

CRESCITA SUB-CRITICA DEI DIFETTI NEI MATERIALI CERAMICI IN RELAZIONE ALLE LORO APPLICAZIONI STRUTTURALI

Vincenzo M. Sglavo e Roberto Dal Maschio
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Università di Trento,
Via Mesiano 77, 38050 Trento

SOMMARIO

Viene presentato, in questo lavoro, il fenomeno della crescita sub-critica dei difetti che caratterizza la maggior parte dei materiali ceramici sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura. Sulla base di tipiche relazioni di meccanica della frattura lineare elastica e delle leggi che regolano tale comportamento a fatica, sono proposte le relazioni che permettono la previsione dell'affidabilità dei materiali caratterizzati da fenomeni di crescita sub-critica dei difetti. Il *proof test* viene presentato come una tecnica che permette di aumentare l'affidabilità di un componente ceramico. Viene inoltre utilizzata un'analisi probabilistica che consente di tener conto nelle previsioni progettuali della tipica ampia distribuzione della resistenza dei materiali ceramici. Infine, viene discussa l'importanza dell'esistenza di un limite di fatica e viene proposta una metodologia che ne permette la determinazione.

INTRODUZIONE

I materiali ceramici hanno suscitato un notevole interesse negli ultimi anni a causa delle loro peculiari proprietà che li rendono attraenti in particolari applicazioni quando, in particolare modo, sono coinvolte elevate temperature, come nel caso degli scambiatori di calore o dei motori a combustione interna. I materiali ceramici sono infatti generalmente più resistenti alle alte temperature delle leghe metalliche e il loro impiego può portare a un consistente aumento del rendimento di molti processi industriali e a un aumento della vita utile dell'impianto. Le possibili applicazioni dei ceramici fanno riferimento alla loro resistenza alla corrosione e agli shock termici cui vanno aggiunte delle buone proprietà meccaniche anche a temperature dell'ordine dei 1200-1300°C. Tuttavia, quando si pensa ad applicazioni strutturali, devono essere tenute presenti altre caratteristiche, non proprio positive, tipiche dei materiali ceramici.

Una prima difficoltà nella quale il progettista si imbatte è rappresentata dal fatto che i ceramici sono "fragili" [1]. Tale fragilità fa sì che la frattura avviene per propagazione catastrofica di un difetto preesistente non appena lo sforzo di trazione

raggiunge un valore di soglia. Poiché i difetti sono di dimensione, forma e distribuzione assai variabile, la resistenza a frattura assume valori molto dispersi.

In secondo luogo, molti materiali ceramici presentano il fenomeno conosciuto come crescita sub-critica dei difetti [2,3]. Ciò che di solito si osserva è che un componente ceramico sottoposto alle condizioni ambientali e di carico corrispondenti a una certa applicazione, pur superando i test iniziali, può cedere in esercizio, anche se il carico applicato risulta invariato o addirittura inferiore. Di conseguenza la determinazione dell'affidabilità di un elemento ceramico sulla base di tipiche prove meccaniche di breve durata, può risultare inaccurata per un componente in esercizio.

Un ulteriore fenomeno mostrato dai materiali ceramici a elevata temperatura è quello dello scorrimento viscoso o *creep*, analogamente a quanto accade nei metalli [4]. La manifestazione di tali deformazioni plastiche può causare l'arrotondamento dell'apice delle fessure e, quindi, allungare la vita utile del componente. Tuttavia, il manifestarsi dello scorrimento viscoso è causa di problemi di tipo dimensionale, molto gravi quando vanno rispettate delle tolleranze ristrette. Quindi si preferisce utilizzare i materiali ceramici a temperature alle quali non si manifesta il *creep* e alle quali tali materiali presentano un comportamento lineare-elastico. In queste condizioni la resistenza e la durata di un componente è limitata solo dal manifestarsi del fenomeno della crescita sub-critica dei difetti, la cui valutazione risulta perciò indispensabile.

In questo lavoro, vengono presentati alcuni degli aspetti fondamentali del fenomeno della crescita sub-critica dei difetti nei materiali ceramici con particolare riferimento agli aspetti progettuali.

