



RESISTENCIA Y TENACIDAD DE NITRURO DE SILICIO SINTERIZADO CON ADICIONES DE ITRIA, MAGNESIA Y ALUMINA.

Ordóñez S., Rodríguez J.M., Castro F. y Gil J.

CEIT (Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa),  
Apartado 1.555  
20080 - SAN SEBASTIAN

**Resumen.** - Se presentan las propiedades mecánicas (módulo elástico, dureza, tensión de rotura y tenacidad) de dos composiciones de nitruro de silicio sinterizado (sinter-HIP) con adiciones de itria-magnesia o itria-alúmina. En ambos casos, transformando la distribución superficial de diámetro de poros observada en probabilidad de tensiones de fallo (haciendo uso de la tenacidad medida mediante indentación), se obtiene un acuerdo aceptable con la distribución de tensiones de rotura medida.

**Abstract.** - The mechanical properties of two silicon nitride ceramics produced by sinter-HIP with additions of 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 4% MgO and 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  have been measured at room temperature (elastic modulus, hardness, rupture strength and toughness by indentation). For both compositions, the frequency distribution of rupture strengths is explained by failure from surface pores. The failure probability deduced from the measured pore size distributions, using the measured indentation toughness and assuming a weakest-link failure process, agrees well with the observed rupture strength distributions.

## 1. INTRODUCCION

La consolidación de nitruro de silicio a temperaturas o presiones técnicamente interesantes es, en general, sólo posible mediante la inclusión de aditivos formadores de una pequeña fracción volumétrica de fase líquida durante el sinterizado. En un programa de investigación dirigido a establecer rutas industriales de fabricación de nitruro de silicio para aplicaciones estructurales y de herramientas de desgaste, se han ensayado adiciones de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , MgO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Con varias composiciones y técnicas de "sinter-HIP" (1750°C y 100 MPa) se han alcanzado densidades que igualan o superan el 98% de la teórica. La estructura está constituida por granos alargados de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (1  $\mu\text{m}$  de diámetro y relación longitud/diámetro aprox. 7) ligados por una matriz intergranular que contiene los aditivos más  $\text{SiO}_2$ .

En esta comunicación se presentan las propiedades mecánicas de dos composiciones seleccionadas de nitruro de silicio (6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 4% MgO, 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtenidas por "sinter-HIP".

## 2. MATERIAL Y TECNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1 Material

Los materiales se prepararon por sinterizado de polvos de nitruro de silicio comerciales (Kemanord, Suecia) de 12  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  de superficie específica (BET) y cuya composición es (en peso):

0,4% Si libre, 0,08% Fe, 0,04% Al, 0,01% Ca,  
0,05% C, 1,5% O

excluido el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (del cual, 91%  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Los aditivos fueron  $Y_2O_3$  de 99,9% de pureza,  $Al_2O_3$  (99% de pureza) y  $MgO$  (99,96% puro).

Las mezclas se realizaron en trommel de polietileno con bolas de nitruro de silicio (48 h). Los polvos mezclados se compactaron uniaxialmente a 100 MPa, resultando densidades en verde de 52 a 54% de la densidad teórica.

La consolidación se efectuó por "sinter-HIP", utilizando un crisol de grafito y atmósfera de Ar. Las muestras se protegieron mediante una mezcla de polvo de  $Si_3N_4$  y BN a partes iguales. El sinterizado se realizó a 1750°C (calentamiento a 20°C min<sup>-1</sup>) en tres fases: 45 min a 0,5 MPa, elevación de la presión hasta 100 MPa durante 30 min y mantenimiento a esa presión durante 15 min, seguido de enfriamiento lento y depresurización a 400°C.

La microestructura de los materiales sinterizados consiste en cristales alargados de  $\beta-Si_3N_4$  de sección aproximadamente hexagonal, diámetro equivalente de aprox. 1  $\mu m$  y longitud 7  $\mu m$ , ligados por una matriz cristalina constituida por los aditivos y una fase intergranular amorfa que además contiene  $SiO_2$ .

