

TENACITA' A FRATTURA DI COMPOSITI CARBONIO PIROLITICO-GRAFITE PER APPLICAZIONI BIOLOGICHE

M. Raguso, A. Casadei, M. Rossetto, R. Doglione, D. Firrao

Politecnico di Torino, C.so Duca degli Abruzzi 24, Torino

Sommario

Determinazioni di tenacità a frattura tramite il metodo dell'indentazione, condotte su compositi stratificati LTI PyC (legato al silicio)-grafite per applicazioni biomediche, hanno permesso di chiarire in modo approfondito la sequenza degli eventi di danno nello strato superficiale di carbonio pirolitico durante l'applicazione di carichi crescenti. Analisi agli elementi finiti hanno indicato l'esistenza di tensioni residue di compressione nel PyC. Le analisi condotte hanno permesso di chiarire che valori di K_C ottenuti a differenti carichi applicati sono relativi a compositi con differente livello di tensioni residue, causa questa dell'elevata dispersione che caratterizza di solito i valori di K_C ottenuti con questi esperimenti. Si illustra infine una procedura per enucleare un unico valore di K_C utilizzabile per la caratterizzazione e la progettazione di valvole cardiache.

Abstract

Fracture toughness indentation experiments performed on Si-alloyed LTI PyC-graphite layered composites for biomedical applications have allowed to fully assess the sequence of damages induced in the top pyrolytic carbon layer while increasing the applied load. FEM analysis has indicated a compressive residual stress pattern in PyC. K_C data obtained at different applied loads pertain to composites with a different residual stress level, what is the cause of the large scatter usually found in K_C values while performing such a type of experiments. A procedure to single out a unique K_C value for heart-valve screening and design purposes is illustrated.

1. Introduzione

Negli anni cinquanta e sessanta, il carbonio pirolitico (PyC), depositato da idrocarburi in letti fluidizzati, ha avuto una considerevole importanza in campo nucleare come ricoprente di particelle combustibili a base di ossidi e carburi. Oggi il PyC è interessante soprattutto nelle applicazioni biomediche. Valvole cardiache artificiali, fabbricate in composito PyC-grafite, hanno dato luogo talvolta a rotture inaspettate. Tale problema ha quindi ricevuto di nuovo attenzione, sotto l'impulso degli organi di normazione.

Le valvole cardiache sono progettate per una vita di almeno 25 anni, cioè per 10^9 cicli, il che richiede al materiale un'adeguata resistenza a fatica. Precedenti analisi hanno considerato la fatica come non esistente nei materiali ceramici, ipotizzando la coincidenza fra resistenza a trazione e limite di fatica [1]. Più recentemente, studi sviluppati negli USA [2-3] hanno invece dimostrato il contrario, richiamando l'attenzione sulle operazioni di manipolazione delle valvole, durante le quali si possono indurre cricche che possono poi propagare in intervalli di tempo assai brevi. Sono quindi fioriti studi sulla tenacità a frattura e sulla resistenza a fatica di PyC e compositi a base di PyC [4-7].

Il complesso dei risultati indica grandi dispersioni per i valori di K_{IC} e curve di Paris della propagazione di cricche di fatica con pendenze estreme (con valori dell'esponente dell'ordine di 100), mettendo così in dubbio l'esistenza dello stadio II della propagazione. Sono anche state prodotte prove dell'esistenza di fatica-corrosione [4]. Restringendo qui il problema ai compositi PyC-grafite, l'elevata fragilità di questi materiali può essere fortemente influenzata dall'entità delle tensioni residue indotte dal processo di fabbricazione e dal rapporto di rigidità degli strati il quale, dipendendo dallo spessore relativo degli strati stabilito dal progetto, varia da una valvola all'altra secondo i modelli reperibili sul mercato.

Nell'ambito di un vasto programma di ricerca volto a studiare l'influenza delle tensioni residue sulla tenacità a frattura di compositi PyC per applicazioni biologiche, si riportano qui i risultati di una prima serie di esperimenti.