COMPORTAMENTO A FATICA NEI MATERIALI CERAMICI

Si è già accennato al fenomeno della crescita sub-critica dei difetti nei materiali ceramici. Quando questi materiali sono caricati lentamente oppure sono sottoposti a carichi statici per lunghi periodi risultano relativamente poco resistenti; d'altra parte, quando vengono caricati velocemente, appaiono più resistenti. A causa di questa dipendenza della resistenza dal tempo e della sua dispersione, i componenti ceramici venivano, nel passato, spesso progettati per sopportare un carico massimo di trazione inferiore al 10 - 20% della resistenza media [5]. Negli ultimi vent'anni sono stati condotti degli studi fondamentali con lo scopo di identificare i meccanismi chimico-fisici che controllano il fenomeno della fatica. Questi hanno permesso di proporre degli strumenti matematici utilizzabili nella previsione dei fenomeni di frattura e, quindi, nella progettazione dei componenti ceramici.

Il fenomeno della crescita sub-critica dei difetti è stato osservato in diversi materiali ceramici e vetrosi, ma anche in alcune leghe metalliche e in certe plastiche [4]. Tale comportamento a fatica è caratterizzato da una crescita sub-critica di difetti preesistenti, soggetti cioè a un fattore di intensificazione degli sforzi inferiore a quello critico, fino a dimensioni che determinano la rottura catastrofica del componente. Per un certo materiale in una data condizione ambientale (specie chimiche presenti, temperatura), la crescita sub-critica è, in genere, descritta dalla velocità di avanzamento

del difetto, v , e dal fattore di intensificazione degli sforzi ad esso applicato, K . L'andamento tipico di una curva $K - v$ è rappresentato schematicamente in Fig. 1 [4,6]. Possono essere individuate tre regioni fondamentali. Nella Regione I la velocità di avanzamento del difetto aumenta con K secondo una legge del tipo $v \propto \exp(\alpha K)$, dove α è una costante che dipende dal materiale e dalla condizione ambientale. Nella Regione II, v è sostanzialmente costante mentre nella Regione III essa aumenta molto rapidamente. In alcuni casi è stato mostrato che la curva $K - v$ comincia a un valore non nullo del fattore di intensificazione degli sforzi; si usa parlare in tali casi di limite di fatica, K_{th} [3,6]. In numerosi casi sperimentali le Regioni II e III non sono state identificate e le previsioni di frattura sono state basate solo sull'andamento della curva $K - v$ nella Regione I. D'altra parte, risulta chiaro dalla Fig. 1 che il fenomeno di frattura nella sua globalità è regolato sostanzialmente da quanto avviene nella Regione I.

Dal punto di vista chimico-fisico, numerosi meccanismi all'apice dei difetti sono stati correlati con la fatica nei ceramici. Un fenomeno di corrosione sotto sforzo è in genere responsabile della crescita sub-critica dei difetti a temperatura ambiente [4,7,8]. Un esempio studiato estensivamente è quello del vetro in ambiente umido; in questo caso le molecole di acqua reagiscono con i legami "stirati" Si-O-Si all'apice del difetto promuovendo l'avanzamento di quest'ultimo. A elevata temperatura si incontrano altri meccanismi quali la diffusione, lo scorrimento viscoso o lo slittamento dei bordi grano [8]. Risulta importante mettere in luce che, in genere, il comportamento a fatica a temperatura ambiente è associato alla presenza di particolari specie chimiche e, di conseguenza, può essere limitato mediante l'eliminazione dell'agente aggressivo. D'altra parte, ad alta temperatura, poiché i meccanismi sono sostanzialmente fisici, la crescita sub-critica è difficilmente eliminabile a meno di non agire direttamente sulla stessa temperatura.

