COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS DE ALÚMINA – TITANATO DE ALUMINIO

Salvador Bueno, Carmen Baudín

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC
Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid.

Resumen. Se ha estudiado el efecto del contenido de titanato de aluminio disperso en la matriz y del tamaño de grano sobre el comportamiento mecánico de materiales estructurales de alúmina. Para ello se han preparado materiales compuestos de alúmina con contenidos del 10, 30 y 40 % en volumen de titanato de aluminio obtenidos a dos temperaturas de sinterización, 1450 ºC y 1550 ºC, para conseguir diferentes niveles de crecimiento de grano. Se analiza el coeficiente de dilatación térmica, el módulo de elasticidad dinámico determinado a partir de la frecuencia propia de vibración de los materiales, el módulo de elasticidad estático y el comportamiento durante la fractura de probetas en ensayos de flexión en tres puntos. Se han realizado observaciones de la fractura mediante MEB. Se evalúa si la aparición de microgrietas permite un comportamiento dúctil del material sin que se produzca el fallo generalizado del mismo.

Abstract. The effect of aluminium titanate content and grain size in the mechanical behaviour of structural alumina materials has been studied. For this, alumina based composites containing 10, 30 and 40 vol. % of aluminium titanate have been obtained at two sintering temperatures, 1450 ºC and 1550 ºC, to get different grain growth. Thermal expansion coefficient, dynamic Young's modulus determined by analysis of the natural vibration of the materials, static Young's modulus and fracture behaviour of samples in three-points bending tests have been analysed. Fracture surfaces have been characterised by SEM. It has been evaluated if presence of microcracks allow ductile behaviour without failure.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales estructurales de alúmina se caracterizan por propiedades como la alta inercia química y la elevada resistencia a la corrosión y el desgaste, sin embargo, son materiales que presentan relativamente bajos valores de tenacidad y resistencia al choque térmico. El principal mecanismo propuesto para mejorar la tenacidad de los materiales de alúmina es el de ligamentos resistentes o "grain bridging" que dificultan la propagación de una grieta. Este mecanismo de reforzamiento ha sido obtenido a partir de dos aproximaciones diferentes: aumentando el tamaño y la heterogeneidad de la microestructura del material, lo que aumenta la distancia de apertura de grieta que da lugar al desprendimiento de los granos, que actúan como ligamentos entre los labios de la grieta, o incrementando las tensiones residuales internas en el material con la adición de una segunda fase, por lo que aumenta la tracción necesaria para separar los granos durante la propagación de la grieta.

Diferentes autores [1-6] han propuesto la adición de una segunda fase de titanato de aluminio a los materiales de alúmina como método de reforzamiento. El titanato de aluminio, Al_2TiO_5, presenta una alta anisotropía en la expansión térmica de los granos individuales [7]. Considerando la mayor diferencia de coeficientes de dilatación entre el titanato de aluminio y la alúmina se consigue aumentar las tensiones residuales un orden de magnitud con respecto a los materiales monofásicos de alúmina [1-2]. Las tensiones residuales pueden llegar a ser muy altas, por lo que la presencia de ligamentos resistentes puede ir acompañado de microagrietamiento del material, lo que permite un comportamiento asimilable a un material dúctil, pero si el microagrietamiento se encuentra en exceso origina el fallo del material.

De acuerdo con esta hipótesis se han desarrollado materiales compuestos de alúmina – titanato de aluminio, con contenidos de segunda fase de hasta un 40 % en volumen, que presentan tolerancia al tamaño de defecto [1-6]. Mediante la aplicación de cargas crecientes, se ha demostrado el comportamiento de curva R y se ha estudiado la influencia de heterogeneidades en el material [1-4]. Se han obtenido materiales que llegan a presentar un valor de tenacidad de 4.2 $MPa{\cdot}m^{1/2}$, superior al valor de la alúmina monofásica [5] y que presentan una alta resistencia frente a la fatiga cíclica [6]

En estos materiales, los ligamentos resistentes son tanto los granos de titanato de aluminio como los granos grandes de alúmina, debido a las tensiones residuales desarrolladas en la matriz.