2: Proprietà di base del materiale

La fabbricazione del PyC avviene per deposizione da idrocarburi gassosi a pressione atmosferica. La densità dello strato di carbonio è fortemente influenzata dal substrato: le più alte densità si ottengono ricoprendo materiali ceramici. Per le applicazioni biomediche, i forni a letto fluidizzato lavorano nell'intervallo di temperatura fra 1300 e 1900°C. Idrocarburi gassosi sono addizionati con metilcloruro silano allo scopo di ottenere Carbonio Piroolitico isotropo a bassa temperatura (LTI) legato con Si. Il Si è presente nella struttura dell'LTI PyC come particelle submicroniche di β SiC, che possono giacere secondo direzioni preferenziali. Il silicio incrementa il modulo elastico, ma senza modificare la deformazione a rottura: ne conseguono più elevate tenacità a frattura e durezza.

La temperatura ha una forte influenza sull'entità delle tensioni residue, e quindi sulla resistenza alla propagazione della frattura: se il coefficiente di espansione termica α del substrato è maggiore di quello dello strato ricoprente si sviluppano tensioni residue di compressione, mentre si verifica il contrario se il PyC ha un coefficiente α maggiore di quello della grafite. E' anche noto che il valore di α del PyC è influenzato dalla temperatura di deposizione [8], mentre quello della grafite non dovrebbe essere influenzato dalla permanenza nel forno a letto fluido. Regolando la temperatura di deposizione attorno ai 1400°C si dovrebbe ottenere un valore di α del PyC minore di quello della grafite, conseguendo perciò un benefico strato di tensione residua di compressione nello strato superficiale.

3. Parte sperimentale

Sono stati prodotti campioni a forma di disco depositando il carbonio piroolitico a temperature di 1400-1450°C. Il substrato di grafite aveva uno spessore di 0,4 mm nella maggior parte dei campioni, mentre in pochi casi si è arrivati a 0,2 mm; lo strato superficiale è stato ottenuto con spessori attorno agli 0,8 mm.

Dopo la produzione, per facilitare la lettura delle impronte e delle cricche prodotte successivamente per indentazione, i campioni sono stati ridotti di spessore e sottoposti a lucidatura metallografica. I valori di tenacità a frattura sono stati determinati con il metodo dell'indentazione come descritto nel riferimento [5], adottando le formule di Anstis [9]. Sono state effettuate indentazioni Vickers sia per mezzo di un durometro, lavorando a valori di carico predeterminati, sia utilizzando un'opportuna adattata macchina servoidraulica, che ha lavorato a velocità di spostamento della traversa mobile di 0,2 mm/min, consentendo così d'interrompere la prova a carichi non fissati a priori.

Successive abrasioni delle superfici dei campioni indentati hanno permesso di seguire, sia per mezzo di microscopia metallografica ottica, sia elettronica, l'evoluzione della morfologia della cricca e la sua propagazione a profondità crescenti fino all'interfaccia con il substrato.

La distribuzione delle tensioni residue è stata valutata con modelli agli elementi finiti assialsimmetrici, inserendo valori dei coefficienti di espansione termica, per il substrato e lo strato superficiale, mediati fra 1450°C e temperatura ambiente.

4. Risultati e discussione

Le analisi tramite gli elementi finiti, condotte per spessori del substrato di 0,2 e 0,4 mm e per rapporti di spessore fra riporto e substrato variabili fra 0,5 e 2, hanno indicato l'esistenza di tensioni residue radiali di compressione sulla superficie esterna dello strato superficiale, che si mantengono tali, con piccole variazioni, fino all'interfaccia con la grafite. Al contrario, ovviamente, nel substrato si hanno tensioni residue di trazione. L'analisi numerica indica anche che al bordo del disco la situazione s'inverte, con tensioni di trazione nello strato LTI PyC legato al Si (Figura 1). Per quanto riguarda le tensioni residue circonferenziali, esse sono di trazione nel substrato e di compressione nel riporto e non s'invertono sul bordo del campione.

