

Discusión sobre la influencia de la porosidad en la resistencia mecánica de las baldosas cerámicas

F. SANDOVAL, A. IBAÑEZ

Instituto de Cerámica y Vidrio, Dept. de Cerámica, (C.S.I.C.), Arganda del Rey (Madrid)

Las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos porosos, tales como los pavimentos y los revestimientos, están muy influenciados por la porosidad así como por el tipo de poro. Sin embargo, la evolución cuantitativa de esta influencia ofrece incertidumbres, como consecuencia de cierta controversia en las técnicas de medida de esos parámetros y la de encontrar modelos realistas para analizar la forma compleja de los poros en materiales tan heterogéneos como son los soportes para pavimentos y revestimientos.

Palabras clave: Resistencia, fractura, porosidad, defecto, poro, microgrieta, tamaño de grano.

Discussion about the influence of the porosity on the mechanical resistance of ceramic floor tiles

The mechanical properties of the porous ceramic materials, such as floor and wall tile, are strongly influenced by the porosity and also by pore size and shape. However, the quantitative evaluation of this effect offers important uncertainties, as consequence of some controversy in the measurements of these parameters and, also to seeking realistic models, in order to analyze in a complex way the pores in materials so heterogeneous.

Key words: Resistance, fracture, porosity, defect, pore, microcrack, grain size.

1. INTRODUCCION

Teóricamente la resistencia a la fractura de un material cerámico, debería ser igual a la tensión necesaria para separar dos planos atómicos adyacentes, pero en la realidad, la resistencia a la fractura que presenta este tipo de materiales, suele ser mucho menor que la teórica. La diferencia entre los valores teóricos y los experimentales se debe a la inevitable presencia de defectos, que actúan como concentradores de tensiones. Así, mejor que la definición anterior, se debe considerar que la resistencia a la fractura de un material es la tensión necesaria para hacer que uno de los defectos se propague.

Pero además de la discrepancia que existe entre los valores teóricos y los experimentales de la resistencia a la fractura, es necesario tener en cuenta otros aspectos para el análisis de un material cerámico: la diferencia entre valores obtenidos en medidas realizadas sobre muestras que, en principio, son idénticas (dispersión en las medidas) y la dependencia de los valores obtenidos de la geometría de la pieza y el sistema de carga (1). Los materiales suelen romper como consecuencia de defectos existentes en la zona sometida a la máxima tensión. Cuanto mayor sea esta zona, el volumen de probeta sometido a la máxima tensión será más representativo del material en su conjunto. De esta forma, la probabilidad de encontrar uno de los defectos más grandes existentes en el material dentro de la zona sometida a la máxima tensión aumentará al aumentar el tamaño de esta última. Por consiguiente, los valores de resistencia mecánica (tensión máxima de fractura) de un material, dependen del método que se haya empleado para su determinación.

Los materiales contienen frecuentemente porosidad, bien por diseño o debido a las limitaciones del proceso. Las porosidades cubren un amplio rango, desde porosidad muy abierta a menos abierta o cerrada. En todos los casos, la porosidad y

su carácter están íntimamente relacionados con las características del material sólido circundante. A pesar de las numerosas observaciones sobre la porosidad y sus efectos sobre las propiedades y comportamiento de las piezas, no parece haber una definición básica que permita predeterminar el rango porosidad-características del material alcanzable, ni que número o tipos de parámetros de porosidad son necesarios para caracterizar el comportamiento de los cuerpos porosos (2).

El primer método básico para producir objetos porosos consiste en utilizar los poros inherentes entre las partículas empaquetadas en la pieza cruda y someterla a una sinterización incompleta. La cantidad y tipo de porosidad resultante estará fuertemente relacionado con el tamaño de las partículas y su grado de empaquetamiento, así como su grado de unión. Esta aproximación permite obtener sólidos porosos con poros de menor tamaño que el de las partículas. Variando el tipo de empaquetamiento, se puede conseguir una cierta variedad de sólidos porosos (3). El segundo método básico para obtener sólidos porosos se basa en introducir poros en un medio o matriz, por ejemplo mediante un espumante que provoque la formación de pequeñas burbujas o sustancias que se descompongan con emisión de gases durante el tratamiento térmico.