El objeto de este trabajo es ver como afecta el contenido de titanato de aluminio (concentraciones de hasta 40 % en volumen) y el tamaño de grano en el comportamiento de los materiales compuestos alúmina – titanato de aluminio. Se consiguen tamaños de grano muy diferentes elevando la temperatura del tratamiento térmico. Se ha determinado la desviación del comportamiento elástico del material a partir de las curvas tensión – deformación, calculando el parámetro Índice de Rigidez, χ, cómo la relación entre el área de dicha curva si tuviera un comportamiento elástico (rígido) y el área real obtenida para la misma [8-9].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han fabricado materiales de alúmina con un 10, 30 y 40 % en volumen de titanato de aluminio como fase dispersa ((A10(A+T), A30(A+T) y A40(A+T)) Los compactos en verde se prepararon a partir de la filtración coloidal de suspensiones de polvos de alumina y titania (Alumina Condea, HPA05 w/o MgO, USA y Titania Merck, 808, Germany) La sinterización reactiva fue realizada en aire en un horno eléctrico (Termiber, España) con un tratamiento térmico a 1550 ºC durante 3 horas, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 2 ºC/min y un tratamiento isotermo a 1200 ºC durante 4 h en el calentamiento de las muestras. Se prepararon también muestras con 40 % en volumen de titanato de aluminio, con un tratamiento a 1450 ºC durante 2 horas manteniendo el resto de condiciones (A40-1450)

La medida de la densidad de los materiales se ha realizado en agua destilada por el método de Arquímedes.

Como un método indirecto para evaluar la presencia de microgrietas en el material, se determinaron los coeficientes de dilatación térmica medios de cada material entre 200 y 850 ºC a partir de las curvas de dilatación registradas en un dilatómetro diferencial (Modelo 402 EP, Netzsch, Alemania). Los ensayos se realizaron en probetas paralelepípedas con caras plano paralelas de 6 x 6 x10 mm^3

Para estudiar las propiedades mecánicas de los materiales se prepararon probetas paralelepípedas de dimensiones 2.5 x 2 x 25 mm^3 en un equipo de corte y rectificado (RS50/25, GER, Alemania)

El módulo de elasticidad dinámico se calculó a partir de la frecuencia propia de vibración del material determinada en ensayos de impacto en flexión. La vibración se detecta mediante un micrófono y un microprecesador analiza la frecuencia (GrindoSonic MK5, J. W. Lemmens, Bélgica)

La tensión de fractura de los materiales fue determinada en las probetas mediante ensayos de flexión en 3 puntos con una separación entre apoyos de 20 mm y una velocidad de aplicación de la carga de 0.5 mm/min usando una máquina universal (EM1/50/FR, Microtest, España) La tensión nominal, σ, en la línea central de la probeta en la cara en tracción, se calculó a partir de la carga máxima aplicada y de las dimensiones de la probeta según la ecuación (1)

$$\sigma_f = \frac{3}{2}\frac{P \cdot L}{b \cdot h^2} \qquad (1)$$

Dónde P es la carga aplicada, L la distancia entre apoyos y b y h son la base y la altura de la probeta respectivamente. En la misma línea, la deformación nominal, ε, sufrida por la probeta se calculó a partir del desplazamiento del brazo de carga, que se asume igual a la flecha, y de las dimensiones de las probetas según la ecuación (2)

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot y_c \cdot h}{L^2} \qquad (2)$$

Dónde y_c es la flecha.

Mediante microscopía electrónica de barrido (DSM-950, Zeiss, Alemania) se realizó el análisis microestructural de las superficies de fractura. Las muestras han sido sometidas a metalización, recubriendolas en vacío con una capa de oro. Las imágenes fueron producidas por electrones secundarios.

3. RESULTADOS

Las densidades obtenidas en los cuatro tipos de materiales estudiados son similares (del orden del 97 % de la densidad teórica.