Detalles de los procesos que ocurren durante el sinterizado de estos materiales y de las microestructuras resultantes han sido ya objeto de otras publicaciones [1, 2].

La densidad media de ambos materiales obtenidos con el proceso descrito fue 97,6% de la teórica para el material con magnesia (coeficiente de variación, CV=0,0045) y 97,7% (CV=0,0052) para el material con alúmina. Es decir, una densidad muy uniforme y una porosidad relativamente baja.

## 2.2 Ensayos mecánicos

### 2.2.1 Dureza y tenacidad por indentación

La dureza de los dos materiales estudiados se ha medido por indentación Vickers con carga de 5 Kgf, sobre superficies pulidas con alúmina de 1  $\mu m$  (tras pulido previo con disco diamantado). Se utilizaron para este fin los fragmentos de las probetas de flexión (ver siguiente apartado). Se

realizaron dos o tres indentaciones por muestra, es decir, más de 30 medidas equivalentes por cada material.

Las impresiones Vickers generaron grietas semicirculares perpendiculares a la superficie y coincidentes con la orientación de las diagonales de la huella. De la medida de estas huellas se dedujo la tenacidad de indentación,  $K_c$ , a partir de la expresión semiempírica [3]:

$$K_c = 0,016 (E/H_v)^{1/2} (P/a)^{3/2} \quad (1)$$

siendo P la carga utilizada (5 Kgf), a el radio de la grieta, E el módulo de Young y  $H_v$  la dureza Vickers. Con los valores del módulo de Young y de dureza medidos, los resultados son similares a los que se obtienen de la correlación empírica entre medidas de  $K_{Ic}$  por métodos contrastados de Mecánica de la Fractura y parámetros de indentación de nitruro de silicio [4]:

$$K_c = 0,073 (P/a^{3/2}) \quad (2)$$

o de otras expresiones más recientes [5] (véase [6] para una revisión muy completa sobre la medida de la tenacidad por métodos de indentación).

### 2.2.2 Módulo elástico y tensión de rotura

El módulo elástico y la resistencia a la rotura se han medido mediante un ensayo de flexión con cuatro apoyos de acuerdo con la norma US MIL-STD-1942 (MR), 1983, utilizando probetas prismáticas de 3x4x45 mm, con 20 mm de longitud entre apoyos centrales y 40 entre laterales.

Los ensayos se realizaron con una velocidad de desplazamiento de 0,05 mm min<sup>-1</sup> y su duración (flecha aprox: 0,2 mm) fue de 4 min. La flecha se midió con un transductor de alta sensibilidad y ello permitió determinar el módulo elástico, E, de las muestras. Como tensión de rotura,  $\sigma_f$ , se ha consignado la tensión máxima de tracción, correspondiente a los 80 mm<sup>2</sup> de superficie entre las posiciones de los 2 apoyos centrales, en la cara opuesta a la de contacto.

Las probetas se prepararon presinterizando

prismas sobredimensionados (calentamiento a 1650°C, 60% de densidad) que se mecanizaron a dimensiones próximas a las finales (salvo contracción), y, tras el sinterizado final, necesitaron sólo la fase de acabado por pulido descrita en el apartado anterior. Esta técnica permite preparar económicamente las probetas y eliminar de las mismas las tensiones y defectos residuales asociados al mecanizado.

Se ensayaron 13 probetas por cada material a temperatura ambiente y un número menor a 500°C (8 y 7 ensayos para, respectivamente, los materiales con magnesia y alúmina). Los ensayos se efectuaron en aire y en las mismas condiciones que los ensayos a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS

3.1 Ensayos mecánicos

Los resultados medios de los ensayos se resumen en la Tabla 1. Los niveles de dureza y resistencia son muy similares para los dos materiales y la tenacidad es claramente superior para el que contiene magnesia, en consonancia con resultados de la bibliografía y con la mayor plasticidad de la magnesia frente a la alúmina.

Tabla 1

Resultados medios de dureza, tenacidad (por indentación), módulo de Young y resistencia a la rotura (entre paréntesis: coeficiente de variación).

