

# COMPORTAMENTO A FRATTURA DI UN COMPOSITO $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ AL VARIARE DELLA TEMPERATURA

*Paolo Bosetti e Vincenzo M. Sglavo*  
*Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Università di Trento*  
*Via Mesiano 77, 38050 Trento*

**SOMMARIO:** Nel presente lavoro sono state indagate le relazioni esistenti tra microstruttura e proprietà meccaniche di un materiale composito  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ , con particolare riguardo alla tenacità a frattura, a temperature comprese tra 25 e 1000°C. L'analisi microstrutturale è stata eseguita tramite microscopia elettronica a scansione e trasmissione, mentre nella caratterizzazione meccanica, alle tradizionali tecniche per la determinazione della durezza e del modulo elastico sono state affiancate due tra le più recenti e promettenti tecniche di misura della tenacità a frattura, basate sull'introduzione di difetti mediante indentazione e intaglio controllato. I risultati ottenuti hanno messo in risalto la grande influenza della significativa frazione di fase vetrosa a bordo grano sul comportamento a frattura del materiale, in particolare ad alta temperatura.

**PAROLE CHIAVE:** nitruro di silicio, compositi, tenacità a frattura, proprietà meccaniche, microstruttura.

## INTRODUZIONE

I materiali ceramici sono i migliori candidati per applicazioni strutturali ad alta temperatura. Tuttavia, le ottime proprietà di resistenza all'ossidazione-corrosione e gli elevati valori di durezza e di modulo elastico a temperature anche superiori a 1000°C sono penalizzate dalla tipica fragilità di questi materiali. Per questo motivo, assumono notevole importanza i meccanismi di tenacizzazione che determinano aumenti significativi nei valori di  $K_{Ic}$ . È quindi evidente la necessità di caratterizzare con precisione il comportamento a frattura di materiali ceramici soprattutto in funzione della temperatura e, più in generale, dell'ambiente di esercizio. Nel presente lavoro si è cercato di stabilire una relazione tra le caratteristiche microstrutturali di un ceramico a base di nitruro di silicio rinforzato con whisker di carburo di silicio e il suo comportamento a frattura a temperature fino a 1000°C.

## PROCEDURA SPERIMENTALE

Il materiale studiato è un composito ceramico costituito da una matrice di nitruro di silicio rinforzata da whisker di carburo di silicio in quantità nominale pari al 20% in volume, prodotto per pressatura a caldo dalla Japan Metals & Chemicals Co., Ltd. col marchio "Kryptonite", disponibile in barrette di 3x4x48 mm. Le facce di tali barrette sono state lucidate con pasta diamantata di granulometria decrescente fino a 1  $\mu\text{m}$ . Gli spigoli sono stati smussati secondo quanto previsto dalla norma ASTM C1161 (AA.VV., 1994). L'analisi microstrutturale è stata effettuata con un microscopio elettronico a

scansione (SEM), dotato di analizzatore EDS, e con un microscopio elettronico a trasmissione (TEM). In alcuni casi, i campioni osservati al SEM sono stati preventivamente sottoposti a un attacco chimico in NaOH fuso, a una temperatura di circa 400°C per tempi variabili da 5 a 30 s. La caratterizzazione meccanica del materiale è stata effettuata seguendo la norma ASTM E92 (AA.VV., 1992) per la determinazione della durezza Vickers, e la ASTM C1161 (AA.VV., 1994) per la determinazione del modulo elastico. Tra le numerose tecniche proposte per la misura della tenacità a frattura si sono scelte le due tecniche che garantivano maggiore accuratezza e semplicità di esecuzione ad alta temperatura. I metodi denominati Surface Crack in Flexure (SCF) (Sglavo *et al.*, 1995; Stech e Rödel, 1996) e Single Edge Precracked-sample in Bending (SEPB) (T. Nose e T. Fujii, 1988; T. Sadahiro e S. Takatsu, 1981), soddisfano entrambi questi requisiti. Inoltre, basandosi su difetti iniziali marcatamente differenti, sono complementari piuttosto che alternativi. La tecnica SCF consiste nella rottura per flessione in quattro punti di campioni preventivamente indentati secondo la configurazione schematica di Figura 1: le quattro indentazioni, tutte ottenute con un carico di 294 N, sono allineate e sufficientemente distanziate per evitare interazioni tra le cricche. Durante la flessione il fattore di intensificazione degli sforzi applicato alle cricche trasversali rispetto al campione risulta essere pari a:

$$K = c P \chi^{-1.5} + y S \sigma^{0.5} \quad (1)$$

dove  $\chi$  è il fattore di sforzo residuo dell'indentazione (dipendente dalle proprietà elasto-plastiche),  $P$  è il carico di indentazione,  $c$  è la lunghezza superficiale della cricca,  $\psi$  è un fattore di forma dipendente dalla geometria della cricca e  $\sigma$  è lo sforzo applicato. All'aumentare della sollecitazione di flessione, il fattore di intensificazione degli sforzi mantiene costantemente il valore critico, consentendo una propagazione *stabile* delle cricche. L'Equazione (1) può essere riscritta come:

$$y S \sigma^2 / P = K_{Ic} c^{1.5} / P - c \quad (2)$$

la quale, indicando con  $A = \psi \sigma^2 / P$  e con  $B = c^{1.5} / P$ , rappresenta l'equazione di una retta con coefficiente angolare pari a  $K_{Ic}$  e intercetta pari a  $\chi$ . Eseguendo prove a diversi valori di carico massimo e calcolando il coefficiente  $\psi$  secondo le argomentazioni di Newman e Raju (Newman e Raju, 1981), è possibile ricostruire tale retta e ricavare quindi, contemporaneamente, i valori di  $K_{Ic}$  e di  $\chi$  (Sglavo e Pancheri, 1997). La tecnica SEPB consiste nella rottura per flessione in quattro punti di un campione disposto in modo da sollecitare in modo I un difetto acuto passante (Figura 2), ottenuto tramite la tecnica di sandwich (Pancheri *et al.*, 1997). Secondo quest'ultima tecnica, il campione viene preventivamente intagliato tramite una sega con lama diamantata (di spessore pari a 0.3 mm); l'intaglio viene poi reso più acuto con una lametta spalmata di pasta diamantata da 45  $\mu\text{m}$  del tipo usato per la lucidatura dei campioni. Il campione viene poi inserito tra due barrette di acciaio di dimensioni leggermente superiori a quelle del campione e il sandwich così ottenuto viene sollecitato in flessione in tre punti. Analogamente a quanto accade nella tradizionale tecnica di bridging (Sadahiro e Takatsu, 1981), ciò consente lo sviluppo e la propagazione di un difetto acuto passante, ma in modo più semplice e con risultati più regolari e ripetibili.

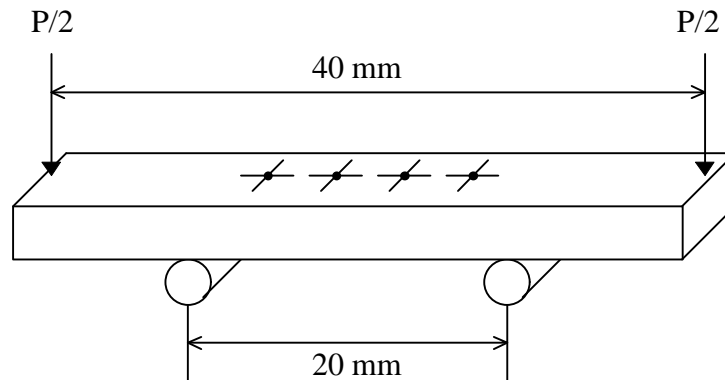


Figura 1: disposizione delle indentazioni su un provino per tecnica SCF.

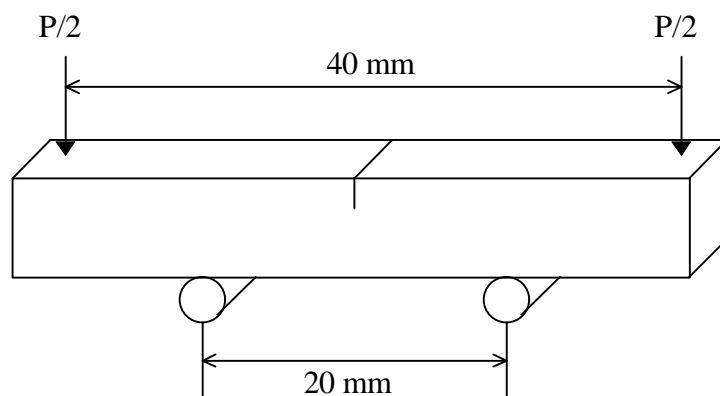


Figura 2: provino SEP.