En el caso de los materiales cerámicos considerados en este trabajo, la porosidad surge de una combinación de los dos métodos. Por un lado, se producen desgasificaciones debidas principalmente a la deshidroxilación de los minerales de la arcilla (ya que el contenido en carbonatos es mínimo) y por otro, se produce una sinterización parcial con formación de fase vítrea entre los bordes de grano. Dada la rapidez del tratamiento térmico, la porosidad es bastante irregular, con un entramado poroso muy abierto, y solo en casos puntuales se genera porosidad intragranular, como consecuencia de que

algún poro intergranular quede atrapado por crecimiento de nuevas fases. El objetivo de este trabajo es conocer como afecta la porosidad a las propiedades físicas de la pieza cocida, es decir propiedades elásticas, mecánicas y térmicas más que al comportamiento de la estructura de poros en sí misma (por ejemplo su tortuosidad, permeabilidad, etc (4)). Un paso esencial en este proceso consiste en discutir modelos idealizados que permitan determinar los efectos de la porosidad en las propiedades.

2. RELACION ENTRE RESISTENCIA MECANICA Y POROSIDAD

Las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos porosos están muy influenciadas por la porosidad y el tipo de poro. Aunque la importancia del volumen de poro, distribución de tamaños y forma ha sido reconocida desde hace mucho tiempo, la evaluación cuantitativa de su influencia ofrece grandes incertidumbres, como consecuencia de cierta controversia en las técnicas de medida de esos parámetros y la dificultad de desarrollar modelos geométricos realistas para la forma compleja de los poros en materiales tan heterogéneos como los soportes de pavimento y revestimiento cerámicos

La literatura muestra exhaustivamente que la porosidad tiene un efecto sustancial en la mayoría de las propiedades mecánicas. Se ha observado una amplia similitud en la dependencia de la porosidad la resistencia mecánica a la flexión (σ_f), el módulo de Young (E) y la energía de fractura (γ). La relación existente entre una de las propiedades citadas y la fracción en volumen de porosidad P, puede representarse generalmente mediante la siguiente expresión

$$A = A_0 e^{-bP} \quad [1]$$

donde:

A = propiedad

A_0 = propiedad a porosidad nula

b = pendiente de la recta semilogarítmica de A frente a P. El valor de b es constante para un valor dado de porosidad y de A, y a menudo da valores muy similares sino idénticos para una serie de muestras en las que varía P. Muchos progresos acerca de esta dependencia de la porosidad en el caso de E y γ se han logrado, pero los cambios más notables se han presentado en el estudio de σ para cuerpos porosos, lo que ha llevado a nuevas aproximaciones hacia un modelo de resistencia mecánica a la flexión. Generalmente los poros se han considerado como puntos de concentración de tensiones que acentúan la fractura provocada por otras causas. En la actualidad, se acepta generalmente que los poros suelen constituir una parte integrante de las microgrietas que provocan la fractura en flexión baja carga(5) E y γ están interrelacionados, ya que, el tratamiento térmico tiende a incrementar el tamaño de grano y reduce la porosidad

Rice (6) presenta un modelo que considera las interrelaciones entre porosidad y tamaño de grano. Este modelo se basa en la concepción de los poros como una parte integrante de las microgrietas que causan la fractura. Según Rice, los efectos del tamaño de grano en la resistencia mecánica σ son separables de los efectos de la porosidad en los sistemas cerámicos de que se trata, debido a la posible relación microgrieta-tamaño de grano. Los efectos del tamaño y la forma del poro no afectan directamente a la resistencia mecánica cuando los poros son más pequeños que el tamaño de grano medio, pero sí cuando

son mayores, como suele ocurrir en las muestras en estudio.

La relación entre porosidad total (expresada generalmente como una fracción en volumen de los poros) y resistencia mecánica de estos materiales ha sido expresada por una cierta variedad de ecuaciones, obtenidas por métodos empíricos o semiempíricos. La ecuación más comunmente empleada es la propuesta por Ryshkevitch (7).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-bP} \quad [2]$$

donde:

σ = resistencia mecánica a porosidad P

σ_0 = resistencia mecánica del material a porosidad cero

b = constante

Esta ecuación permite describir el comportamiento de muchos sistemas cerámicos, incluyendo productos de pavimento y revestimiento cerámicos (8).

