

FATIGA EN MATERIALES DE NITRURO DE SILICIO

J. Bermudo, M. Li*, M. J. Reece* y M. I. Osendi

Inst. Cerámica y Vidrio, CSIC
28500 Arganda del rey. Madrid.*Queen Mary and Westfield College
University of London. London.

Resumen. En el presente trabajo se estudia el comportamiento de materiales de nitruro de silicio en condiciones de fatiga cíclica. Los dos materiales analizados se procesaron de forma similar, utilizando también el mismo tipo y cantidad de aditivo para la sinterización. La principal diferencia entre ambos era las características de los polvos de partida, previamente determinadas. Las fases cristalinas presentes se determinaron utilizando técnicas de difracción de rayos X, y las características microestructurales mediante microscopía electrónica de barrido. Para los ensayos, se mecanizaron probetas compactas de tensión. Se sometieron a ciclos de tensión-tensión, utilizando una frecuencia de 10 Hz y un valor de $R=0.125$, y además, se realizaron ensayos estáticos. Los resultados de crecimiento subcrítico se interpretaron en función de la ecuación de Paris. Finalmente se realizó una discusión de los posibles mecanismos de fatiga en estos materiales, comparando con resultados previos.

Abstract. In the present work, the cyclic fatigue behaviour of two silicon nitride materials has been investigated. Both ceramics were obtained in the laboratory, under the same processing conditions, from two type of silicon nitride powders. Materials have been fully characterized using conventional techniques of DRX and SEM. Fatigue tests have been performed under tension-tension conditions on compact-tension specimens at a frequency of 10 Hz and load rate of $R=0.125$. Crack growth has been measured with a travelling microscope focused on the surface specimen. Crack growth parameters have been obtained from the Paris equation, and fatigue mechanisms have been analyzed and associated to microstructural effects.

1. INTRODUCCIÓN

Es notable el esfuerzo invertido durante los últimos quince años en mejorar el comportamiento en fractura de los materiales cerámicos. Esta labor ha sido especialmente destacada en el caso de los materiales de nitruro de silicio, lo cual ha permitido un aumento paulatino en la tenacidad y resistencia de este material [1].

El aumento en la tenacidad del Si_3N_4 parece estar directamente relacionado con el desarrollo de una microestructura de tipo bimodal, en la que se desarrollen granos elongados o con una elevada relación de aspecto. Estos granos parece que actúan como ligaduras o puentes que disminuyen la tensión del extremo de la grieta, o bien favorecen su deflexión [2]. Al reforzamiento desarrollado en estos materiales, como consecuencia de la particular microestructura, se le conoce en la literatura como reforzamiento *in-situ* o *autoreforzamiento* [2,3].

Sin embargo, no ha sido tan profusamente estudiado el comportamiento de este tipo de materiales en condiciones

de fatiga [4,5,6], y en concreto, cómo afectan las condiciones cíclicas de carga al autoreforzamiento

En este trabajo se pretende estudiar la fatiga de dos materiales de nitruro de silicio, analizar las posibles diferencias entre ambos, y relacionar su comportamiento con micromecanismos en el extremo de la grieta.

2. MATERIALES

Se han empleado dos tipos de polvos de Si_3N_4 , uno de ellos comercial (N) y el otro (S), en vía de desarrollo por una empresa española, obtenido por reacciones de autocombustión [7]. Las características de ambos polvos se reflejan en la Tabla 1.

Como consecuencia de los distintos modos de síntesis, las características de ambos polvos son muy diferentes. Para la sinterización de los polvos se añadió 10% en peso de aditivos oxidicos, Y_2O_3 , y se prensaron en caliente a la temperatura de 1750°C y 50 MPa de presión, en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 1. Características de los polvos de partida

	Si ₃ N ₄ (N)	Si ₃ N ₄ (S)
d ₅₀ (μm)*	0.8	0.4
S _{BET} (m ² /g)**	22	11.7
Oxígeno (%)	1.9	2.4
Carbono (%)	0.18	0.99
Impurezas(%)	Fe: 0.1	Fe:0.05ppm

(N): Starck, Alemania. LC12.

(S): SHS España. Molido 29h.