T(°C)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -6%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4%MgO		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -6%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	20	500	20	500
HV(5Kgf)	1454(4,2%)	---	1432(1,6%)	---
K <sub>C</sub> (MPa/m)	6,90(4,8%)	---	5,18(2,25%)	---
E(MPa)	270,2(6,2%)	267,9(4,2%)	259,8(3,2%)	262(1,3%)
σ <sub>f</sub> (MPa)	559,5(8,5%)	555(7,1%)	546(12,1%)	540(13,5%)

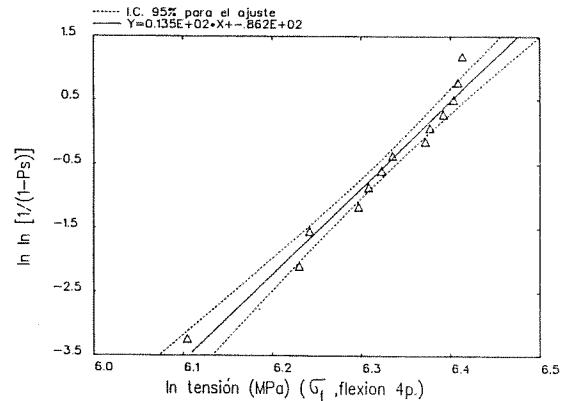


Fig. 1 Diagrama de Weibull de la resistencia a la rotura del nitruro de silicio con 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4%MgO (m=13,5, σ<sub>0</sub>=593 MPa).

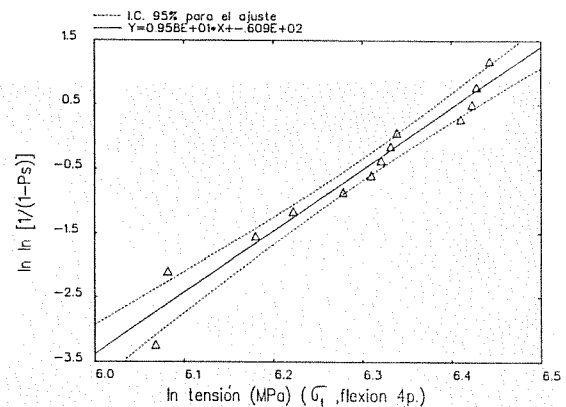


Fig. 2 Id. Fig. 1, para el nitruro de silicio con 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m=9,58, σ<sub>0</sub>=576,5 MPa).

Ni el módulo elástico ni la resistencia a la rotura varían al pasar de temperatura ambiente a 500°C. Finalmente, es claro que con ambas composiciones y el proceso de sinter-HIP descrito se han conseguido niveles de resistencia y tenacidad muy aceptables.

La distribución de valores de resistencia a la rotura de ambos materiales admite aceptablemente un ajuste mediante una función de Weibull de dos parámetros. Las figs. 1 y 2 muestran los correspondientes diagramas de Weibull. La variabilidad del material con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m=9,58) es mayor que la del material con MgO (m=13,5). La variabilidad a 500°C puede considerarse idéntica a la observada a temperatura ambiente.

### 3.2 Observaciones fractográficas

Las probetas de flexión rotas de ambos materiales se examinaron mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM). En el caso de la cerámica con MgO, se detectaron en varios casos los orígenes del fallo, que coincidía con un poro superficial entre 50 y 100  $\mu\text{m}$  de profundidad. Las figs. 3 y 4 muestran dos ejemplos de ellos. La superficie de los poros, que contrasta con el resto de la superficie de rotura (mayoritariamente transgranular) denota que se trata de poros de sinterizado. En las cerámicas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aunque también se detectaron varios orígenes superficiales de fractura delatados por el característico aspecto radial de marcas sobre la superficie de rotura, no se pudo asociar ningún defecto a ese origen.