En el presente caso cuando se representó el logaritmo de la resistencia mecánica ($\lg \sigma$) frente a la porosidad real, se obtuvo una elevada dispersión; los valores obtenidos no se correlacionan bien con la ecuación [2]. La razón es probablemente, que la ecuación de Ryshkevitch es aplicable cuando la disposición de empaquetamiento y forma de los poros permanece inmodificada cuando cambia la fracción en volumen (9). Esta condición no se cumple en este caso, porque las piezas ensayadas contienen poros interconectados y las menos porosas contienen poros cerrados como en el caso de la composición $W_{0,2}$, obtenida en un trabajo anterior (10). Además la concentración de los defectos de mayor tamaño no permanece constante sino que varía con las adiciones de cuarzo.

La relación entre σ y la porosidad a través de la ecuación [2] es para una porosidad fija, y las estructuras de los poros cambian con la porosidad. Casi todos los modelos sufren la misma limitación, por lo cual, Rice trabaja actualmente en una combinación de modelos estructurada en torno a la ecuación exponencial. Algunos estudios preliminares sobre combinación de modelos para mezclas de tipos básicos de porosidad parecen concordar muy bien con los datos de propiedades mecánicas de sólidos porosos reales (11).

Luping (12) ha presentado un nuevo modelo en el que un material poroso se considera que está hecho de muchos cuerpos porosos que contienen poros de tamaño variable conectados en paralelo. Un material poroso es considerado como un material híbrido hecho de dos fases: matriz y poros. El módulo elástico de este composite (E_c) basado en la teoría de los materiales híbridos, es directamente proporcional a la fracción de área efectiva, o el área de la matriz (A_m):

$$E_c = E_0 A_m \quad [3]$$

Para poros esféricos o cúbicos la relación de A_m con la porosidad es:

$$A_m = 1 - k_1 P^{2/3} \quad [4]$$

Para el modelo de poros esféricos $k_1 = 1,21$ y para el modelo de poros cúbicos $k_1 = 1$. Para modelos más realistas, la correlación entre A_m y P es más complicada y el cálculo de las relaciones cuantitativas entre resistencia mecánica y porosidad requiere un programa de cálculo por ordenador. Martin y Haynes (13) han establecido un modelo descriptivo para materiales porosos como el hormigón. El modelo consiste en poros distribuidos al azar, de formas irregulares y varios tamaños, llenos de fluido, en un material sólido. Para este modelo poro-

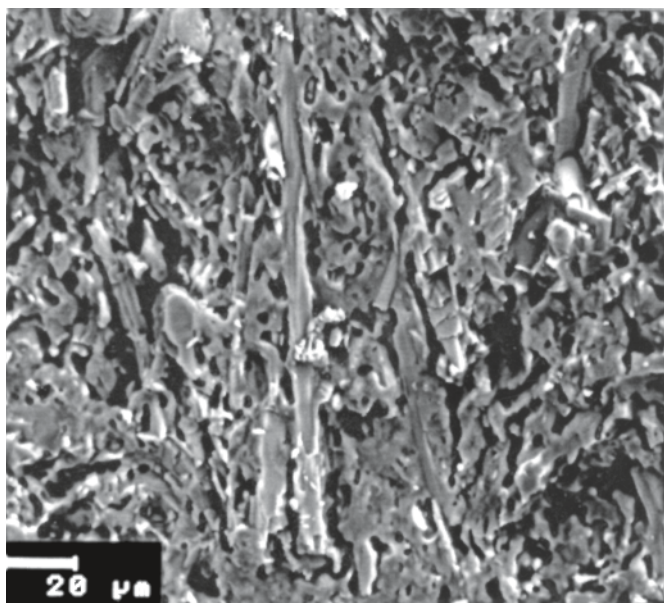


Fig. 1: Micrografía de la muestra Wo_2 tratada a $1050^\circ C$.

so el módulo de elasticidad del material híbrido (E_c) es:

$$E_c = E_0 (1 - k_2 P^{2/3}) \quad [5]$$

Esta expresión es idéntica a la obtenida a partir de las ecuaciones [3] y [4]. Este resultado similar para modelos teóricos y empíricos nos ha llevado a ensayar los resultados experimentales del trabajo en este modelo.