* tamaño medio de partícula

** Superficie específica

Las características más destacables de los materiales densificados, tales como la densidad final, las fases presentes y el módulo de elasticidad de ambos nitruros se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de los materiales

	Si ₃ N ₄ (N)	Si ₃ N ₄ (S)
ρ (g/cm ³)	3.26	3.22
E (GPa)	289	326
Fases: M m	β-Si ₃ N ₄ Y _{4,67} Si ₃ O ₁₃	β-Si ₃ N ₄ Y _{4,67} Si ₃ O ₁₃

M: mayoritaria

m: minoritaria

3. ENSAYO DE FATIGA

Se mecanizaron probetas de dimensiones 37.5x4x30 en mm, a partir de los discos obtenidos en el prensado en caliente. Para poder sujetar la muestra a las mordazas, se perforaron en las probetas dos agujeros de 5mm de diámetro simétricamente, como se indica en la figura 1.

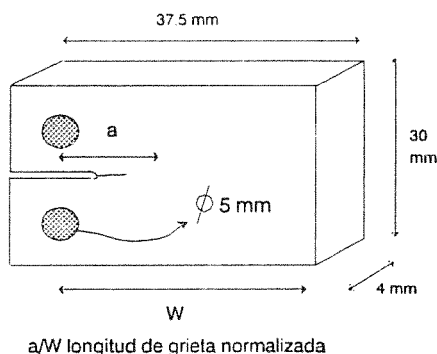


Figura 1. Esquema de la geometría de la probeta.

En el eje central de cada probeta se mecanizó una entalla de aproximadamente 10 mm de longitud con un disco de diamante. Además, en el nitruro de silicio S, para conseguir un crecimiento estable de grieta, fue necesario introducir una pregrieta forzando una cuña en la entalla.

Las probetas se sujetaban a las mordazas mediante dos tornillos introducidos en los dos orificios (Figura 1), fijándolos con pegamento epoxi mientras se aplicaba una ligera tracción en la máquina de ensayos, con objeto de conseguir una perfecta alineación. La apertura de la grieta se medía mediante una galga extensométrica adherida a un extremo de la probeta. La carga y la apertura de la grieta se recogían simultáneamente en un registro x-y. La velocidad de crecimiento de la grieta se seguía con un microscopio focalizado en la superficie de la muestra y conectado a una cámara de televisión, consiguiéndose una resolución de 10 μm en la medida de la longitud de la grieta.

Todos los ensayos de fatiga se realizaron en una máquina servohidráulica, a temperatura ambiente y en la atmósfera del laboratorio, en control de carga con R=0.125 y utilizando una frecuencia de 10 Hz.

El factor de intensidad de tensiones aplicado, K, se determinó a partir de la expresión de Wilson-Newman [8]:

$$\frac{KBw^{1/2}}{P} \frac{2 \cdot a/w}{(1-a/w)^{3/2}} \times [0.8072 \cdot 8.858(a/w) - 30.32(a/w)^2 + 41.088(a/w)^3 - 24.15(a/w)^4 + 4.915(a/w)^5]$$

Siendo P la carga aplicada, a la longitud de la grieta, y B, w son dimensiones de la probeta, dadas en la figura 1. La expresión anterior es válida para longitudes de grieta normalizada en el rango 0.2 < a/w < 1 [8].

Cuando la grieta normalizada había alcanzado una longitud de 0.3-0.4, las probetas se sometieron a cargas estáticas, con objeto de observar el crecimiento de grieta en condiciones estáticas.

4. CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES

La microestructura de ambos materiales se observó mediante MEB en muestras pulidas y atacadas químicamente. En las figuras 2 y 3 se muestran fotografías representativas de dichas microestructuras. Como consecuencia del ataque con NaOH, la fase secundaria no se observa, ya que ha sido lixiviada, y solo se pueden ver los granos de nitruro de silicio. Dada la importancia que tiene la relación de aspecto de los granos en este tipo de materiales [2,3], se obtuvo una estimación de la misma, midiendo un promedio de 100 granos, en ambos nitruros. Los resultados se reflejan en la Tabla, e indican que ambos materiales son semejantes desde el punto de vista microestructural.

