

BRIDGING STRESSES IN MATERIALI CERAMICI

O. Sbaizero*, C. Schmid*, G. Pezzotti#

* *Dip. di Ing. dei Materiali e Chimica Applicata – Università di Trieste*

Materials Dept. - Kyoto Institute of Technology – Kyoto (Japan)

Sommario

Sono state determinate sperimentalmente, durante una propagazione stabile del crack, le curve R per tre materiali con microstrutture molto diverse: allumina policristallina con grani molto grandi, allumina rinforzata da molibdeno e nitruro di silicio. Contemporaneamente si sono misurati *in situ*, mediante piezospettroscopia Raman, i bridging stress. Il valore medio di questi stress è stato utilizzato per ricavare "teoricamente" la curva R e confrontarla con quella ricavata sperimentalmente. I risultati hanno evidenziato che la microstruttura gioca un ruolo fondamentale sul valore del bridging stress e sulla dimensione della zona entro la quale questo stress agisce efficacemente. Il valore medio del bridging stress è basso nell'allumina, perché l'unico meccanismo di tenacizzazione durante la propagazione del crack è l'attrito tra i grani, cresce nell'allumina rinforzata da molibdeno perché vi sono particelle metalliche che "legano" le due superfici del crack, raggiunge i valori più alti nel nitruro di silicio dove la microstruttura è molto allungata. Le curve R ricavate "teoricamente", utilizzando il valor medio del bridging stress, sono in buon accordo con quelle ricavate sperimentalmente. La piezospettroscopia Raman si dimostra quindi un ottimo strumento per valutare *in situ* il bridging stress e ricavare dati interessanti sulla tenacità dei ceramici e dei loro compositi

Abstract

R-curve behaviour of Al₂O₃, Al₂O₃+Molybdenum composite and Si₃N₄ were studied through fracture mechanics experiments and in situ piezo-spectroscopic measurements of bridging stresses. The bridging stress distribution, the maximum and the average value of these stresses were recorded and used to predict the R-curve of the materials. The microstructure plays an important role on the bridging stresses: for Al₂O they are very low being the frictional stresses the only source of toughening in this material. Bridging stresses are higher in Al₂O₃+Mo due to plastically deformed Mo particles acting as bridging ligaments in the crack wake and they are even higher in Si₃N₄ where elongated grains act as elastic bridging. The Raman piezo-spectroscopy is therefore a very useful tool for assessing in situ the bridging stresses and for determining the toughening mechanisms in ceramics

1. Introduzione

Nei materiali ceramici e nei compositi a matrice ceramica è ben noto che vi possono essere dei meccanismi che generano stress di chiusura (bridging) delle due superfici del crack, in questo modo la tenacità di questi materiali viene incrementata [1-4] . Questi bridging stress possono svilupparsi o per frizione tra i grani durante il processo di propagazione del crack o a causa di rinforzi presenti nella matrice e ancora intatti nel piano di propagazione del crack stesso. Come si è detto precedentemente questi stress che tendono a chiudere le due facce del crack aumentano la tenacità del materiale e danno origine ad un comportamento noto come curva R [5] . Sebbene questo fenomeno sia ben noto e già stato studiato sia sperimentalmente che teoreticamente [5-8] il valore del bridging stress non è stato mai misurato ma solo

valutato dai dati ricavabili o dalle curve R dei singoli materiali o dal monitoraggio diretto del crack opening displacement (COD). La misura diretta del bridging stress permetterebbe quindi non solo di confermare i modelli teorici fin ora proposti ma anche di ricavare *a priori* le curve R di un materiale sulla base di semplici considerazioni microstrutturali.

Sulla base di quanto esposto fin ora, lo scopo di questo lavoro è stato quello di misurare, su ceramici o compositi a matrice ceramica, il bridging stress *in situ*, mediante una tecnica piezo-spettroscopica e correlare questi dati con le curve R di questi materiali.