PREVISIONE DEL COMPORTAMENTO A FATICA

Al fine di determinare teoricamente il comportamento a fatica di un componente si può partire da una relazione $K - v$ di tipo esponenziale come quella definita nel paragrafo precedente. In questo modo però vengono ottenute delle relazioni molto complesse dal punto di vista matematico. Più spesso viene utilizzata una relazione del tipo:

$$v = v_0 (K / K_c)^n \quad (1)$$

dove v_0 e n sono due parametri dipendenti dal materiale e dall'ambiente, mentre K_c rappresenta il fattore critico di intensificazione degli sforzi. Nel caso dei ceramici, n è un numero che varia da 8-9 (come nel caso del Si_3N_4 a 1400°C) a 30-40 (come nel caso del vetro di silice a temperatura ambiente in aria umida) [6].

La definizione della funzione $v = v(K)$ permette di calcolare il tempo di vita, T_f , di un componente soggetto a un carico costante. Questo è dato da [5]:

$$T_f = B S_0^{n-2} \sigma_a^{-n} \quad (2)$$

dove S_0 rappresenta la resistenza misurata in assenza di fenomeni di fatica (ambiente inerte), σ_a è lo sforzo costante applicato, mentre $B = 2 K_c^2 / [v_0 \psi^2 (n-2)]$ (ψ è il fattore di forma del difetto). Il comportamento di rottura "ritardata" descritto dall'Eq. (2) viene comunemente definito fatica statica.

Analogamente, è possibile calcolare la resistenza, S , di un componente caricato con una velocità di applicazione del carico costante, $\dot{\sigma}$, [5]:

$$S = [B(n+1)S_0^{n-2}\dot{\sigma}]^{1/n+1} \quad (3)$$

In questo caso, la resistenza diminuisce al diminuire di $\dot{\sigma}$. Questo secondo comportamento viene definito solitamente come fatica dinamica.

Le Equazioni (2) e (3) consentono la determinazione dei parametri n e B dai risultati di prove di fatica statica o dinamica, in alternativa a prove nelle quali si misura direttamente la velocità di avanzamento delle fessure [2]. In genere preferite le prove di fatica dinamica a causa della maggior rapidità di esecuzione. Un esempio è dato in Fig. 2 dove vengono mostrati i risultati di prove di fatica dinamica su fibre di zaffiro monocristalline a 1400°C [9]. Tali risultati sono espressi in termini di $\ln S$ e $\ln \dot{\sigma}$; in base all'Eq. (3), la loro interpolazione lineare permette la determinazione di n , dal coefficiente angolare della retta interpolante, e di B , dall'intercetta.

Le Equazioni (2) e (3) sono state utilizzate per studiare il comportamento di ceramici soggetti a carichi ciclici. In alcuni casi è stato messo in luce che la fatica ciclica può essere considerata come una semplice estensione della fatica statica e dinamica [5]. In molti casi però, il comportamento dei ceramici soggetti a carichi ciclici non è stato ancora ben analizzato [8].

Un ulteriore risultato che può essere calcolato a partire dall'Eq. (1) riguarda l'indebolimento di un componente soggetto a una prova di fatica interrotta. Se un sforzo costante viene applicato a un ceramico per un tempo t_1 in presenza di un ambiente aggressivo, la resistenza finale, S_1 , misurata in condizioni inerti, risulta essere [3]:

$$S_1 = (S_0^{n-2} - \sigma_a^n t_1 / B)^{1/n-2} \quad (4)$$

STATISTICA DELLA FRATTURA

L'Equazione (2) viene spesso utilizzata nella progettazione per definire lo sforzo che può essere applicato a un componente, una volta definito un certo tempo di vita. Tuttavia, il minimo tempo di vita calcolato in questa maniera risulta essere molte volte sostanzialmente differente rispetto a quello reale, a causa della distribuzione delle resistenze tipica dei materiali fragili. Tale distribuzione viene in genere descritta attraverso una funzione di Weibull del tipo [3]:

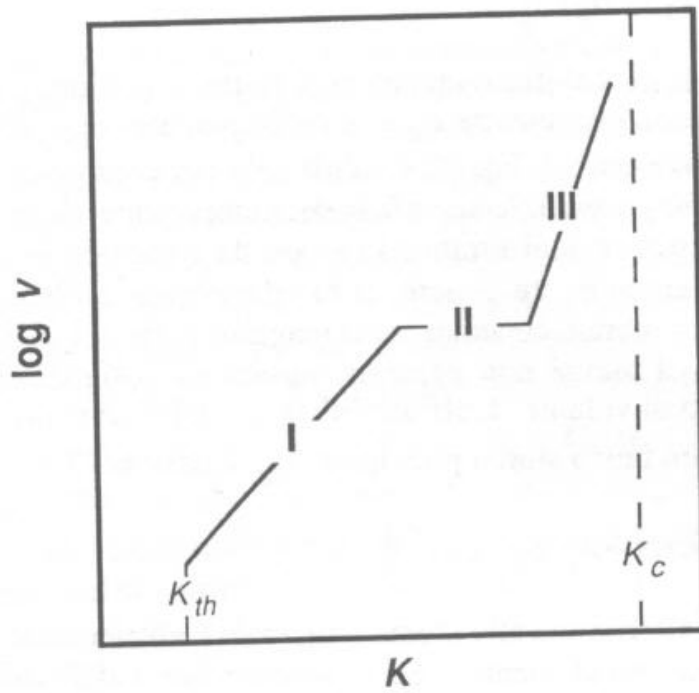


Figura 1. Tipico diagramma $K - v$ per un materiale ceramico.

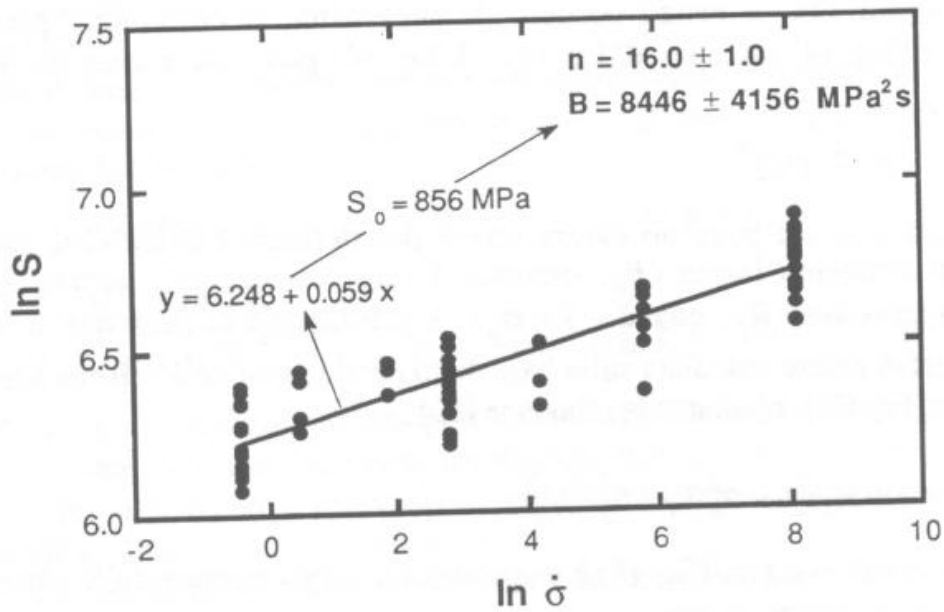


Figura 2. Diagramma dei risultati di prove di fatica dinamica su fibre di zaffiro monocristalline a 1400°C . Sono mostrati i valori calcolati di n e B .

$$F = 1 - \exp\left[-k(S / \sigma_0)^m\right] \quad (4)$$

dove F rappresenta la probabilità cumulativa di frattura, k è una costante che dipende dalla geometria del campione, mentre σ_0 e m rappresentano rispettivamente il fattore di scala e il modulo di Weibull. L'Eq. (4) è valida solo per componenti con una geometria semplice. Nei casi più generali, la superficie del componente viene divisa in un numero finito di elementi di dimensioni limitate in modo da rispettare la condizione di sforzo costante su tutto l'elemento. In genere, si fa riferimento a elementi di superficie in quanto la frattura nei materiali ceramici, nella maggior parte dei casi, si scatena da difetti superficiali; tuttavia, l'analisi non presenta variazioni sostanziali nel caso si faccia riferimento a elementi di volume. L'affidabilità (probabilità di sopravvivenza), R_{ij} , di un elemento soggetto a un unico sforzo principale, σ_{ij} , è data da [9]:

$$R_{ij} = 1 - F_{ij} = \exp\left[-A_j(\sigma_{ij} / \sigma_0)^m\right] \quad (5)$$

dove i pedici i e j si riferiscono allo sforzo principale e all'elemento considerato, mentre A_j rappresenta l'area dell'elemento. Se si assume che l'affidabilità lungo ciascuna direzione dello sforzo principale è indipendente dalle altre, l'affidabilità totale è [10]:

$$R_t = \prod_{i=1,3} \prod_{j=1,E} R_{ij} \quad (6)$$

dove E è il numero totale di elementi.

Per semplicità, e senza perdere di generalità, è comunque preferibile far riferimento all'Eq. (4) anziché all'Eq. (5). L'Eq. (4) può essere riscritta in termini di affidabilità:

$$\ln R = -K(S / \sigma_0)^m \quad (7)$$

e delle relazioni simili possono essere scritte per definire l'affidabilità associata alla resistenza in ambiente inerte (R_0 , quando $S = S_0$) oppure allo sforzo applicato in condizioni aggressive (R_f , quando $S = \sigma_a$). L'affidabilità in presenza di fenomeni di fatica può perciò essere calcolata sulla base della definizione dello sforzo applicato e del tempo di vita (Eq. (2)), mediante la relazione [10]:

$$\ln R_f = (\ln R_0) \left(1 + \sigma_a^2 T_f / B\right)^{m/n-2} \quad (8)$$

Se l'affidabilità calcolata dall'Eq. (8) è troppo bassa, si può operare sullo sforzo applicato di progetto e/o sul tempo di vita.

"PROOF TEST"

In alcune situazioni, una riduzione dello sforzo applicato o del tempo di vita può non essere economicamente o tecnologicamente conveniente. In tali casi, l'affidabilità può essere incrementata mediante una tecnica definita *proof test* [5,6,10]. Nell'esecuzione di un tipico *proof test*, il componente viene soggetto a uno sforzo "di prova", σ_p , per un tempo t_p e quindi scaricato. Per assicurare una migliore riuscita della prova, il *proof test* viene condotto in ambiente inerte, utilizzando elevate velocità di carico e scarico, cercando di duplicare nel componente lo stato di sforzo cui sarà soggetto in esercizio. Se il componente sopravvive al *proof test*, si può assumere che il fattore di intensificazione degli sforzi, K_p , all'apice del difetto più critico è inferiore a K_c . Perciò, $K_i / \sigma_a = K_p / \sigma_p < K_c / \sigma_p$ dove $K_i = K_c(\sigma_a / S_0)$ è il fattore di intensificazione degli sforzi iniziale. Sostituendo $K_i < \sigma_a K_c / \sigma_p$ nell'Eq. (2), è possibile ottenere una relazione che definisce il tempo di vita minimo del componente in funzione dello sforzo di progetto e dello sforzo di *proof test* [5,6]:

$$T_{f \min} = B(\sigma_p / \sigma_a)^{n-2} / \sigma_a^2 \quad (9)$$

Questo tempo di vita minimo può essere rappresentato graficamente come in Fig. 3(a), dove si fa riferimento al comportamento del vetro sodico-calcico in acqua [6]. Diagrammi come quello di Fig. 3(a) permettono di definire il valore di σ_p necessario a garantire un tempo di vita prestabilito a un certo carico di esercizio. Inoltre, tali diagrammi risultano utili nella selezione del materiale più opportuno per una certa applicazione [11].