In entrambi i casi i difetti sono stati evidenziati mediante colorazione con liquidi penetranti che, unitamente all'impiego di un filtro polarizzatore sul microscopio ottico, hanno facilitato l'osservazione e la misura delle dimensioni delle cricche. Sia le misure di modulo elastico che quelle di tenacità a frattura sono state effettuate a varie temperature comprese tra 25 e 1000°C.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

La semplice osservazione al microscopio ottico delle superfici lucidate dei campioni, evidenzia l'esistenza di un'orientazione preferenziale nella disposizione dei whisker, derivante probabilmente dal processo di pressatura a caldo, secondo lo schema riportato in Figura 3. La micrografia riportata in Figura 4 mostra la disposizione dei whisker su una superficie di frattura trasversale del campione, dopo un opportuno attacco chimico in NaOH fuso. Questa micrografia permette anche di stimare le dimensioni della grana cristallina del nitrato di silicio, la quale risulta essere pari a circa 1  $\mu m$ . Le analisi TEM hanno evidenziato una significativa presenza di fase vetrosa localizzata a bordo grano. La Figura 5 mostra la fase vetrosa presente fra tre grani adiacenti di nitrato di silicio e il rispettivo reticolo di diffrazione, nel quale si può notare l'alone tipico delle fasi amorfe. Le analisi EDS hanno mostrato la presenza di ittrio, alluminio, magnesio e ossigeno, assieme a silicio, carbonio e azoto, per cui si può affermare che la fase vetrosa sia composta da un vetro di silice contenente magnesio, alluminio e ittrio.

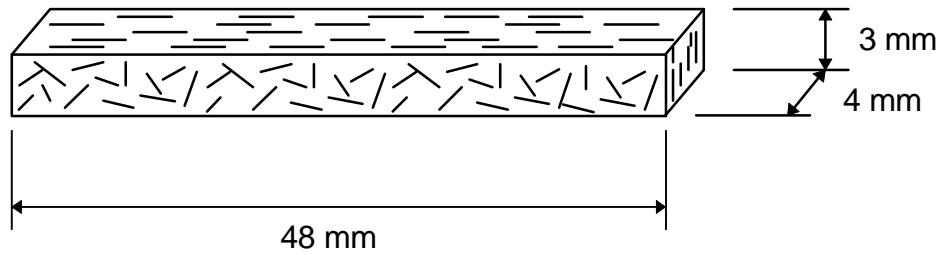


Figura 3 : disposizione dei whisker.

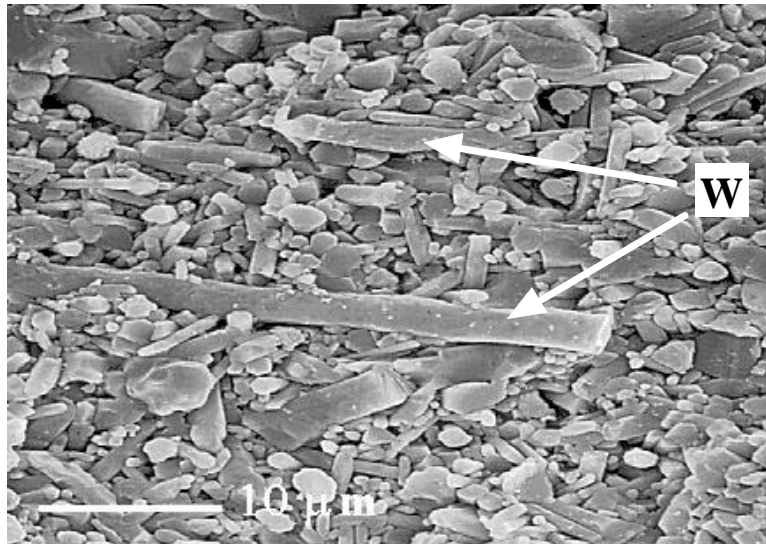


Figura 4: superficie di frattura (W = whisker di SiC).