En la Fig. 1 se observan las curvas de dilatación y contracción de los materiales sinterizados a la temperatura superior (1550 ºC) en función de la temperatura de calentamiento y enfriamiento respectivamente. Se incluye también la curva de un material de alúmina como referencia Durante los ensayos, la alúmina de referencia y el compuesto A10(A+T) presentan mayores valores de dilatación y contracción. Los materiales A30(A+T) y A40(A+T) presentan menos dilatación, y la histéresis de la curva muestra que la contracción durante el enfriamiento es más acusada que la expansión durante el calentamiento.

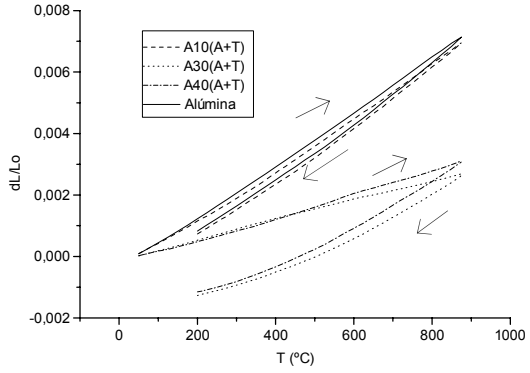


Fig. 1. Cuvas de dilatación y contracción en función de la temperatura para los materiales obtenidos a 1550 ºC. Se muestra la curva correspondiente a un material de alúmina como referencia

En la Tabla 1 se muestran los coeficientes de dilatación térmica medio entre 200 y 850 ºC, $\alpha_{200\text{-}850}$, en función de la composición del material, calculados a partir de las curvas de dilatación, según la ecuación (3).

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{(\frac{\Delta l}{l_0})_{T1} - (\frac{\Delta l}{l_0})_{T2}}{T_1 - T_2} \qquad (3)$$

Donde Δl es la diferencia de longitud con respecto a la longitud inicia, l_0, y T_1 y T_2 son las temperaturas entre las cuales se calcula el coeficiente de dilatación medio.

Tabla 1. Coeficientes de dilatación térmica medios entre 200 y 850 ºC

	Alumina	A10(A+T)	A30(A+T)	A40(A+T)
$\alpha \cdot 10^{-6}$ ºC^{-1}	8.8	8.6	3.8	3.2

Se pueden apreciar dos grupos: la alúmina y el compuesto con 10 % en volumen de titanato presentan un coeficiente de dilatación cercano a $9.0 \cdot 10^{-6}$ ºC^{-1} mientras que los materiales compuestos con 30 y 40 % en volumen de titanato de aluminio presentan un coeficiente de dilatación en torno a $3.5 \cdot 10^{-6}$ ºC^{-1}.

En la Fig. 2 se observan las curvas tensión - deformación obtenidas a partir de los valores experimentales de carga – desplazamiento. Se ha seleccionado para cada material una curva característica del comportamiento del mismo. Mientras que los materiales A10(A+T) presentan curvas lineales hasta el valor máximo de tensión, los materiales A30(A+T) y A40(A+T) presentan solamente una relación lineal para valores de tensión bajos (40 MPa)

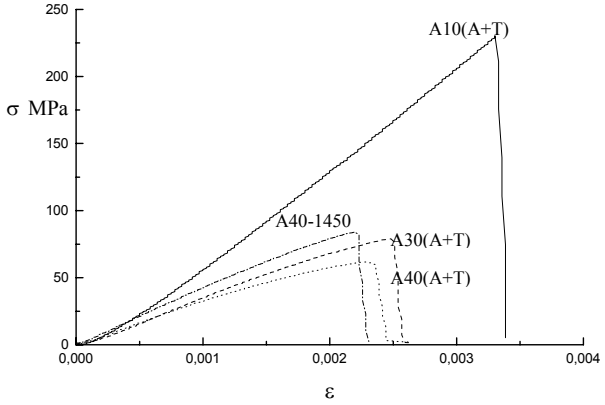


Fig. 2. Curvas tensión nominal – deformación nominal

En la Tabla 2 se muestran los valores del módulo de elasticidad dinámico calculado a partir de la frecuencia propia de vibración del material; del módulo de elaticidad estático y de la tensión nominal de rotura obtenidos a partir de las relaciones tensión - deformación.

