N. CLAUSSEN, 65 (1982) 566-572.
- [5] P.L. SWANSON, C.J. FAIRBANKS, B.R. LAWN, Y.W. MAI y B.J. HOCKEY, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 279-289.
- [6] P. CHANTIKUL, S.J. BENNISON y B.R. LAWN, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2419-2427.
- [7] N.P. PADTURE, S.J. BENNISON y H.M. CHAN, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2312-2320.
- [8] B.R. LAWN, N.P. PADTURE, L.M. BRAUN y S.J. BENNISON, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2335-2340.
- [9] N.P. PADTURE, J.L. RUNYAN, S.J. BENNISON, L.M. BRAUN y B.R. LAWN, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2241-2247.
- [10] E. CRIADO, A. CABALLERO y P. PENA, *High Tech Ceramics*, Vicenzini, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Holanda, 1987, pp. 2279-2289.

- [11] E. CRIADO y C. BAUDÍN, *Proc. Refractaires et sollicitations thermomecaniques*, París (Francia), 1990, Soc. Francaise de Céramique, Paris, Francia 1990.
- [12] L. AN, H.M. CHAN y K.K. SONI, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3223-3229.
- [13] L. AN y H.M. CHAN, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 3142-3148.
- [14] A.J. SÁNCHEZ-HERENCIA, R. MORENO y C. BAUDÍN, *J. Eur. Ceram. Soc.* en prensa (2000).
- [15] R. MORENO, P. MIRANZO, J.S. MOYA y J. REQUENA, *Euroceramics-II, vol I*. G. Ziegler and H. Hausner (Eds.), DKG, Colonia, Alemania, 1991, pp 471-475.
- [16] P. MIRANZO y J.S. MOYA, *Ceram. Int.*, 10 (1984) 147-152.
- [17] J. RODEL, *J. Eur. Ceram. Soc.* 9 (1992) 323-334.
- [18] P. CHANTIKUL, S.J. BENNISON y B.R. LAWN, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2419-2427.