Osservazioni della superficie dopo prove di durezza a 10, 15, 20, 30 e 31,25 kg hanno indicato che le prime cricche nucleano parallelamente ai lati dell'indentazione ad un carico di circa 15 kg. A 20 kg talvolta cricche radiali emanano dagli apici dell'indentazione, mentre a 30 o 31,25 kg si riscontra sempre la presenza di cricche radiali molto lunghe. Poichè si è individuato che l'intervallo critico di carico per lo sviluppo delle cricche radiali è situato esattamente al di là dei 200 N, si sono condotte prove d'indentazione con una macchina servoidraulica equipaggiata con l'indentatore, e si sono registrati diagrammi continui carico-affondamento del penetratore. Fra 200 e 220 N si è sempre verificato uno schiocco ben udibile, immediatamente seguito da un crollo del carico sul diagramma. A partire ad quel punto, il diagramma continua con delle oscillazioni di carico, accompagnate da ulteriori schiocchi e crolli di carico più limitati (Figura 2). Si è quindi deciso di effettuare prove interrompendo il processo di carico esattamente in corrispondenza degli schiocchi, allo scopo di osservare le cricche appena nucleate, senza lasciarle propagare. In tal modo si è potuto verificare che si sviluppano 4 cricche radiali ad un carico di circa 250 N, e che esse emanano dagli spigoli delle indentazioni. Il primo schiocco non corrisponde ad alcuna nucleazione di cricche radiali, che invece nascono dopo, prima da una coppia di spigoli dell'impronta, poi dall'altra.

Per approfondire la causa del primo schiocco, che peraltro è accompagnato da una brusca variazione sul diagramma carico-spostamento, i campioni sottoposti a prova interrotta sono stati assoggettati ad una serie di abrasioni successive. Ad una profondità di 25 μ m dalla superficie sono state scoperte 4 cricche radiali con direzioni coincidenti con le diagonali della piramide dell'indentatore. La loro lunghezza, inizialmente piccola, cresce fino ad un valore che si mantiene costante fino all'interfaccia con la grafite, dove la cricca si ferma. E' stato così possibile ricostruire un modello tridimensionale del sistema di cricche giacente sotto la superficie (Figura 3). Analoghe osservazioni, condotte su campioni sottoposti a prove interrotte a più alto carico, hanno permesso di stabilire che, al crescere di quest'ultimo, un ulteriore sistema di cricche, emanato in superficie dagli spigoli dell'indentazione, si sviluppa e coalesce con quello prima descritto. Contemporaneamente a questo secondo sistema di cricche radiali, alcune cricche parzialmente coniche si sviluppano sotto la superficie, fino a produrre un terzo sistema di cricche, di forma pienamente conica. Tale sistema è caratterizzato da un angolo di apertura di 68°, coerentemente a quanto osservato in materiali ceramici a struttura aperta [10]. Ulteriori cricche radiali e coniche si formano a carichi ancora più grandi.

Le precedenti osservazioni confermano ciò che era già stato illustrato da Ely e coll. [11]. L'unico dubbio riguarda la ragione per la quale il primo sistema di cricche non si estende verso la superficie del campione, mentre si ferma in tutti i casi ad una distanza fissa da essa. I citati autori suggeriscono che le motivazioni del fatto risiedano nello stato triassiale di compressione alla radice dell'indentatore; secondo i presenti autori, invece, il fattore controllante è costituito dalle tensioni residue di compressione, che si riducono dopo lo sviluppo delle prime cricche, ma non si annullano mai completamente se lo strato di carbonio

pirolitico è sufficientemente spesso. E' quindi richiesta ulteriore applicazione di carico per formare cricche radiali in superficie. Al contrario, se lo strato è sottile, il primo sistema di cricche emerge in superficie, come probabilmente nel caso di Ritchie e collaboratori, che hanno utilizzato strati di Si-LTI PyC spessi circa 0,25 mm.

Cricche visibili sulla superficie si formano perciò quando lo spostamento indotto agli spigoli dell'indentatore, al crescere del carico, genera valori del fattore d'intensità delle tensioni sufficientemente elevati. Bisogna inoltre tenere conto che il valore del fattore locale d'intensità delle tensioni è dato dalla somma algebrica fra il fattore d'intensità delle tensioni applicato mediante i carichi esterni e quello legato all'attuale stato di tensione residua, che è prodotto della composizione fra le tensioni residue provocate dal processo di fabbricazione e l'insorgere dei sistemi di cricche prima descritti. Le cricche si fermano quindi quando il fattore locale d'intensità delle tensioni si riduce a valori minori o uguali della tenacità a frattura locale dello strato.