Tabla 2. Módulo de elasticidad dinámico, módulo de elasticidad estático y tensión nominal de rotura

	A10(A+T)	A30(A+T)	A40(A+T)	A40-1450
E_{din}, GPa	333 ± 9	146 ± 6	107 ± 3	130 ± 2
Eest, GPa	69 ± 3	39 ± 5	33 ± 1	41 ± 2
σ_f, MPa	230 ± 1	76 ± 4	61 ± 1	83 ± 2

Se observa que al aumentar el contenido de titanato de aluminio el módulo de elasticidad y la tensión de rotura del material disminuyen. Para la composición del 40 % en volumen de titanato de aluminio se consigue mayor módulo de elasticidad y tensión de rotura cuando se sinteriza a la temperatura inferior (1450 ºC), obteniéndose valores similares a los del material con el 30 % en volumen de segunda fase. El módulo de elasticidad estático es un orden de magnitud menor que el dinámico.

En la Fig. 3 se muestra la relación de áreas de la curva tensión – deformación para una muestra característica, que se utiliza en el cálculo del índice de rigidez (χ). Se considera el área experimental o área total bajo la curva y el área si el comportamiento fuera elástico.

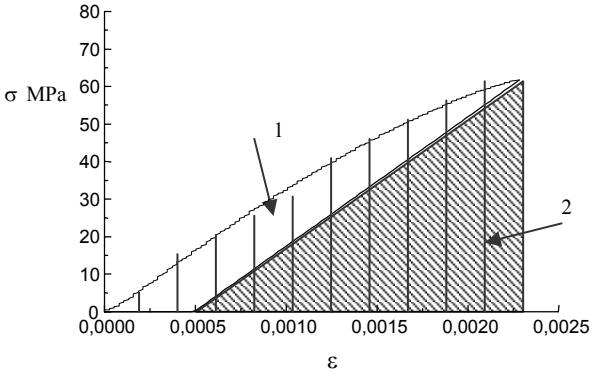


Fig. 3 Área experimental o área total bajo la curva (1) y área si hubiera comportamiento elástico (2). Muestra A40(A+T)

El valor de χ calculado para los diferentes materiales estudiados se resume en la Tabla 3

Tabla 3. Indice de rigidez

	A10(A+T)	A30(A+T)	A40(A+T)	A40-1450
χ	1.00 ± 0.01	0.76 ± 0.03	0.72 ± 0.03	0.83 ± 0.01

Se observa como el material A10(A+T) presenta un comportamiento totalmente lineal, mientras que para el resto de materiales existe un comportamiento menos rígido al aumentar el contenido de titanato de aluminio.

Respecto a las microestructuras de los materiales, en las Fig 4 y 5 se observan las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. En la Fig. 4 se muestran zonas de la superficie de fractura de las probetas A10(A+T), A30(A+T) y A40(A+T) , cercanas a la cara en tracción. Se distingue que la fractura es intergranular en todos los casos. Se observan los granos de alúmina formando la matriz de los materiales, mientras que el titanato de aluminio forma granos homogéneamente dispersos, de menor tamaño que los de alúmina. En la muestra A10(A+T) el tamaño de los granos de alúmina es mucho mayor que en el resto de materiales y no se observan microgrietas. En la muestra A30(A+T) se han encontrado microgrietas esporádicas del orden de 10 a 50 μm. Por último, en el material A40(A+T) existen microgrietas perpendiculares a la superficie de fractura con un tamaño de 200 a 300 μm.

En la Fig. 5 se muestra con más detalle la microestructura del material A30(A+T), observándose microgrietas que rodean los granos de titanato de aluminio o que atraviesan los granos de alúmina. El tamaño de estas microgrietas es del orden del tamaño de los granos.