I materiali studiati sono: allumina, allumina rinforzata da particelle di molibdeno, nitruro di silicio. Nel primo caso, le notevoli dimensioni dei grani dovrebbero sviluppare un bridging frizionale, nel secondo caso le particelle di metallo anche se non particolarmente duttili forniscono i "ponti" tra le superfici del crack, mentre nell'ultimo caso è la microstruttura particolarmente allungata dei grani che da origine al bridging stress.

2. Metodi Sperimentali

2.1. Materiali

Il primo materiale è costituito da allumina policristallina ottenuta partendo da polveri (AKP-53, Sumitomo Chemical Ltd.) pressate isostaticamente a freddo (2000 atm) e poi sinterizzate per 20 ore a 1800 °C. La dimensione media dei grani, dopo questo ciclo di cottura era di $\cong 20 \mu\text{m}$. Questo materiale è stato scelto perché i grani così grandi possono venir risolti anche con un microscopio ottico e quindi permettono più facilmente la scelta dei grani da analizzare *in situ* con la piezospettroscopia Raman e anche perché il materiale si frattura quasi totalmente intergranularmente, aumentando così la possibilità di bridging frizionale.

Il secondo materiale è un composito ceramico, costituito da allumina (AKP-53, Sumitomo Chemical Ltd.) rinforzata dal 25 %vol. di molibdeno (Chemical Pure Ltd., dimensione media della polvere 1 μm) Le polveri sono state mescolate ad umido mediante attrition milling, essiccate e poi pressate isostaticamente a caldo a 1640 °C per 20 min. La microstruttura finale è costituita da grani di allumina con dimensione media di 3-5 μm e particelle di molibdeno che durante la sinterizzazione si sono parzialmente aggregate e hanno raggiunto la dimensione media di 5-8 μm con strutture anche allungate dell'ordine dei 10 μm .

Il terzo materiale preso in esame è un nitruro di silicio addizionato di Sc_2O_3 quale agente di sinterizzazione. Il materiale è stato sinterizzato mediante pressatura isostatica a caldo. La microstruttura finale è costituita da grani fortemente allungati con rapporti fra lunghezza e diametro dei grani dell'ordine di 15:1.

In Fig.1 (a, b, c) sono riportate le microstrutture tipiche dei tre materiali oggetto d'indagine.

Fig. 1 Microstruttura di a: Allumina, b: Allumina+Molibdeno, c: Nitruro di silicio

2.2 Misure *in situ*

Le curve R sono state misurate su sbarrette (3x4x20 mm) nelle quali era stato introdotto un intaglio appuntito e sottoposte a flessione a tre punti. Per ottenere una propagazione stabile del crack si è utilizzato lo stabilizzatore di Nojima [9] . Durante la propagazione del crack la zona immediatamente retrostante l'apice del crack è stata sottoposta, *in situ*, a piezospettroscopia Raman mediante laser ad Ar operante ad una lunghezza d'onda di 488 nm e con una potenza di 300 mW. La dimensione dello spot poteva essere variata da 1 a 5 μm . Gli stress presenti nel materiale sono stati determinati misurando lo spostamento dei due picchi di fluorescenza dell'allumina posti rispettivamente a 14400 e 14430 cm^{-1} e utilizzando i coefficienti piezospettroscopici dell'allumina pari a 2,75 e 2,10 $\text{cm}^{-1} \text{GPa}^{-1}$ [10] . Il metodo sperimentale è comunque analogo a quello messo a punto da Ma e Clarke [11-12] .

3. Risultati e discussione

Allumina policristallina

$$\Delta K = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{a_0} \sigma_{br}(x) \frac{dx}{\sqrt{x}}$$
 Per quanto riguarda l'allumina è evidente che l'unica sorgente di stress durante la propagazione del crack è l'attrito tra i bordi di grano fratturati che inevitabilmente vengono a contatto durante l'apertura del crack stesso. I valori di bridging stress ricavati dall'analisi piezospettroscopica *in situ*, per una propagazione del crack di circa 350 μm , sono relativamente bassi, vedi Fig. 2 e il loro valore medio è pari a 22 MPa. Come si può vedere dalla Fig. 3 la curva R, ottenuta durante una propagazione di circa 1 mm, è lineare con una pendenza molto leggera e pari a $\approx 1 \text{ MPa} \sqrt{\text{m/mm}}$. Questo tipo di curva R può in effetti venir giustificato analizzando i dati relativi ai bridging stresses. Se consideriamo l'equazione