Le formule proposte da Ponton e Rawlings [12] per il calcolo della tenacità a frattura all'indentazione si basano sul carico, sulla lunghezza di cricca e sul rapporto fra il modulo di Young e la durezza, senza considerare l'influenza delle tensioni residue. Quindi, in generale, i valori di tenacità a frattura che ne discendono non sono strettamente rappresentativi del materiale, ma riflettono una complessa interazione fra lo stato di tensione residua indotto dalla fabbricazione del materiale e l'evoluzione del sistema di cricche. Si può quindi affermare che i valori di tenacità a frattura pubblicati in letteratura non possono essere considerati proprietà intrinseca di materiali prodotti da differenti produttori, ma devono essere considerati come tenacità a frattura apparenti di strati superficiali di particolari compositi carbonio-grafite.

I valori di tenacità a frattura ottenuti con la formula di Anstis ed il loro limite determinato in base alla minima lunghezza di cricca ammessa [9] sono stati riportati in diagramma in funzione delle lunghezze di cricca misurate (Figura 4). Tenuto conto che le cricche coniche danneggiano fortemente lo strato, in accordo con quanto ipotizzato da Anstis, è stato deciso di escludere dall'insieme delle cricche accettabili quelle le cui semilunghezze (c) erano minori del diametro medio ($2d$) del cono delineato dalle cricche coniche, misurato al livello della radice dell'indentazione ($290 \mu\text{m}$ nel presente caso). Dal diagramma si può vedere che l'intervallo dei valori accettabili di K_C è fra 0,3 e 2,2 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Tale intervallo può essere considerato troppo grande per poter essere utilizzabile in pratica. Comunque, il fatto che tutti i punti sperimentali giacciono su di una sola linea riflette un fenomeno continuo che causa una continua riduzione del valore di K_C . Siccome l'unico fenomeno continuo è la continua crescita del danno allo strato superficiale man mano che il carico applicato cresce, si può concludere che tale crescita è il meccanismo che controlla la diminuzione di tenacità a frattura. In effetti, lo stato di tensione residua di compressione nello strato superficiale si riduce all'accumularsi del danno, finché i suoi effetti tendono ad annullarsi. Quindi, si possono interpretare valori di K_C decrescenti come inerenti a differenti compositi Si-LTI PyC-grafite caratterizzati da differenti stati di tensione residua di compressione.

Poiché, per intenti pratici di progettazione, una valvola cardiaca deve essere giudicata nella sua integrità, senza tenere conto di danneggiamenti estesi causati da carichi talmente alti da essere impossibili in esercizio, si propone una procedura convenzionale per determinarne la tenacità a frattura. Dopo aver condotto un certo numero di prove su campioni fabbricati come le valvole, cioè nelle stesse condizioni e con lo stesso rapporto fra strato ricoprente e substrato, la tenacità a frattura si determina dall'intersezione della linea di regressione dei punti sperimentali e la linea di esclusione verticale, basata sul diametro medio del cono delineato dalle cricche coniche misurate alla radice dell'indentazione, vedere Figura 4. Questa procedura consente di enucleare un valore di K_C unico, che in questo caso è di 2,3 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ (vedere linea verticale tratteggiata in Figura 4).

5. Conclusioni

Indentazioni Vickers condotte su campioni compositi Si-LTI PyC-grafite, affiancate da osservazioni

tramite microscopia ottica ed elettronica a varie distanze dalla superficie, hanno permesso di stabilire che si sviluppano tre differenti sistemi di cricche al crescere del carico applicato dall'indentatore:

1. un sistema di cricche radiali, che si origina all'interfaccia fra strato e supporto, con direzione parallela alle diagonali dell'indentazione; le cricche si arrestano ad una certa distanza dalla superficie se lo strato è abbastanza spesso (almeno 0,35-0,4 mm), altrimenti emergono alla superficie;
1. un sistema di cricche radiali superficiali, che nasce dagli spigoli dell'indentazione e si unisce al precedente sistema di cricche;
1. un sistema di cricche coniche, che emana giusto al di sotto della radice dell'indentatore.

Ulteriori cricche si sviluppano a carichi crescenti, contribuendo ad innalzare ulteriormente il livello di danno dello strato.

Non è possibile misurare valori assoluti di tenacità a frattura di strati di carbonio pirolitico, poichè vi è la presenza di stati di tensione residua che si originano dal processo di fabbricazione, e sono controllate dalla differenza dei coefficienti di espansione termica fra strato e substrato durante il raffreddamento dalla temperatura di deposizione. Al contrario, valori di K_C misurati tramite indentazione superficiale riflettono ciascuno un particolare tipo di composito e come esso è stato ottenuto mediante la fabbricazione, e lo sviluppo dei processi di danno nello strato prima della nucleazione e la propagazione di cricche in superficie. Basandosi sulle considerazioni sopra espresse, si è proposta una procedura convenzionale mediante indentazione superficiale per determinare la tenacità a frattura.