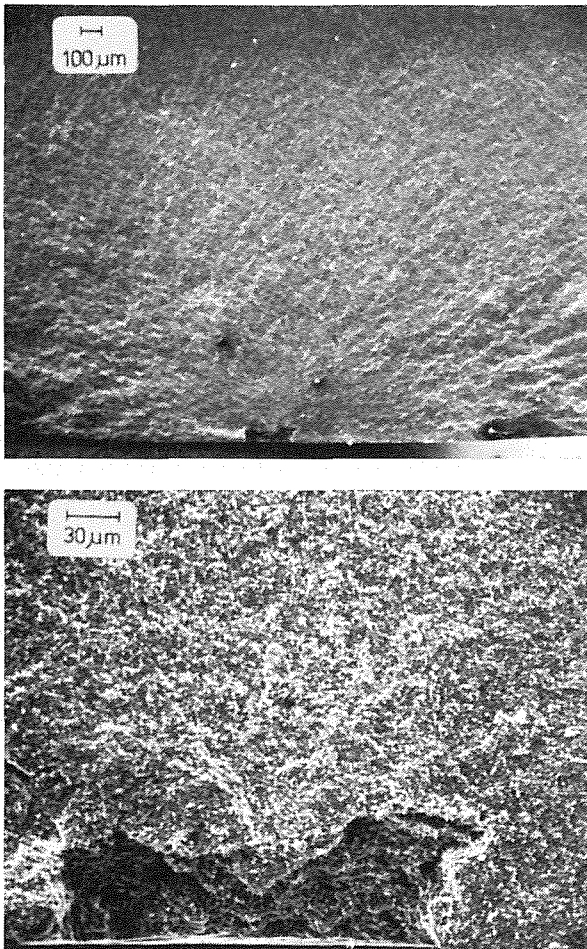


Fig. 3 Ejemplo de origen de rotura en una probeta de flexión del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -6% $\text{Y}_2\text{O}_3$ -4%MgO, asociado a un poro localizado en la superficie de la probeta.

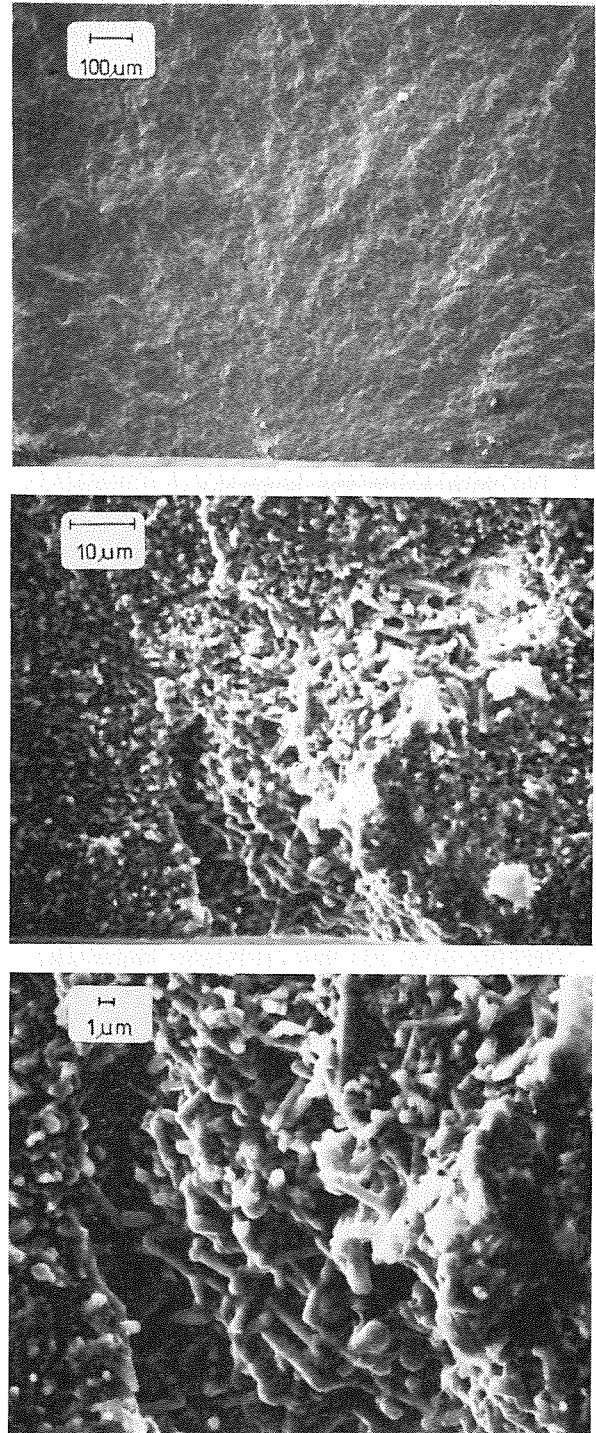


Fig. 4 Id. Fig. 3.