che ci consente di valutare l'aumento della tenacità in funzione dei bridging stress [13] :

dove σ_{br} è il bridging stress e la risolviamo numericamente in maniera tale da ricavare la distribuzione degli stress che meglio riproducono la curva R ricavata sperimentalmente, troviamo (vedi Fig. 2) che teoricamente gli stress dovrebbero essere massimi all'apice del difetto e poi calare leggermente, ma linearmente, lungo il piano di propagazione. Come si può vedere dalla stessa figura i dati sperimentali, anche se si sceglie di usare il valore medio e costante degli stress, sono in ottimo accordo con il modello teorico.

Fig 2 Distribuzione dei bridging stress Fig. 3 Curva R per l'allumina

per l'allumina

La misura *in situ* dei bridging stress e il buon accordo trovato tra i valori sperimentali e la curva R ci fornisce anche un ulteriore risultato, nel caso dell' allumina policristallina si può a questo punto dire che l'unico meccanismo di tenacizzazione presente è proprio quello dell'attrito del bordo dei grani, mentre non ci sono, o sono trascurabili, fenomeni quali microcracks o crack deflection che altre volte erano stati ipotizzati anche per questo tipo di materiale.

Allumina con Molibdeno

Un'analisi mediante microscopia elettronica a scansione di questo composito ha evidenziato come particelle deformate ma ancora non fratturate "leghino" le due superfici del crack durante la sua propagazione (vedi Fig. 4). Un'ulteriore considerazione può venir fatta sulla base dell'analisi al SEM, solo particelle con dimensioni inferiori al 1-3 μm si fratturano con una deformazione notevole (necking),

quelle più grossolane $\geq 5 \mu\text{m}$ si rompono praticamente senza deformazione. Queste evidenze sperimentali confermano le affermazioni fatte da Thompson e Raj [14] che vi sia un pronunciato effetto della dimensione del rinforzo sulla sua stessa duttilità e cioè che più grande è il rinforzo minore è la sua duttilità all'interno del composito.

La Fig. 5 riporta la curva R di questo materiale, per confronto, nello stesso grafico, viene riportata l'analogia curva R per un'allumina policristallina con grani di dimensioni analoghe a quella in esame. La presenza del 25% vol. di rinforzo metallico aumenta sia il valore iniziale di tenacità del composito (K_{I0} passa da $\approx 2,5$ per l' Al_2O_3 a $\approx 4.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ per il composito) sia la pendenza di tale curva (passa da $\approx 1,2$ per l' Al_2O_3 a $\approx 4.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/mm}}$ per il composito). Anche il valore finale di tenacità per un'estensione del crack di circa 1 mm è notevolmente influenzata dalla presenza del rinforzo e raggiunge un valore di $K_{R} = 9,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Fig. 4 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% \text{vol.}$ Molibdeno. Sono evidenti, durante la propagazione del crack, particelle metalliche deformate ma ancora non fratturate

La misura del bridging stress, durante la propagazione del crack, è riportata in Fig. 6. Come si può vedere, gli stress sembrano aumentare leggermente con la distanza dall'apice del crack e il valore massimo misurato è di circa 400 MPa, mentre il valore medio è di 110 MPa. Questi dati dimostrano che l'introduzione di rinforzi metallici nell'allumina aumenta il bridging stress e anche in questo caso se si usa l'equazione 1 (introducendo il valore medio del bridging stress) la curva R risultante è in buon accordo con quella ricavata sperimentalmente (vedi Fig. 4).