Anche il tempo di vita determinato precedentemente (in assenza di *proof test*) può essere rappresentato su un diagramma di *proof test*. A partire dall'Eq. (8) è possibile scrivere la relazione:

$$\ln T_f = (n-2)/m \ln \ln(1/R) - n \ln \sigma_a + (n-2) \ln S_0 + \ln B \quad (10)$$

la quale, per $R > 0.9$, si riduce a:

$$\ln T_f = (n-2)/m \ln(1-R) - n \ln \sigma_a + (n-2) \ln S_0 + \ln B \quad (11)$$

Al variare di $R = 1 - F$, il tempo di vita può essere rappresentato da una serie di rette di pendenza $-n$ come mostrato dalle rette tratteggiate in Fig. 3(b). Risulta chiaro da tale diagramma l'intervallo di carico applicato all'interno del quale il *proof test* risulta un utile prerequisito all'applicazione del componente.

Anche il tempo di vita dopo *proof test* può essere definito analiticamente. Il tempo di vita superiore al minimo, $T_f^* / T_{f \min}$, può essere calcolato a partire dall'Eq. (2) ed è dato da [6]:

$$T_f^* / T_{f \min} = (S_0' / \sigma_p)^{n-2} \quad (12)$$

dove S'_0 è la resistenza del componente in ambiente inerte dopo *proof test*. Possono perciò essere ottenuti valori di T_f^* superiori a $T_{f\min}$ quando $S'_0 > 1.5\sigma_p$. Si tratta ora di definire la resistenza dopo *proof test*. Questa può essere calcolata dalla distribuzione iniziale delle resistenze, tenendo conto che il *proof test* elimina tutti i componenti con resistenza inferiore a σ_p . La probabilità di frattura, F_a , della distribuzione "attenuata", ottenuta dopo *proof test*, viene calcolata come [6]:

$$F_a = (F - F_p) / (1 - F_p) \quad (13)$$

dove F rappresenta di nuovo la probabilità di frattura iniziale mentre F_p è la probabilità di frattura allo sforzo σ_p . Un esempio di distribuzione delle resistenze prima e dopo il *proof test* è rappresentata in Fig. 4 [6]. Sulla base dell'Eq. (13), la quantità $T_f^* / T_{f\min}$ dipende essenzialmente dal rapporto tra in numero di componenti che possono rompersi in esercizio, F , e il numero di quelli che si rompono durante il *proof test*, F_p . La sostituzione di F dall'Eq. (13) nell' Eq. (7) permette di scrivere [6]:

$$\ln[\ln(1 - F_a) + \ln(1 - F_p)] / [\ln(1 - F_p)] = m \ln(S'_0 / \sigma_p) \quad (14)$$

Sulla base dell'Eq. (12), per valori piccoli di F_p e F_a (< 0.1), si ottiene:

$$\ln[T_f^* / T_{f\min}] = (n - 2) / m \ln(1 + F_a / F_p) \quad (15)$$

Perciò, il tempo di vita è significativamente superiore al minimo definito dal *proof test* per $F_a > F_p$ e quando il rapporto $(n - 2) / m$ è un numero relativamente grande. Osservando anche la rappresentazione in Fig. 3(b), quando $F_a \gg F_p$, il tempo di vita coincide con T_f mentre, quando $F_a \ll F_p$ esso tende a $T_{f\min}$ [6].

LIMITE DI FATICA

L'analisi presentata finora è basata sull'assunzione che l'Eq. (1) è valida per qualsiasi valore del fattore di intensificazione degli sforzi. Alcuni studi sulla crescita sub-critica dei difetti nei vetri e nei ceramici hanno messo in mostra che la propagazione delle fessure può tendere a zero per alcuni valori del fattore di intensificazione degli sforzi, K_{th} , definito fattore di soglia o limite di fatica [3]. Da un punto di vista ingegneristico, l'esistenza di un limite di fatica è estremamente desiderabile in quanto essa permette la definizione di un valore del carico applicato al di sotto del quale non si manifesta nessun tipo di frattura "ritardata". Nonostante l'importanza della soglia di fatica, non sono state presentate nel passato delle opportune metodologie che permettano la sua determinazione. Solo ultimamente Sglavo e Green hanno proposto un a prova, definita prova di fatica interrotta, utile a una corretta determinazione di K_{th} [3]. Nell'applicazione di tale test, i campioni vengono prima caricati per un tempo t a un carico σ e quindi si misura la loro resistenza. Sono state proposte due procedure per