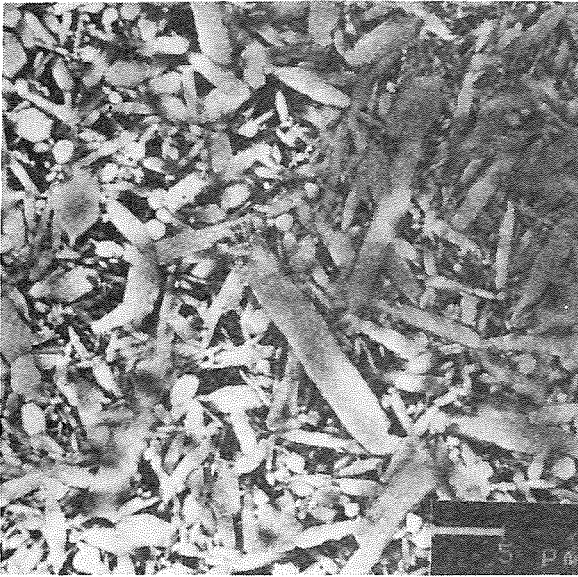


Figura 2. Microestructura de MEB del Si₃N₄ (N).

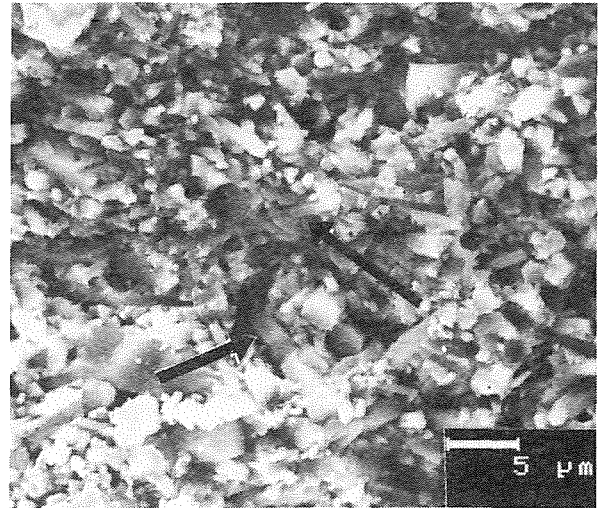


Figura 4. Superficie de fractura en el Si₃N₄ (S) después del ensayo de fatiga. Se indican las zonas donde ha habido extracción de granos.

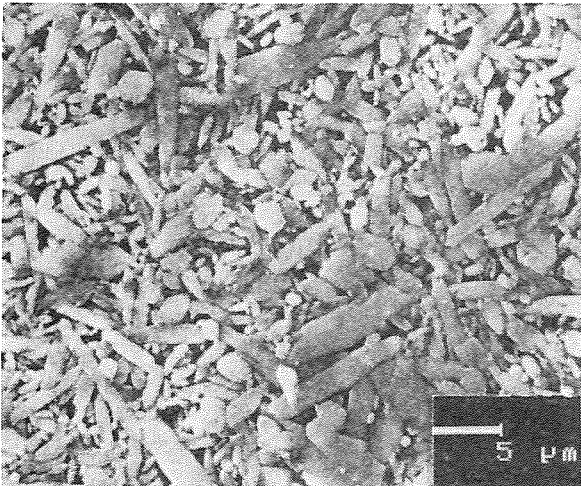


Figura 3. Microestructura de MEB del Si₃N₄ (S).

Tabla 3. Parámetros microestructurales.

	Si ₃ N ₄ (N)	Si ₃ N ₄ (S)
L (μm)	5.0	5.0
r.a.	4.1	4.3

L: diámetro máximo de grano

r.a.: relación de aspecto

Las superficies de fractura de ambos materiales, después del ensayo de fatiga, fueron también estudiadas en el MEB. Las superficies eran bastante similares en los dos nitruros, mostrándose en la figura 4 una de ellas. Estas superficies mostraban una fractura fundamentalmente transgranular en ambos casos, y también se observaba arranque o extracción de algunos granos. El aspecto de estas superficies era similar a lo largo de toda la extensión de la grieta.

5.RESULTADOS

En las figuras 5 y 6, se representan los valores de K máxima en función de la longitud normalizada de la grieta, para los materiales N y S, respectivamente. Los valores de la carga máxima también se indican en las gráficas. La carga máxima se seleccionó para producir crecimientos de grieta razonables, de forma que, cuando estos aumentaban muy rápidamente, se disminuía dicha carga. En las gráficas también se representan los datos estáticos.