Suponiendo que las probetas fallan por los defectos superficiales observados, es posible comprobar si el tamaño de esos poros justifica la resistencia medida teniendo en cuenta la tenacidad del material deducida de las grietas de indentación. Asimilando los poros a grietas superficiales semicirculares

de idéntica profundidad:

$$K_{Ic} = \sigma \sqrt{\pi a} \tag{3}$$

Con  $K_{Ic}$  igual a  $K_c$ , la tenacidad medida por indentación ( $6,90 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$ ) y una constante de proporcionalidad en (3) igual a 0,71 [7], la resistencia media a la rotura de este material se justifica por fallo provocado por poros de  $96\mu\text{m}$  de tamaño medio, en razonable acuerdo con el tamaño de los asociados a los orígenes de rotura observados. Este acuerdo aconsejó realizar un estudio cuantitativo de la población de poros presente en los dos materiales en estudio.

3.3 Distribución de tamaños de poros y su relación con la probabilidad de fallo

La medida de la frecuencia de tamaños de poros en las secciones pulidas de las probetas de los ensayos de flexión se realizó en el microscopio óptico, utilizando una combinación de campo claro/campo oscuro para cerciorarse de la realidad de los poros encontrados. Se examinaron  $2,6 \text{ mm}^2$  de superficie del  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  y  $10,4 \text{ mm}^2$  del  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los histogramas de frecuencias de poros de diámetro mayor que  $30\mu\text{m}$  se muestran en las figs. 5 y 6.

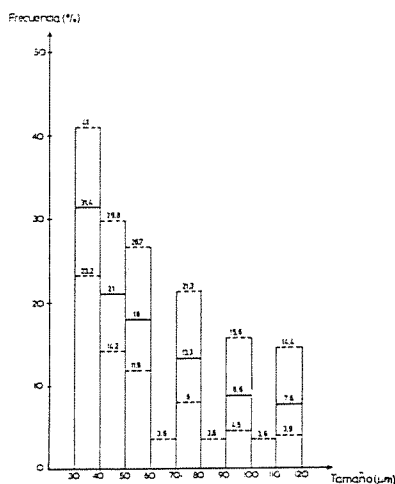


Fig. 5 Histograma de frecuencias de tamaños de poros en la superficie del nitruro de silicio sinterizado con  $6\%Y_2O_3\text{-}4\%MgO$ . La densidad superficial de poros de diámetro mayor que  $30\mu\text{m}$  es  $N_a=40.5 \text{ mm}^{-2}$ .

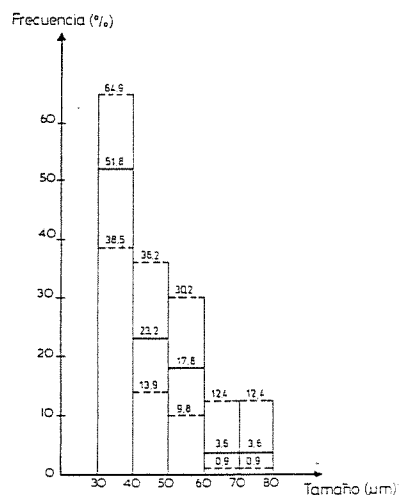


Fig. 6 Id. Fig. 5, material con  $6\%Y_2O_3\text{-}4\%Al_2O_3$ . La densidad superficial de poros de tamaño mayor que  $30\mu\text{m}$  es  $N_a=5,4 \text{ mm}^2$ .