El modelo de Martin-Haynes ha demostrado ser útil en materiales porosos con poros intercomunicados, como los huesos o el hormigón. Si recordamos la microestructura de nuestros materiales, parece ser el modelo más realista. En la Fig. 1 se presenta una micrografía de la muestra Wo_2 tratada a $1050^\circ C$. Se aprecia una alta porosidad y un amplio rango de formas y tamaños de poros, y se adapta claramente a los requisitos del modelo de Martin-Haynes. A pesar de tratarse de la composición menos porosa, los poros están comunicados y prácticamente no existe porosidad cerrada.

Se ha considerado la posibilidad de sustituir E_c y E_0 en la ecuación [5] por σ y σ_0 como Duckworth sugirió para el estudio del efecto de la resistencia mecánica sobre los materiales policristalinos (14). De acuerdo con esto se ensayó la siguiente ecuación

$$\sigma = \sigma_0 (1 - k P^{2/3}) \quad [6]$$

donde:

σ = módulo de rotura de la pieza cocida a la porosidad P

σ_0 = módulo de rotura a porosidad cero

k = Constante dependiente de las propiedades medias del espacio vacío (porosidad) en el modelo (15).

Cuando los datos experimentales se ensayan con la ecuación [6] se obtiene una alta correlación como se aprecia en la Fig. 2. Además cuando los valores de k , calculados a partir de las pendientes y las ordenadas en el origen de la recta de la Fig 2, se representan frente al porcentaje de cuarzo añadido, se obtiene una línea recta, que muestra el papel básico del cuarzo como un componente inerte que modifica la porosidad (Fig. 3).

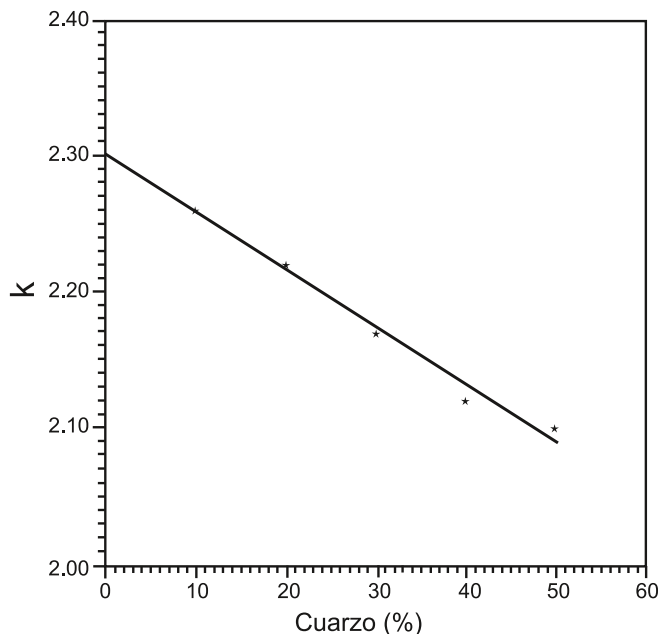


Fig. 2: Confirmación del modelo de Martin-Haynes.

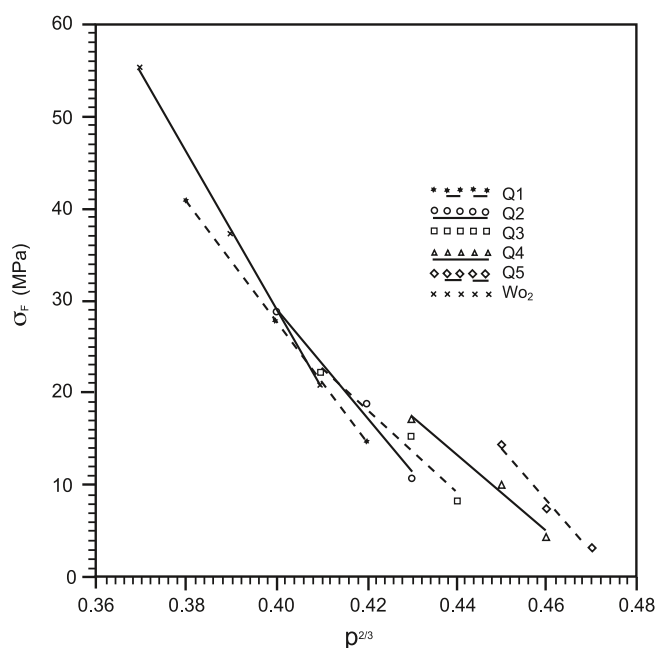


Fig. 3: Representación de la constante k frente al porcentaje de cuarzo añadido.