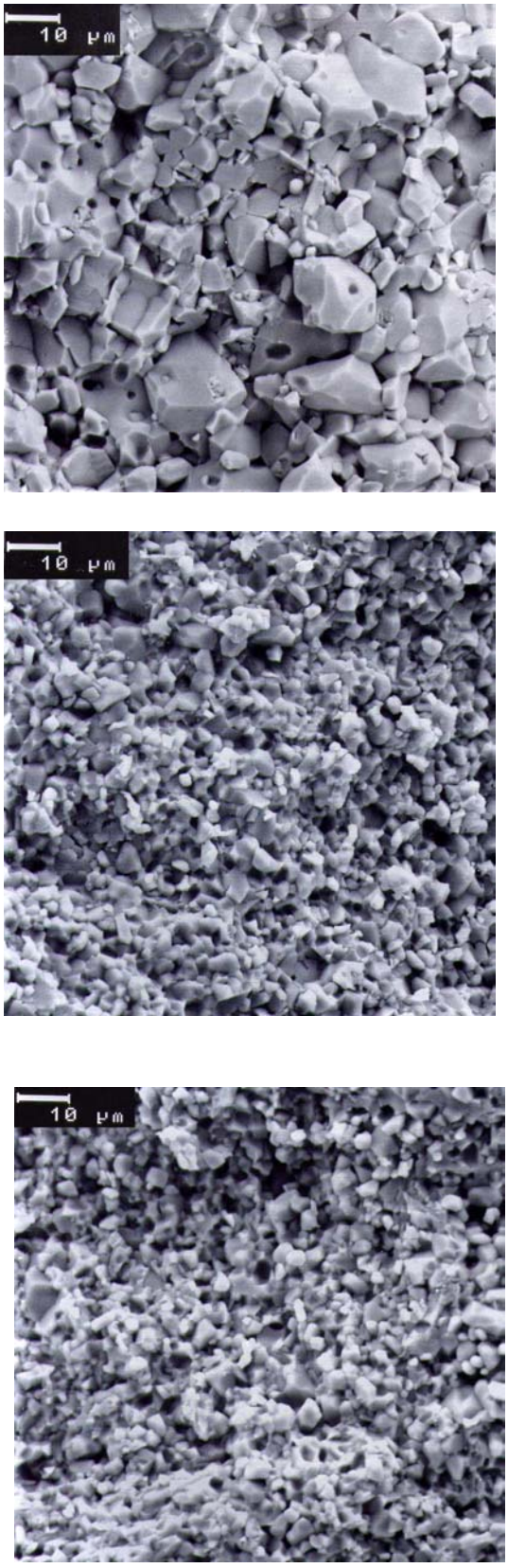


Fig. 4 Detalle de las superficies de fractura de los materiales A10(A+T), A30(A+T) y A40(A+T) situados de arriba abajo respectivamente. La cara en tracción se encuentra en la parte inferior de las imágenes