Il modulo elastico del materiale è stato misurato tramite prove di flessione in quattro punti effettuate a temperature variabili tra 25 e 1000°C, con i risultati riportati in Figura 6. In tale figura si può notare un brusco calo dei valori del modulo elastico per temperature superiori a 800°C. Tale comportamento è spiegabile con il comportamento viscoso della fase vetrosa, che, essendo localizzata a bordo grano, quando supera la temperatura di transizione vetrosa causa un netto peggioramento delle proprietà elastiche del materiale. Prove di durezza effettuate con indentatore Vickers hanno fatto registrare valori di  $14.5 \pm 0.2$  GPa per carichi di indentazione pari a 294 N. Per la misura della tenacità a frattura la tecnica SCF è stata applicata solo a 25 e a 800°C. Questa tecnica è basata sulla propagazione stabile delle cricche radiali, prodotte mediante un'indentazione, durante prove di flessione in quattro punti. Tale crescita stabile è resa possibile dalla presenza contemporanea di un campo di sforzo residuo generato attorno all'indentazione e della sollecitazione di flessione. A temperature superiori agli 800°C il campo di sforzi residuo da indentazione viene annullato a causa del rilassamento della fase amorfa a bordo grano. Di conseguenza la crescita stabile dei difetti risulta non più possibile. In Tabella 1 si riassumono i valori di tenacità a frattura ottenuti a temperatura ambiente e a 800°C col metodo SCF; si noti la sensibile diminuzione di  $\chi$  che rispecchia il rilassamento del campo di sforzi residuo come già evidenziato anche nella discussione dei valori del modulo elastico. Per inciso, la tradizionale tecnica di indentazione, basata sulla formula proposta da Anstis (Anstis *et al.*, 1981), per le stesse indentazioni studiate in questo lavoro ha portato a valori di  $K_{Ic}$  pari a  $5.9 \pm 0.5$  MPa·m<sup>0.5</sup>, dimostrandosi, pertanto, alquanto inaffidabile. La seconda tecnica citata consiste nella rottura per flessione in

quattro punti di un campione con una cricca acuta passante il cui fronte risulta ortogonale alla faccia  $b$  del campione stesso: tale tecnica non presenta pertanto le limitazioni di temperatura che, per il materiale studiato, impediscono l'impiego del metodo SCF a temperature superiori a  $800^\circ C$ .

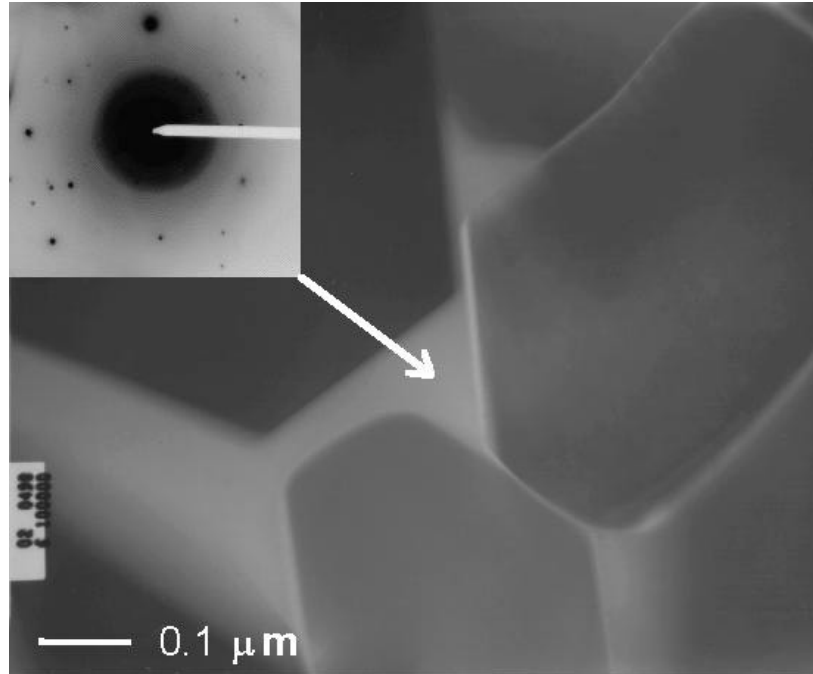


Figura 5: micrografia TEM e reticolo di diffrazione della zona a bordo grano.