Con una hipótesis de tipo "eslabón más débil" (weakest link), suponiendo que el fallo ocurre por el poro más grande sobre la superficie "activa", S, de los ensayos de flexión con cuatro apoyos (la superficie sometida a tracción máxima), la probabilidad de fallo en el ensayo MIL puede calcularse como,

$$\phi(\sigma) = 1 - \exp[-NaS\{1-F(t)\}] \tag{4}$$

en donde F(t) es la frecuencia acumulada de poros de tamaño  $t \approx (K_{Ic}/\sigma)^2/\pi$ , de acuerdo con la ec. (3). Suponiendo  $a=t/2$ , las probabilidades de fallo se han calculado a partir de los histogramas de las figs. 5 y 6. Los resultados se han representado en las figs. 7 y 8 en forma de diagramas de Weibull para compararlos con la probabilidad de fallo calculada a partir de las medidas experimentales de resistencia, figs. 3 y 4.

En el caso del  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}6\%Y_2O_3\text{-}4\%MgO$ , la probabilidad de fallo que se predice a partir de la densidad superficial de poros no se ajusta completamente a una distribución de Weibull de dos parámetros, pero la probabilidad de fallo por los pros de mayor tamaño,  $t > 90\mu\text{m}$ , tiende hacia una recta de pendiente coincidente con la experimental (m calculado entre 11,5 y 14,8 frente al experimental,  $m=13,5$ ). En términos de tensión

(abscisa), el decalaje es de sólo un 20% por defecto, perfectamente excusable dadas las varias simplificaciones groseras con las que se está trabajando (forma y naturaleza de los poros y baja precisión tanto de los parámetros de la función de Weibull de la resistencia como de la función de distribución de los poros, que exigirían un número de medidas mayor).

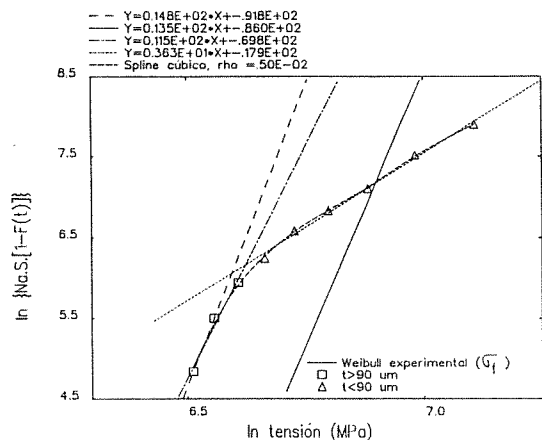


Fig. 7  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . Probabilidad de fallo (ensayo de flexión) por poros superficiales asimilados a grietas superficiales semicirculares (hipótesis de "weakest link") calculada a partir del histograma de la Fig. 5. A trazo continuo, probabilidad de fallo experimental.

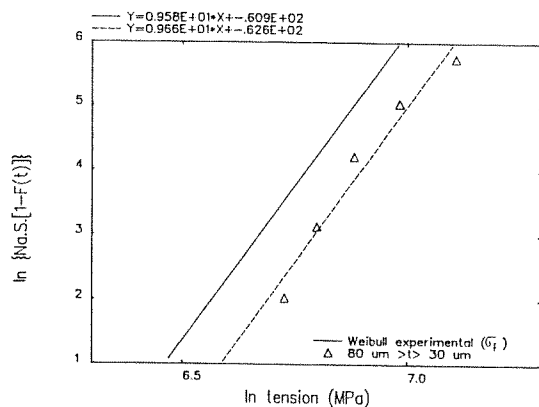


Fig. 8 Id. Fig. 7, para  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , calculada a partir del histograma de la Fig. 6.

En términos de fiabilidad, la rama de la predicción de probabilidad de fallo correspondiente a los poros con  $t < 90 \mu\text{m}$ , que se desvía hacia  $m=3,6$  con una transición bastante brusca, supone que las predicciones de probabilidad de fallo por extrapolación de las medidas de flexión a tensiones muy altas o zonas cargadas de muy pequeño tamaño ( $S \leq 0,5 \text{ mm}^2$ ) serían conservadoras.