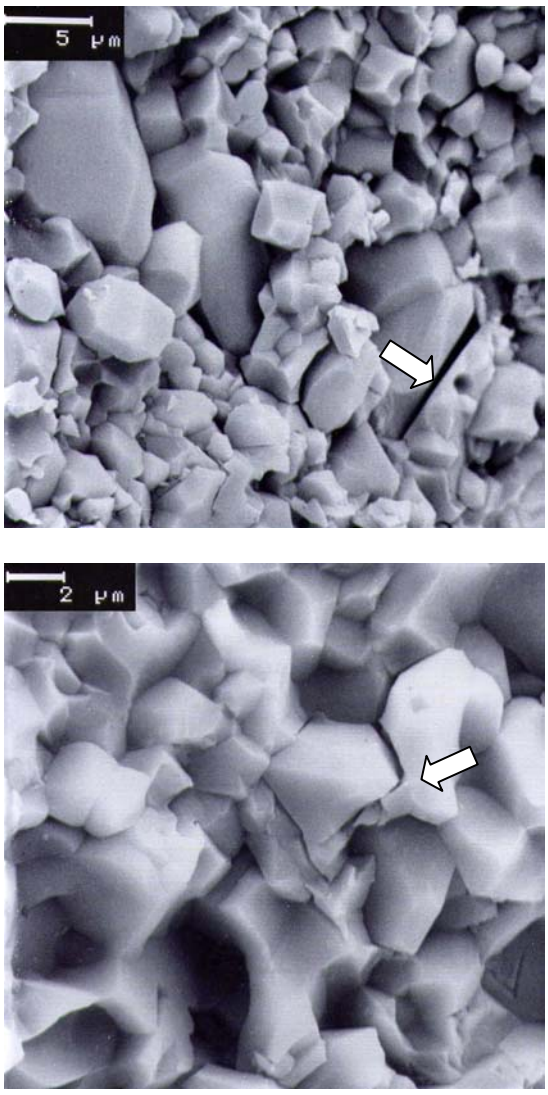


Fig. 5. Detalles de microgrietas en la muestra A30(A+T)

4. DISCUSIÓN

En los resultados obtenidos es claramente perceptible la existencia de dos grupos de materiales. En concreto, en las curvas de dilatación de la Fig. 1, el comportamiento del material A10(A+T) es semejante al de la alúmina monofásica, con curvas que no presentan histéresis y con un coeficiente de dilatación medio del mismo orden. Cuando se consideran los materiales A30(A+T) y A40(A+T) sinterizados a la mayor temperatura (1550 ºC), las curvas de dilatación muestran un comportamiento típico de materiales con microgrietas al presentar histéresis entre el calentamiento y el enfriamiento[10]. El bajo valor de coeficiente de dilatación medio que presentan se debe al hecho de que al calentar el material se produce el cierre de dichas grietas y por lo tanto el cambio dimensional de la pieza es menor. Durante el enfriamiento el cuerpo contrae hasta llegar a un mínimo de la curva donde se produce de nuevo la formación de microgrietas, pudiendo llegar a originarse la expansión del material.

A partir de los valores del módulo de elasticidad dinámico (Tabla 2) es posible llegar a la misma conclusión sobre la presencia de microgrietas en el material. Para confirmarlo, a partir del valor experimental obtenido, se calculó el módulo de elasticidad dinámico que presentaría el titanato de aluminio en estos materiales. Se ha demostrado [11] que el modelo de Reuss permite el ajuste de E en estos materiales. Ecuación (5)

$$E_{\exp} = \frac{1}{\frac{V_{TA}}{E_{TA}} + \frac{V_A}{E_A}} \qquad (5)$$

Dónde E_{exp} es el módulo de elasticidad dinámico determinado experimentalmente, V es la fracción volumétrica de cada fase, E el módulo de elasticidad dinámico teórico de cada compuesto y los subíndices TA y A hacen referencia al titanato de aluminio y la alúmina respectivamente. Como módulo de elasticidad dinámico teórico para la alúmina se ha considerado 400 GPa

Efectivamente, los valores de la Tabla 4, indican que el titanato de aluminio en el material A10(A+T) está libre de microgrietas, mientras que, por el contrario, el bajo módulo de los materiales A30(A+T) y A40(A+T) es sintomático de la presencia de microgrietas [7]

Tabla 4. Valores del módulo de elasticidad dinámico para el titanato de aluminio presente en las muestras calculados con el modelo de Reuss

	A10(A+T)	A30(A+T)	A40(A+T)	A40-1450
E_{TA}, GPa	206	67	57	72

Los valores del módulo de elasticidad estático reflejan el mismo comportamiento, aunque es significativo que se trata de valores un orden de magnitud menores (Tabla 2). En la determinación de E_{est} en ensayos de flexión se producen deformaciones grandes y prolongadas en el tiempo, por lo que el comportamiento del material está dominado por las singularidades en borde de grano y por las microgrietas. En concreto, en el material A10(A+T), durante la carga se pueden desarrollar microgrietas incipientes en el borde de grano, de acuerdo con el valor de tensión de rotura relativamente bajo (Tabla 2), pero que es superior al de las muestras con 30 y 40 %

en volumen de titanato de aluminio, con grietas ya presentes, previas al ensayo de flexión.