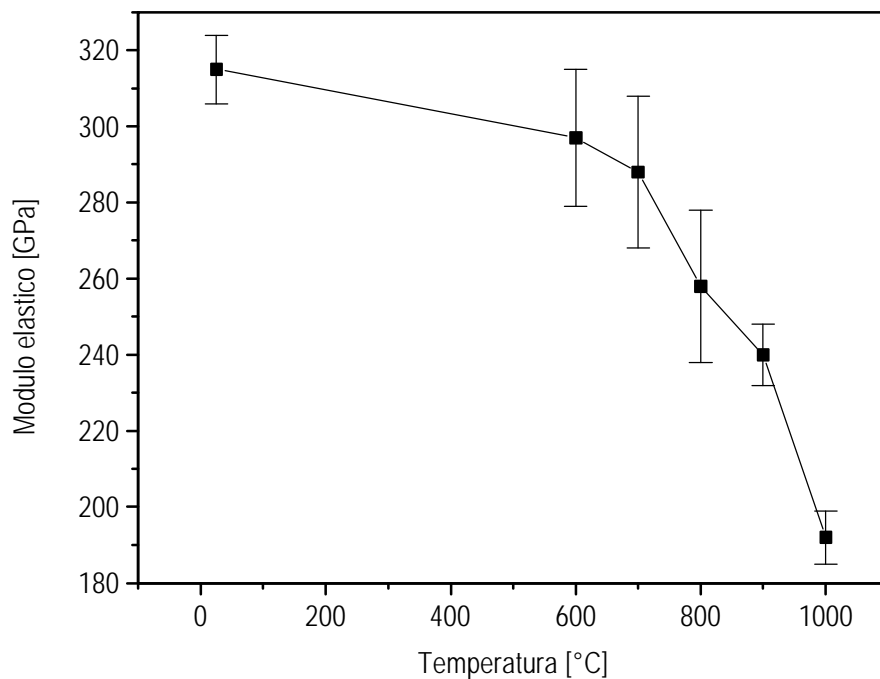


Figura 6: variazione del modulo elastico in funzione della temperatura.

Tabella 1: tenacità a frattura col metodo SCF e fattore degli sforzi residui.

| T [°C] | K <sub>lc</sub> [MPa·m <sup>0.5</sup> ] | χ           |
|--------|---|-------------|
| 25     | 4.0±0.1                                 | 0.047±0.002 |
| 800    | 3.2±0.2                                 | 0.039±0.003 |

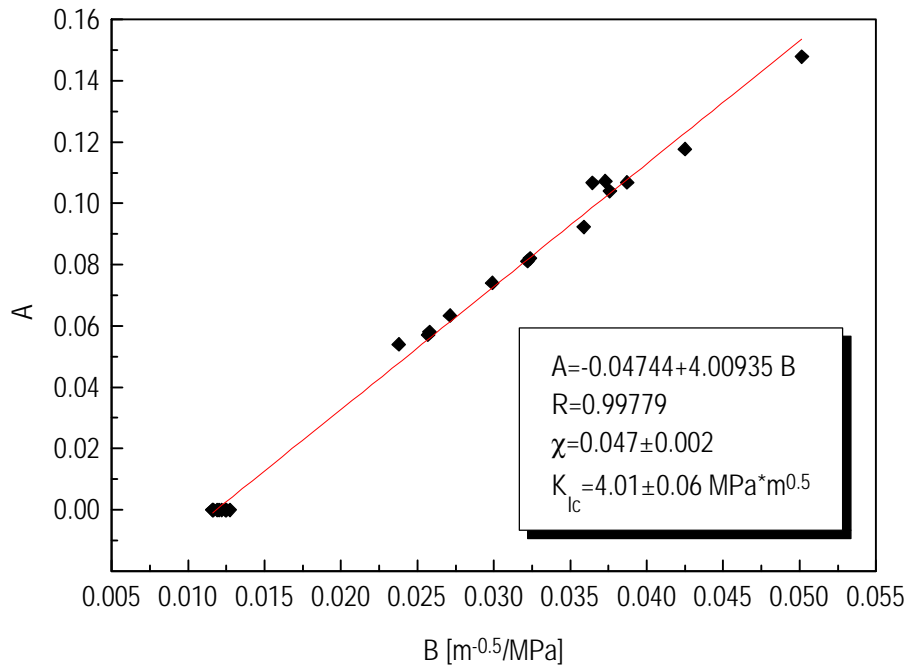


Figura 7: metodo SCF a 25°C.