Comparando las figuras 5 y 6, se observa que el Si₃N₄ (S) empieza a propagarse para valores menores de K, ya que en esta muestra se había introducido la pregrieta. Los valores estimados de K umbral, por debajo de los que no se detectaba crecimiento de grieta, fueron entorno a 4.4 Mpam^{1/2}, en ambos nitruros. Este valor es similar a los obtenidos por otros autores para el K umbral en Si₃N₄, en similares condiciones de carga [4,6]. El valor umbral de K para el ensayo estático era prácticamente igual en ambos materiales (≈6 Mpam^{1/2}), superior al obtenido para el ensayo cíclico, como también ocurre en la alúmina [9].

En las figuras 7 y 8 se representan los valores de velocidad de crecimiento de la grieta en función de $\Delta K = K_{max} - K_{min}$ aplicado para los materiales N y S, respectivamente. Están representados también los datos estáticos. Mediante ajuste lineal de los valores representados se ha obtenido el exponente *n* de crecimiento de la ecuación de Paris[4]:

$$da/dN = cte (\Delta K)^n$$

Para conseguir una mejor correlación en los ajustes, se representaron los datos de cada valor de carga máxima de forma independiente. También se realizó un ajuste lineal para la zona estática y se representa en las mismas gráficas. Los exponentes de crecimiento en el régimen estático eran

muy superiores, como se ve en las figuras 7 y 8, aunque los valores de K son mas altos

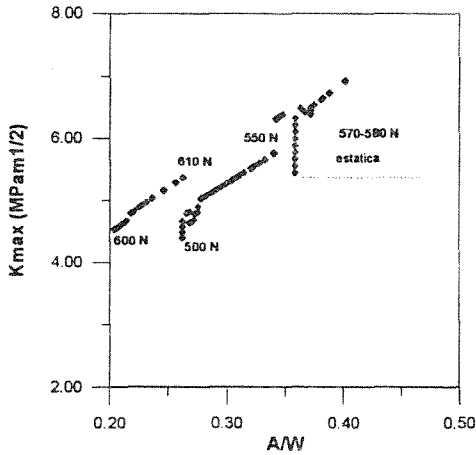


Figura 5. K aplicada en función de la longitud de grieta normalizada para Si_3N_4 (N).

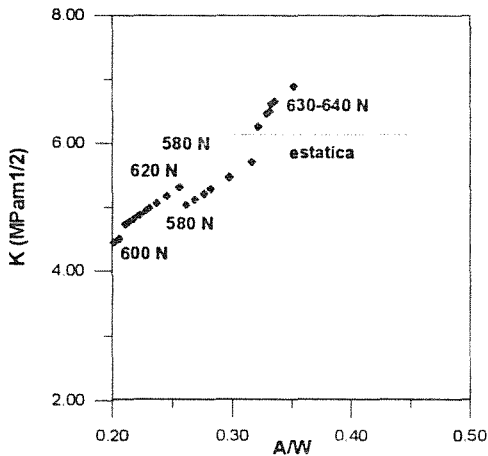


Figura 6. K aplicada en función de la longitud de grieta normalizada para Si_3N_4 (S).

El K_{Ic} se tomó como el valor máximo de K en el ensayo estático, en la zona de crecimiento inestable. En la Tabla 4 se recogen estos valores, junto con el K umbral, y el rango de exponentes n obtenidos en los ensayos cíclicos, determinados para ambos materiales.

Tabla 4. Propiedades de fatiga y tenacidad de Si_3N_4 (S,N)

	K_{umbral} ($MPa\sqrt{m}$)	n	K_{Ic} ($MPa\sqrt{m}$)
Si_3N_4 (N)	4.3	18-23	6.9
Si_3N_4 (S)	4.3	14-25	6.9

Como se puede observar en la Tabla 4 todos los valores son casi coincidentes en los dos nitruros estudiados.

En la figura 9 se muestra la curva de complianza calibrada según datos de Guiu y col [10] para este tipo de geometria (Fig.1) con una grieta libre de tracciones, y, superpuestos, aparecen los puntos de la complianza medida en el ensayo de carga ciclica, para la probeta del nitruro de silicio N. De forma similar, en la figura 10 se representan los datos para la muestra de nitruro S. Se observa, en ambos casos, que la complianza medida es inferior a la complianza calibrada, que no tiene contribución de los ligamentos/puentes.