Todos estos resultados son confirmados según el comportamiento rígido o plástico mostrado por las curvas tensión – deformación. De esta forma, el índice de rigidez (Tabla 3) se convierte en un indicador de la presencia de microgrietas, como se pone de manifiesto en las fotografías de la superficie de fractura (Fig. 4 y 5). Efectivamente, en el material A30(A+T), con mayor índice de rigidez que el A40(A+T), las imágenes muestran la presencia de grietas como algo esporádico, predominando el microagrietamiento de tamaño similar al grano.

Es importanmte destacar que en los resultados anteriores, el material con 40 % vol. de titanato de aluminio obtenido por sinterización a la menor temperatura (1450 ºC) muestra un comportamiento similar al material A30(A+T) sinterizado a 1550 ºC. Esto pone de manifiesto la importancia de la microestructura a la hora de buscar las propiedades deseadas. En este caso, en las muestras sinterizadas a 1550 ºC se ha conseguido aumentar el tamaño de grano, favoreciendo el microagrietamiento.

5. CONCLUSIONES

Se han preparado materiales compuestos de alúmina – titanato de aluminio con composiciones de hasta un 40 % vol. de segunda fase y se ha variado la microestructura con dos tratamientos térmicos diferentes (1450 ºC y 1550 ºC para conseguir crecimiento de grano)

Los resultados obtenidos muestran dos tipos de comportamiento. El material con un 10 % vol. de titanato muestra un comportamiento rígido similar a la alúmina monofásica, mientras que los materiales con 30 y 40 % vol. de titanato de aluminio presentan un comportamiento dúctil que se relaciona con la presencia de microgrietas.

En todos los materiales la fractura es intergranular, poniendo de manifiesto el predominio de las singularidades en borde de grano en el comportamiento del material durante la fractura.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado con fondos de CICYT MAT 00-949, e I3P – BPD2001-1

REFERENCIAS

[1] N. P. Padture, S. J. Bennison, H. M. Chan, "Flaw-Tolerance and Crack-Resistance Properties of Alumina-Aluminium Titanate Composites with Tailored Microstructures", J. Am. Ceram. Soc., **76** (9) 2312-20 (1993)

[2] J. L. Runyan, S. J. Bennison, "Fabrication of Flaw-tolerant Aluminum-titanate-reinforced Alumina", J. Eur. Ceram. Soc., **7,** 93-99 (1991)

[3] B. R. Lawn, N. P. Padture, L. M. Braun, S. J. Bennison, "Model for Toughness Curves in Two-Phase Ceramics: I, Basic Fracture Mechanics" J. Am. Ceram. Soc., **76** (9) 2235-40 (1993)

[4] N. P. Padture, J. L. Runyan, S. J. Bennison, L. M. Braun, B. R. Lawn, "Model for Toughness Curves in Two-Phase Ceramics: II, Microstructural Variables" J. Am. Ceram. Soc., **76** (9) 2241-47 (1993)

[5] R. Uribe, C. Baudín, "Influence of a Dispersion of Aluminum Titanate Particles of Controlled Size on the Thermal Shock Resistance of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., en prensa.

[6] J. Bartolomé, J. Requena, J. S. Moya, M. Li, F. Guiu, "Cyclic fatigue crack growth resistance of Al_2O_3-Al_2TiO_5 composites", Acta mater., **44** (4), 1361-1370, (1996)

[7] H. A. J. Thomas, R. Stevens "Aluminium Titanate – A Literature Review. Part I: Microcracking Phenomena" Br. Ceram. Trans. J, **88**, 144-151 (1989)

[8] G. A. Gogotsi, Y. L. Groushevsky, K. K. Strelov "The Significance of Non-Elastic Deformation in the Fracture of Heterogeneous Ceramic Materials" Ceramurgia International, Vol. 4, n. 3, 1978

[9] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, "Engineering Materials. An Introduction to their Properties and Applications" Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford. 1980

[10] Y. Ohya, Y. Takahashi, Z. Nakagawa. "Thermal expansion of grain –boundary cracked aluminium titanate ceramics" J. Mat. Sci, **31**, 1361-1365 (1996)

[11] R. Uribe, "Desarrollo de materiales estructurales de alumina – titanato de aluminio con alta resistencia al choque térmico" Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2001.