Tabella 2: tenacità a frattura col metodo SEPB.

| T [°C] | K <sub>lc</sub> [MPa·m <sup>0.5</sup> ] |
|--------|---|
| 25     | 6.9±0.1                                 |
| 800    | 6.4±0.2                                 |
| 1000   | 5.8±0.2                                 |

In Tabella 2 sono riportati i valori di tenacità misurati con tale metodo alle varie temperature. Si noti che i risultati mostrano una deviazione standard estremamente contenuta, benché le dimensioni del difetto iniziale fossero molto variabili: la lunghezza della cricca vera e propria (cioè il tratto acuto, dopo l'intaglio) varia da 100 a 1000 μm, mentre il rapporto tra la lunghezza totale del difetto (cricca + intaglio) e lo spessore del provino varia da 0.28 a 0.45. È inoltre degno di nota il fatto che, durante le prove di flessione sia a 800 che a 1000°C, circa il 50% dei campioni non si è fratturato completamente, ma la cricca si è arrestata spontaneamente lasciando intatto un "ligament" dell'ordine di 100 μm, come mostra la Figura 8.

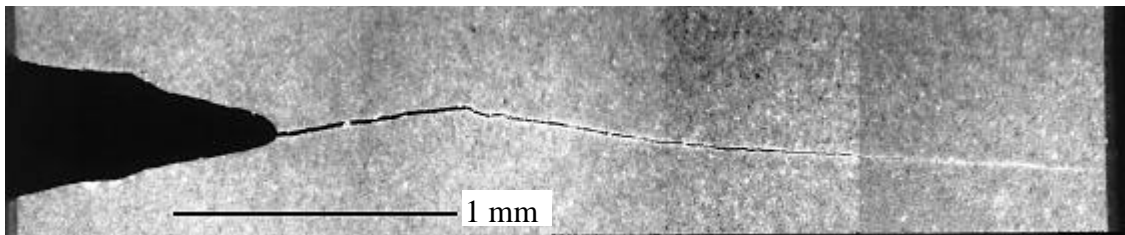


Figura 8: panoramica di una cricca in un campione SEPB testato a 1000°C.

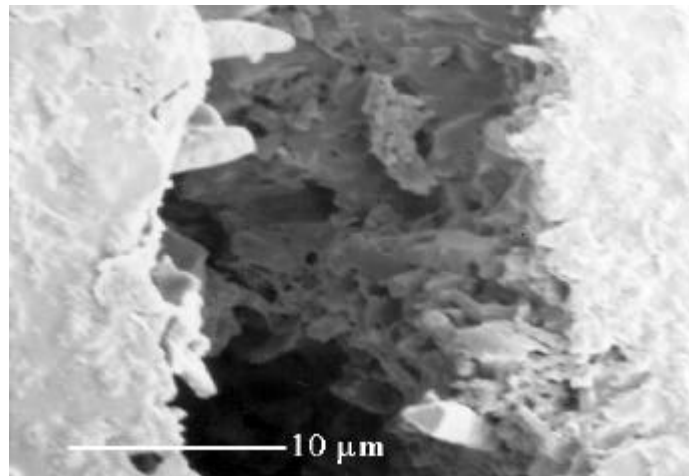


Figura 9: whisker di SiC sfilati in un campione SEPB provato a 1000°C.