6. Bibliografia

1. Schoen, F.J., Carbon, Vol. 11, 1973, pp. 413-414.
2. Odell, J.A., Durandt, J., Shama, D.M. and Vythilingum, S., Ann. Thorac. Surg., Vol. 39, 1985, pp. 569-572.
3. Klepetko, W., Moritz, A., Mlczoch, J., Schurawitzki, H., Domanig, E. and Wolner, E., J. Thorac. Cardiovasc. Surg., Vol. 97, 1989, pp. 90-94.
4. Ritchie, R.O., Dauskardt, R.H., Yu, W. and A.M. Brendzel, J. of Biomed. Mater. Res., Vol. 24, 1990, pp. 189-206.
5. Dauskardt, R.H., Ritchie, R.O., Takemoto, J.K. and Brendzel, A.M., J. of Biomed. Mater. Res., Vol. 28, 1994, pp. 791-804
6. Dauskardt, R.H., Ritchie, R.O. and Brendzel, A.M., Bioceramics Proceedings of the 6th International Symposium on Ceramics in Medicine, Vol. 6, Edited by P. Ducheyne and D. Christiansen, Philadelphia (USA), 1993, pp. 229-236.
7. Gilpin, C.B., Haubold, A.D. and Ely, J.L., Bioceramics Proceedings of the 6th International Symposium on Ceramics in Medicine, Vol. 6, Edited by P. Ducheyne and D. Christiansen, Philadelphia (USA), 1993, pp. 217-223.
8. Bokros, J.C., Carbon, Vol. 3, 1965, pp. 17-29.
9. Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R. and Marshall, D.B., J. Am. Cer. Soc., Vol. 64, 1981, pp. 533-538 (I) - 539-543 (II).
10. Cook, R.F. and Pharr, G.M., J. Am. Cer. Soc., Vol. 73, 1990, pp. 787-817.
11. Ely, J.L., Stupka, J. and Haubold, A.D., J. Heart Valve Dis., Vol. 5, suppl. I, 1996, pp. S65-S71.
12. Ponton, C.B. and Rawlings, R.D., Mater. Sc. and Technol., Vol. 5, 1989, pp. 865-871.