Fig 5 Distribuzione dei bridging stress per l'allumina con 25 %vol. di molibdeno

Nitruro di silicio

La Fig. 7 riporta la curva R per questo materiale. Si può immediatamente vedere come l'aumento di tenacità sia molto "veloce" e i valori massimi si raggiungano già dopo una propagazione di appena ≈ 100 μm , questi dati sono tipici di una tenacizzazione dovuta ad un bridging puramente elastico, imputabile in questo caso alla microstruttura molto allungata. La Fig. 8 riporta i dati ricavati *in situ* per il bridging stress. E' evidente che i valori sono superiori a quelli ricavati con i materiali precedenti, il valore massimo è di poco superiore a 1 GPa e quello medio è di 440 MPa. Analogamente a quanto fatto per gli altri due materiali, il valore

Fig 6 Curva R per l'allumina con 25 %vol. di molibdeno

medio di bridging stress è stato utilizzato per ricavare, mediante l'equazione 1, la curva R "teorica" per questo materiale. Come si può vedere dalla Fig.7, anche in questo caso, l'accordo tra dati sperimentali e teorici è molto buono.

Fig 7 Distribuzione dei bridging stress Fig. 8 Curva R per il Si₃N₄

per Si₃N₄

4. Conclusioni

Si sono misurate le curve R per tre materiali con microstrutture molto diverse: allumina policristallina, allumina rinforzata da molibdeno e nitruro di silicio. Contemporaneamente si sono misurati *in situ*, mediante piezospettroscopia Raman e durante una propagazione stabile del crack, i bridging stress. Il valore medio di questi stress è stato utilizzato per ricavare "teoricamente" la curva R e confrontarla con quella ricavata sperimentalmente. La microstruttura gioca un ruolo fondamentale sul valore del bridging

stress e sulla dimensione della zona entro la quale questo stress agisce efficacemente. Il valore medio del bridging stress per l'allumina è di soli 22 MPa ed è imputabile ad attriti tra i grani durante la propagazione del crack. Il valore medio per l'allumina con il molibdeno è di 110 MPa ed è imputabile alle particelle metalliche deformate ma non ancora rotte fra le due superfici del crack. Nel caso del nitruro di silicio, il valore medio è superiore, 440 MPa, questo valore viene raggiunto dopo una propagazione molto piccola di appena $\approx 100 \mu\text{m}$, tipico quindi di un bridging puramente elastico e causato quindi solo dalla microstruttura allungata. Le curve R ricavate "teoricamente", utilizzando il valor medio del bridging stress, sono in buon accordo con quelle ricavate sperimentalmente. La piezospettroscopia Raman si dimostra quindi un ottimo strumento per valutare *in situ* il bridging stress e ricavare dati interessanti sulla tenacità dei ceramici e dei loro compositi.

Bibliografia

1. R. Knehans, R. Steinbrech, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 327 (1982)
2. P.L. Swanson, C.J. Fairbanks, B.R. Lawn, Y.W. Mai, B.J. Hockey, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **70**(4), 279 (1987)
3. P. Chantikul, S.J. Bennison, B.R. Lawn, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2419 (1990)
4. M.V. Swain, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1313 (1986)
5. Y.W. Mai, B.R. Lawn, *J. Amer. Cera. Soc.*, **70**(4), 289 (1987)
6. S.J. Bennison, B.R. Lawn, *Acta Metall.*, **37**(10) 2659 (1989)
7. Y.W. Mai, B.R. Lawn, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **16**, 415 (1986)
8. J. Rodel, J.F. Kelly, B.R. Lawn, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3313 (1990)
9. T. Nojima, O. Nakai, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **42**(475), 412 (1993)
10. J. He, D.R. Clarke, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **78**(5), 1347 (1995)
11. Q. Ma, D.R. Clarke, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1433 (1993)
12. Q. Ma, D.R. Clarke, *Acta Metall. Mater.*, **41**(6), 1817 (1993)
13. G.R. Irwin, "Fracture"; pg. 551-94 in *Handbuck der Physik*, Vol.6 Springer-Verlag, Berlin, 1958
14. L.R. Thompson, R. Raj, *Acta Metall. Mater.*, **42**(7), 2477 (1994)

Atti del convegno

[[Precedente](#)] [[Successiva](#)]

Versione HTML realizzata da