Ciò è dovuto ad un efficace meccanismo di tenacizzazione per effetto di bridging da parte dei whisker, le cui tracce sono ben visibili in Figura 9: ad alta temperatura la fase vetrosa localizzata a bordo grano acquista proprietà visco-elastiche, dissipando più efficacemente l'energia elastica associata alla cricca in propagazione. Ciò si traduce in un aumento del COD (Crack Opening Displacement) che consente l'arresto del difetto *prima* della rottura del campione. Tuttavia, la contemporanea e marcata diminuzione del modulo elastico comporta un'effettiva diminuzione del  $K_{Ic}^{\#}$ . A temperatura ambiente il bridging è comunque attivo, come dimostra l'analisi delle tracce superficiali dei difetti acuti ottenuti, sulle quali è possibile osservare numerosi whisker che fanno da ponte tra le due superfici di frattura. Inoltre, l'esistenza di bridging aiuta a spiegare anche un curioso fenomeno rilevato durante l'introduzione dei difetti con la tecnica di sandwich nei campioni per prove di SEPB: le cricche più corte (100 μm), se osservate al microscopio ottico negli istanti immediatamente successivi alla loro formazione appaiono aperte e ben visibili, ma tendono a richiudersi nell'arco di pochi minuti, diventando di difficile colorazione e identificazione. Questo fatto è spiegabile con l'effetto di bridging: infatti, se la cricca è molto corta, i whisker che fanno da ponte tra le due superfici della frattura sono solo parzialmente sfilati e possono tornare in sede in seguito all'azione di richiusura della cricca dovuta all'elasticità del provino. Tuttavia, a causa delle forze di attrito, ciò accade in tempi successivi. Questi risultati sembrano mostrare una apparente contraddizione: da un lato, il metodo SCF (basato su difetti da indentazione, tradizionalmente ritenuti "corti") e il metodo SEPB (difetti "lunghi") portano a valori di  $K_{Ic}$  marcatamente differenti, spiegabili con l'esistenza di una curva R molto ripida nel

<sup>#</sup> A parità di COD, infatti, a valori di modulo elastico inferiori corrispondono sforzi inferiori, e, pertanto, valori di  $K_{Ic}$  minori.

primo tratto; dall'altro lato, le sole prove di SEPB mostrano valori di tenacità praticamente costanti in un ampio intervallo di lunghezze di cricca (da 100 a più di 1000  $\mu\text{m}$ ) e, in particolare, anche per cricche più corte di quelle ottenute per indentazione (Figura 10).

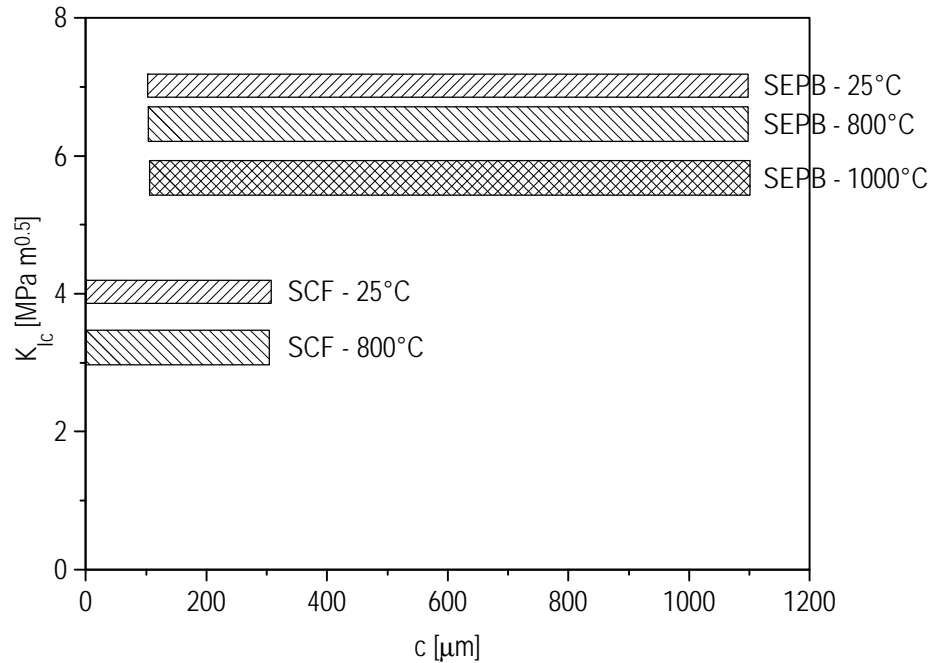


Figura 10: andamento qualitativo del  $K_{Ic}$  alle varie temperature per diverse lunghezze dei difetti