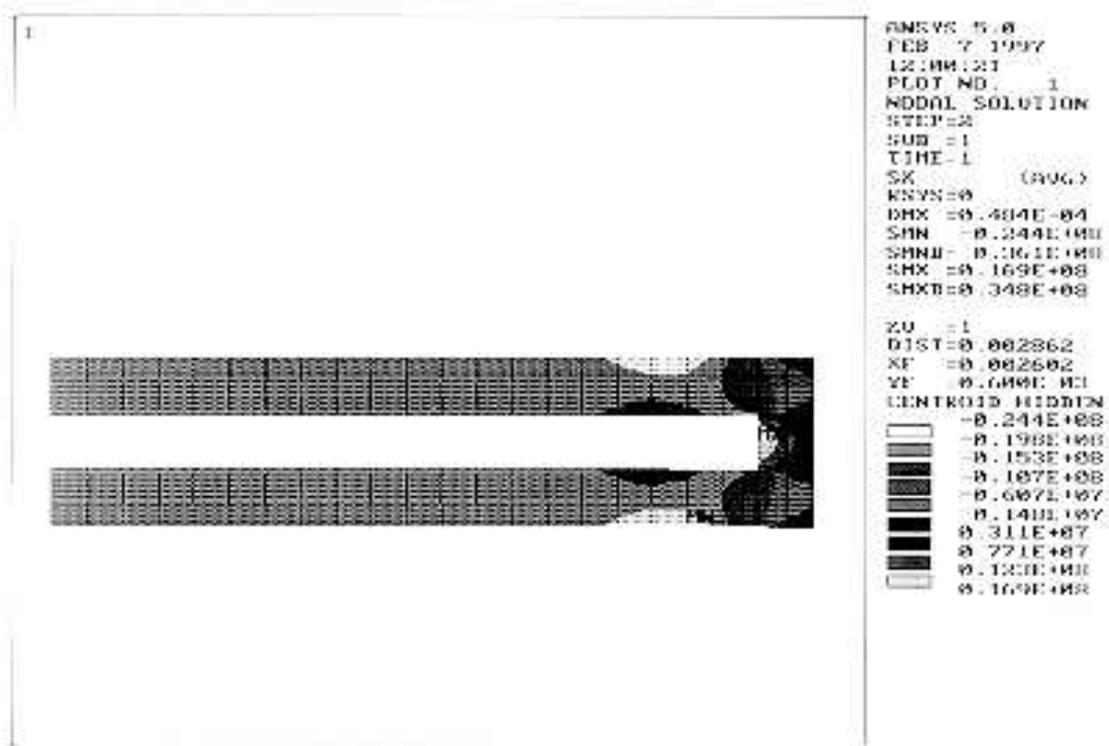


Figura 1: tensioni residue negli strati di PyC per compositi 0,4/0,4 mm PyC-grafite.

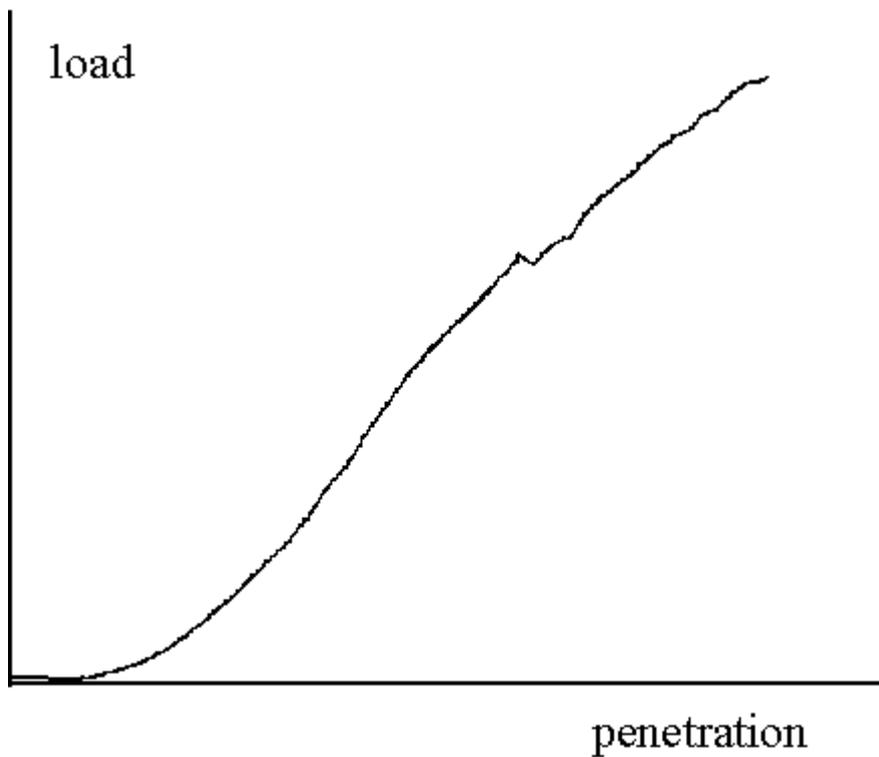


Figura 2: diagramma schematico carico-penetrazione dell'indentatore.