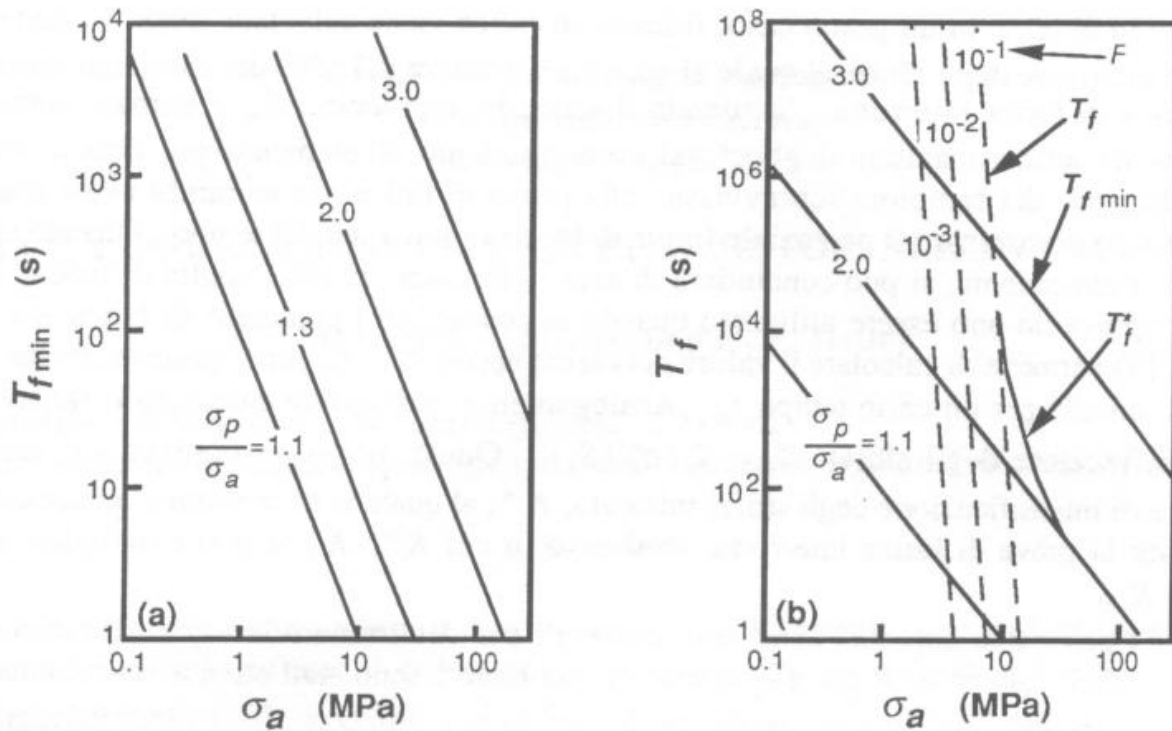


Figura 3. Diagrammi di proof test per il vetro sodico-calcico in acqua a temperatura ambiente. (a) Sono diagrammate le rette definite dall'Eq. (9). (b) Sono rappresentate anche le rette (tratteggiate) che definiscono il tempo di vita in assenza di proof test e una delle curve che rappresenta il tempo di vita a seguito del proof test, T_f^* (Eq. (15)).