Tutto ciò può essere spiegato se si tiene conto che le due tipologie di difetti si distinguono non tanto in base a lunghezze “tipiche”, ma soprattutto per il fatto che le cricche da indentazione sono tenute “aperte” dal campo di sforzi associato alla zona plastica dell’indentazione mentre le cricche ottenute per sandwich sono tenute chiuse dall’elasticità del campione. Pertanto, si può pensare che il bridging si possa sviluppare solo nelle zone molto prossime all’apice delle cricche da indentazione, qualunque sia la lunghezza effettiva del difetto; per contro, le due superfici delle cricche passanti ottenute per sandwich, essendo tenute in stretto contatto, permettono di sviluppare il bridging su superfici molto più estese, con una maggiore efficacia dal punto di vista della tenacizzazione. In definitiva, i dati ottenuti mettono in luce la complementarità dei due metodi impiegati per la determinazione del  $K_{Ic}$ : infatti, la tecnica SCF è basata su difetti che si comportano comunque come cricche “corte”, e quindi simula meglio i difetti naturali. La tecnica SEP, almeno per materiali con curva R molto ripida, è invece in grado di indagare esclusivamente il comportamento di difetti “lunghi”.

## CONCLUSIONI

Nel presente lavoro si sono studiate le proprietà meccaniche di un materiale composito costituito da nitrato di silicio rinforzato con whisker di carburo di silicio. Si è posta particolare attenzione alla determinazione della tenacità a frattura a temperature



comprese tra 25 e 1000°C ricorrendo a due distinte tecniche (SCF e SEPB) che si sono rivelate complementari rispetto alla tipologia dei difetti impiegati. Con tali tecniche sono stati ottenuti valori di  $K_{Ic}$  compresi tra 3.2 e 6.9  $MPa \cdot m^{0.5}$ , evidenziando l'esistenza di una curva R molto ripida nel primo tratto, dovuta all'azione di bridging esercitata dai whisker. Si è infine rivelata molto importante la presenza di una fase vetrosa a bordo grano, il cui comportamento a temperature superiori a 800°C influenza fortemente sia le proprietà elastiche che il comportamento a frattura del materiale.

## **BIBLIOGRAFIA**

- AA. VV., 1992, "Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials", Annual Book of ASTM, **03** [01] 208-16.
- AA. VV., 1994, "Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature", Annual Book of ASTM, **15** [01] 309-14.
- G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, 1981, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", J. Am. Ceram. Soc., **64** [9] 533-38.
- P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn, D. B. Marshall, 1981, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method", J. Am. Ceram. Soc., **64** [9] 539-43.
- P. Pancheri, P. Bosetti, V. M. Sglavo, R. Dal Maschio, 1997, "Sharp Cracks in Ceramic Materials by Three-Point Bending of Sandwiched Specimens", accettato per la pubblicazione in Engineering Fracture Mechanics.
- R. Warren e B. Johanneson, 1981, "Creation of Stable Cracks in Hard Metals Using Bridge Indentation", Powder Metall., **27** [1] 25-29.
- T. Nose e T. Fujii, 1988, "Evaluation of Fracture Toughness for Ceramic Materials by a Single-Edge Pre-cracked-Beam Method", J. Am. Ceram. Soc., **71** [5] 328-33
- T. Sadahiro e S. Takatsu, 1981, "A New Pre-cracking Method for Fracture Toughness Testing of Cemented Carbides", pp 561-72 in Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. 14, edito da H. H. Hauser, H. W. Antes e G. D. Smith, Metal Powder Industries Federation, Princeton, N. J.
- V. M. Sglavo e P. Pancheri, 1997, "Crack Decorating Technique for Fracture Toughness Measurement in Alumina", accettato per la pubblicazione in J. Europ. Ceram. Soc.
- V. M. Sglavo e R. Dal Maschio, 1995, "Controlled Indentation-Induced Cracks for the Determination of Fracture Toughness in Alumina", Fracture Mechanics of Ceramics, vol. 11, pp. 235-49.
- V. M. Sglavo, C. Melandri, S. Guicciardi, G. De Portu, R. Dal Maschio, 1995, "Determination of Fracture Toughness in Fine-Grained Alumina with Glassy Phase by Controlled Indentation-Induced Cracks at Room and High Temperature", Fourth Euro Ceramics, vol. 3, pp. 99-106.