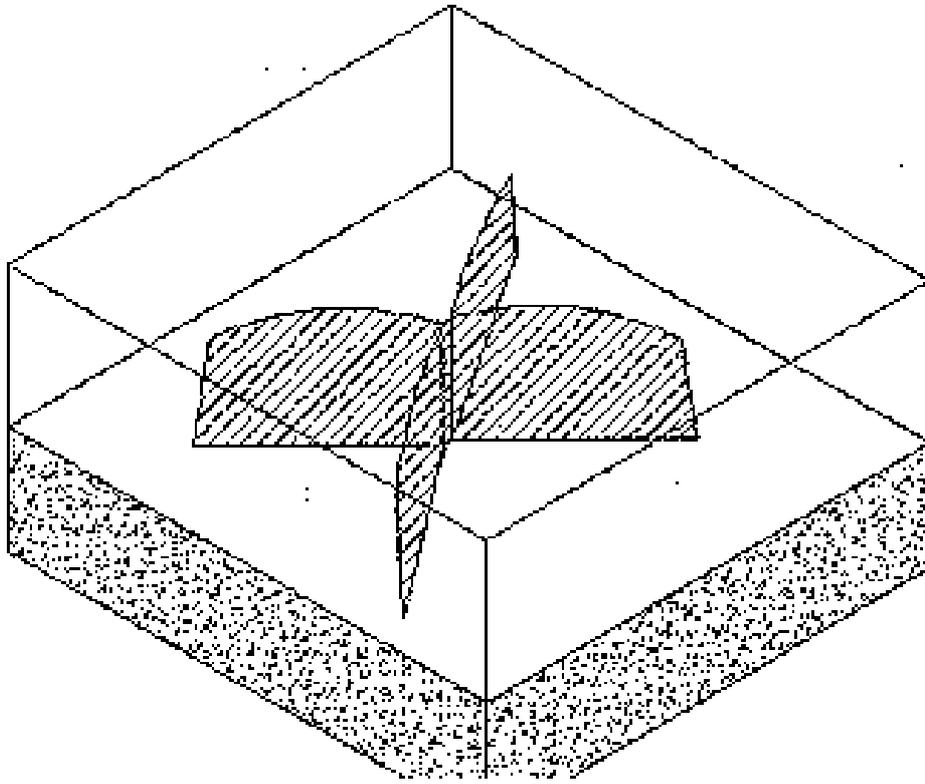


Figura 3: primo sistema di cricche radiali che si sviluppa al di sotto delle indentazioni Vickers.

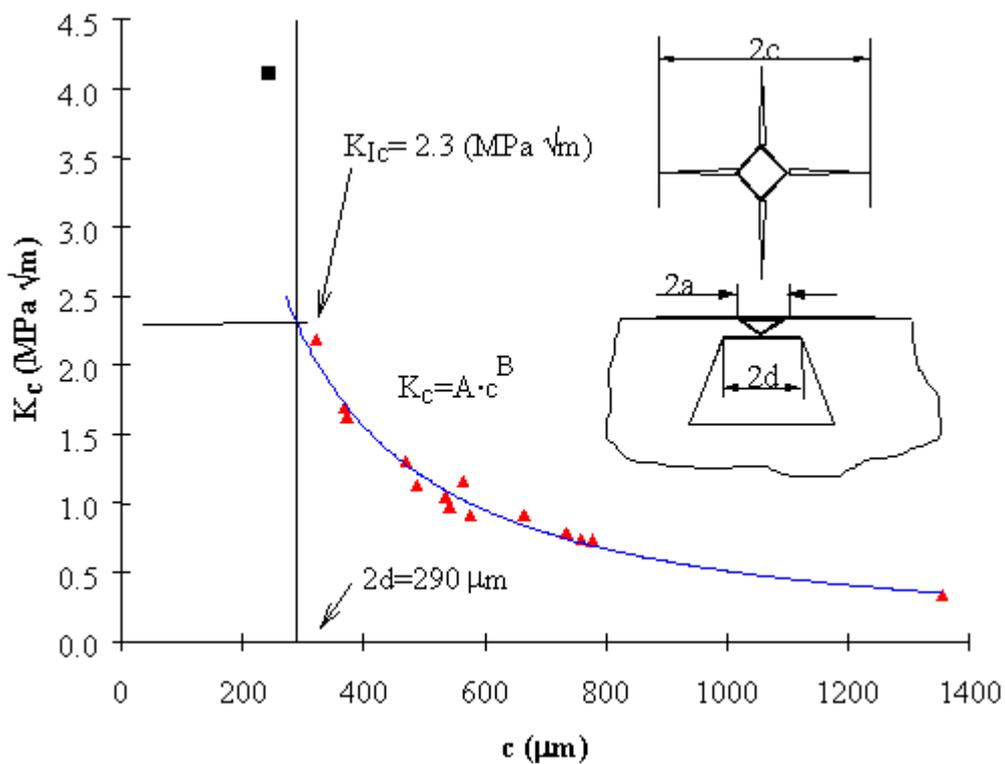


Figura 4: tenacità a frattura apparente in funzione della lunghezza di cricca per compositi PyC-grafite.

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

Versione HTML realizzata da