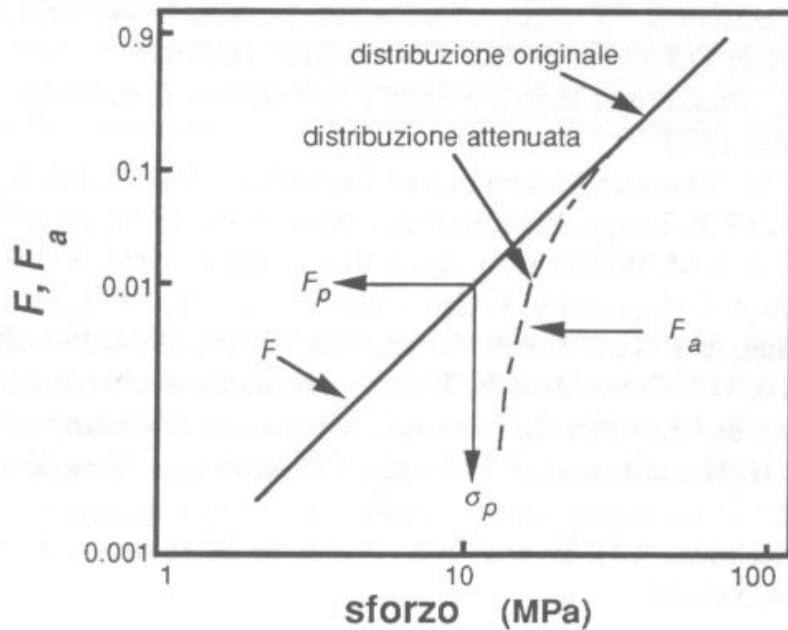


Figura 4. Rappresentazione schematica della distribuzione della resistenza prima e in seguito al proof test.

il calcolo di K_{th} . In un primo caso, il limite di fatica viene calcolato come il fattore di intensificazione degli sforzi al quale si osserva la frattura del 50% dei campioni durante la prova di fatica interrotta. Seguendo il secondo approccio, K_{th} è stimato come il fattore di intensificazione degli sforzi corrispondente all'elemento più debole nella distribuzione dei campioni sopravvissuti alla prova di fatica. In entrambi i casi risulta poi critico determinare il potenziale limite di fatica in funzione del tempo. Quando esso risulta indipendente, si può concludere di aver individuato la reale soglia di fatica. Un terzo approccio può essere utilizzato quando si conoscono i parametri di fatica n e B . L'Eq. (3) permette di calcolare il valore del carico applicato, σ'_a , per il quale la resistenza, S_1 , si annulla per un certo tempo t_a . Analogamente, può essere calcolato il fattore di intensificazione degli sforzi, $K_a = K_c(\sigma'_a / S_0)$. Quest'ultimo va confrontato con il fattore di intensificazione degli sforzi misurato, K^* , al quale si ha la rottura dei campioni durante la prova di fatica interrotta. Nel caso in cui $K^* > K'_a$ si può concludere che $K^* = K_{th}$.

I primi due approcci sono stati utilizzati per determinare la soglia di fatica del vetro sodico-calcico in acqua a temperatura ambiente e sono stati ottenuti valori attorno a $0.15-0.16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Il terzo approccio è stato invece utilizzato nella caratterizzazione di fibre di zaffiro monocristalline a 1200 e 1400°C in aria. In questo caso sono stati ottenuti valori simili per le due temperature e pari a $0.66-0.68 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [9].

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Jakus, D.C. Coyne & J.E. Ritter, J. Mater. Sci., 13, 1978, 2071-80.
- [2] S.M. Wiederhorn, in "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 2, Ed. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman & F.F. Lange, Plenum Press, New York, 1974, pp. 613-46.
- [3] V.M. Sglavo & D.J. Green, J. Eur. Ceram. Soc., 00, 1995.
- [4] B.R. Lawn, "Fracture of Brittle Solids", 2nd edition, Cambridge University Press, Great Britain, 1993.
- [5] J.E. Ritter, in "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 2, Ed. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman & F.F. Lange, Plenum Press, New York, 1974, pp. 667-86.
- [6] A.G. Evans & S.M. Wiederhorn, Int. J. Fract., 10[3], 1974, 379-92.
- [7] R. Dutton & A.J. Rogowsky, J. Can. Ceram. Soc., 41, 1972, 53-61.
- [8] S. Liu, I. Chen & T. Tien, J. Am. Ceram. Soc., 77[4], 1994, 137-42.
- [9] V.M. Sglavo, D.J. Green. & R.E. Tressler, risultati non pubblicati.
- [10] T.H. Service & J.E. Ritter, in "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 7, Ed. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman & F.F. Lange, Plenum Press, New York, 1983, pp. 255-64.
- [11] S.M. Wiederhorn, A.G. Evans, E.R. Fuller & H. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., 55[7], 1974, 319-23.