En el caso del  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fig. 8, la probabilidad de fallo calculada a partir de la distribución de tamaños de intersecciones de poros con la superficie reproduce la probabilidad de fallo medida con una discrepancia en tensiones de sólo 13%.

#### 4. COMENTARIO

La fractura de las cerámicas técnicas se origina muy frecuentemente en poros, que pueden ser efectivos individualmente o agrupados, por lo que la modelización del fallo a partir de poros es abundante en la bibliografía (ver ref. [8] para una somera revisión). La modelización más sencilla es la utilizada aquí, asimilando el poro a una grieta semicircular o semielíptica de diámetro igual al del poro más un semitamaño o tamaño de grano (mayoración que aquí es irrelevante, dado el valor de ese tamaño frente al de los poros activos). Para los dos materiales descritos, esta modelización permite reproducir aceptablemente la dispersión de tensiones de rotura observada experimentalmente. Una modelización más sofisticada -basada, por ejemplo, en la propagación inestable de grietas de tamaño de un grano de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  desde la superficie del poro [8-10]- conduciría a la predicción de una dispersión de valores de resistencia a la rotura mucho menor que la observada (módulo de Weibull mucho mayor). Aunque es necesaria una verificación mejorando la precisión de las distribuciones de tamaños observadas y midiendo la distribución de frecuencias de rotura con otros ensayos distintos del utilizado, de este trabajo se concluye que, en los dos materiales desarrollados, la porosidad de gran tamaño originaria del sinterizado es la responsable del nivel de resistencia observado y de su dispersión.

## 5. CONCLUSIONES

- Se han desarrollado por consolidación mediante sinter-HIP dos composiciones de nitruro de silicio con niveles de resistencia y tenacidad muy aceptables para uso estructural.
- El nivel de la resistencia a la rotura y su dispersión están determinados, en ambos materiales, por la fracción de poros de sinterizado de gran tamaño ( $>30\mu\text{m}$ ).
- En el ensayo de flexión con cuatro apoyos, el fallo se origina en los poros que interseccionan la superficie. Su efecto puede asimilarse al de grietas superficiales semicirculares de idéntico tamaño. La probabilidad de fallo es compatible con una hipótesis tipo "weakest link".

## REFERENCIAS

- [1] Iturriza, I., Echeberria, J. y Castro, F. (1988), "Proc. Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing of Materials: Applications and Developments". Amberes (Bélgica).
- [2] Iturriza, I., Castro, F. y Fuentes, M. (1989). *J. Mater. Sci.*, 24, 2047.
- X [3] Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R. y Marshall, D.B. (1981). *J. Amer. Ceram. Soc.*, 64, 533.
- [4] Levis, M.H., Fung, R. y Taplin, D.M.R. (1981). *J. Mater. Sci.*, 16, 3437.
- [5] Tanaka, K. (1987). *J. Mater. Sci.*, 22, 1501.
- X [6] Ponton, C.B. y Rawlings, R.D. (1989). *Mater. Sci. Technol.*, 5, 865 y 961.
- [7] Raju, I.S. y Newman, J.C. (1979), *Eng. Fracture Mech.*, 11, 817.

- [8] Rice, R.W y Lewis, D. (1983), "Fracture Mechanics of Ceramics", vol. 5: "Surface Flaws, Statistics and Microcracking", p. 659. R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman y F.F. Lange, eds. Plenum Press, New York.
- [9] Shetty, D.K., Rosenfield, A.R. y Duckworth, W.H. (1983). Id. ref [8], p. 531.
- [10] Baratta, F.I. y Parker, A.P. (1983), Id. ref. [8], p. 543.

## AGRADECIMIENTO

El contenido de este artículo es resultado de investigaciones desarrolladas en el proyecto PA86-0269, "Fiabilidad Mecánica de Cerámicas Estructurales", financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica, encuadrado dentro del Programa Sectorial de Promoción del Conocimiento del Ministerio de Educación y Ciencia. Los autores agradecen también la financiación del Departamento e Industria y Comercio del Gobierno Vasco, que ha permitido llevar a cabo el proyecto.