CONCLUSIONES

1. La diferencia entre la resistencia a la fractura teórica y experimental de un material cerámico de pavimento o revestimiento se debe a la presencia de defectos en el material.
2. En la discrepancia entre los valores teóricos y experimentales se debe tener en cuenta: la dispersión de las medidas y la dependencia de los valores obtenidos de la geometría de las piezas y el sistema de carga.
3. En el caso de los materiales cerámicos aquí considerados, la porosidad surge como combinación de la deshidroxilación de los minerales de la arcilla y de la sinterización parcial de la masa con formación de fase vítrea entre los bordes de grano.

4. La porosidad ejerce un efecto sustancial en la mayoría de las propiedades mecánicas, y concretamente en la resistencia mecánica a la flexión, en el módulo de Young y en la energía de fractura.
5. Generalmente los poros se han considerado como puntos de concentración de tensiones que facilitan la fractura del material, provocada por otras causas.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Baudín. "Aplicación del concepto de sinterización reactiva a la obtención de materiales cerámicos multifásicos". Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 157 (1987).
2. R.W. Rice. "Evaluating porosity parameters for porosity-property relations". *Ame. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, [3], 507 (1960).
3. A.S. Rao, A.C.D. Chaklader. "Plastic flow during hot-pressing". *J. Ame. Ceram. Soc.*, **55**, [12], 596-601, (1972).
4. V. Beltrán. "Succión de líquidos en baldosas cerámicas porosas. Relación entre las características microestructurales de la pieza y el fenómeno de succión". Tesis Doctoral, universidad de Valencia, 181 (1988)
5. R.W. Rice. "Pores as fracture origins in ceramics". *J. Mat. Sci.*, **19**, 895-914 (1984)
6. R.W. Rice. "Relation of tensile strength-porosity effects in ceramics to porosity dependence of Young's modulus and fracture energy, porosity character and grain size". *Mater. Sci. Eng.*, **A112**, 215-224 (1989)
7. E. Ryshkevitch. "Compression strength of porous sintered alumina and zirconia". *J. Ame. Ceram. Soc.*, **36**, [2], 65-66 (1953)
8. J.L. Amorós, A. Gozalbo, E. Montiel, M.J. Orts. "Propiedades de piezas de pavimento cerámico gresificado. Influencia de algunas variables de proceso". *Actas XXXI Congreso Nacional de Cerámica y Vidrio*, 97-98, Palma de Mallorca 23-26 de Junio (1991).
9. M.S. Oal, E.M.H. Sallam, F.P. Messer. "Fracture-initiating flaws in whitewares containing quartz". *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **82**, 31-36 (1983).
10. F. Sandoval, A. Ibañez. "Fast-firing wollastonite-based wall tile bodies. *Ame. Ceram. Soc. Bull.*, **78**, [3], 72-75 (1999).
11. R.W. Rice. "Evaluation and extension of mechanical porosity models based on minimum solid area". *Ame. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, [3], 505 (1960).
12. T. Luping. "A study of the quantitative relationship between strength and pore-size distribution of porous materials". *Cem. and Conc. Res.*, **16**, 87-96 (1986).
13. R.B. Martin, R.R. Haynes. "Theoretical analysis of the effects of air voids in concrete". *J. Ame. Conc. Inst.*, **68**, [1], 36-41 (1971).
14. W. Duckworth. "Discussion of Ryshkevitch paper". *J. Ame. Ceram. Soc.*, **36**, [2], 66 (1953).
15. R.B. Martins, R.R. Haynes. "Confirmation of theoretical relation between stiffness and porosity in ceramics". *J. Ame. Ceram. Soc.*, **60**, [8], 410-411 (1977).

Recibido: 6-1-98
Aceptado: 27-1-99