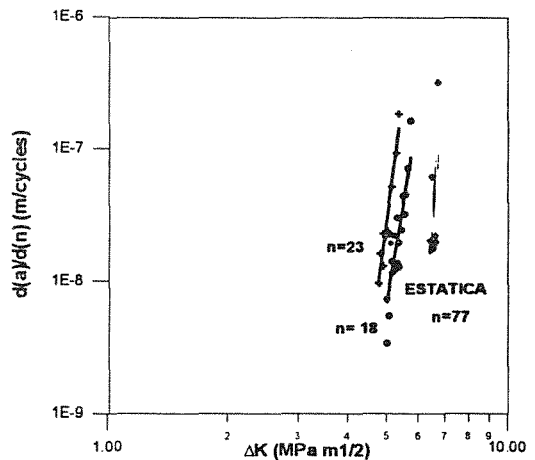


Figura 7. Velocidad de crecimiento de la grieta en función de ΔK aplicado (los datos estáticos están también representados) para Si_3N_4 (N).

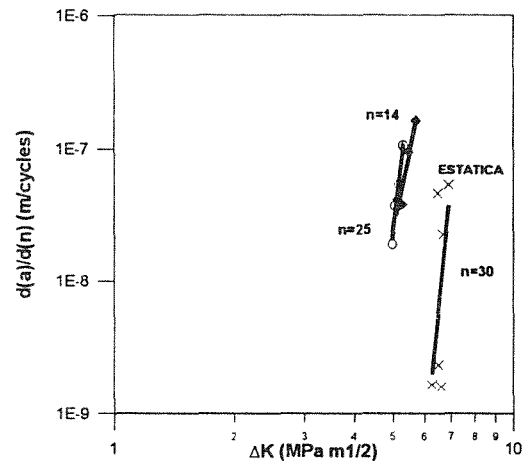


Figura 8. Velocidad de crecimiento de la grieta en función de ΔK aplicado (los datos estáticos están también representados) para Si_3N_4 (S).

6. DISCUSIÓN

Como ya se dijo en la introducción, en los materiales de nitruro de silicio el aumento en su tenacidad viene

determinado por sus características microestructurales. Y concretamente, por la existencia de granos elongados que interfieren el avance de la grieta, actuando como ligamentos que reducen la tensión en el extremo de la grieta. Si se considera que los dos nitruros de silicio estudiados poseen características microestructurales muy próximas, no es de extrañar que su comportamiento mecánico a temperatura ambiente sea bastante coincidente.

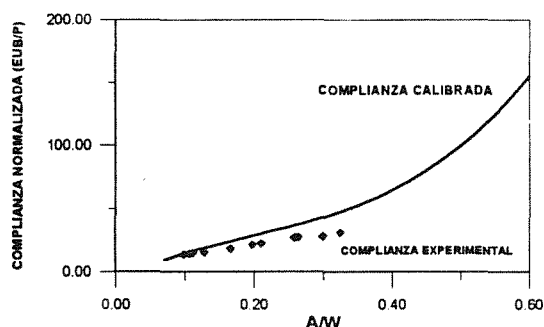


Figura 9. Compliance medida (•) en el material Si_3N_4 (N) comparada con la compliance calibrada (—).

La observación, con el nivel de resolución de MEB, de las superficies de fractura tampoco permite destacar diferencias entre la fractura de ambos materiales. Tampoco se observaron diferencias entre superficies de la grieta en la zona cíclica y en la zona estática. Esta observación concuerda con lo descrito por otros autores [4], y apoya que la fatiga en el Si_3N_4 materiales sea consecuencia de la degradación de los ligamentos, y no un cambio del mecanismo de fractura.

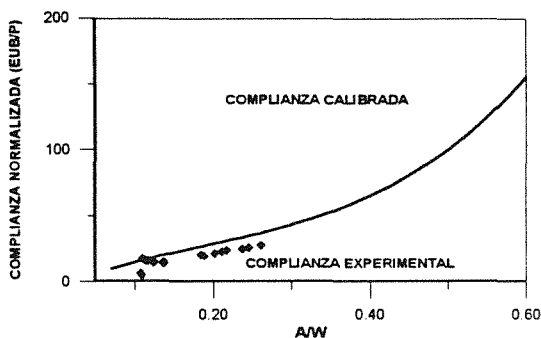


Figura 10. Compliance medida (•) en el material Si_3N_4 (N) comparada con la compliance calibrada (—).

De la observación de las gráficas de la compliance (Fig. 9 y 10), se deduce que hay un cierre de la grieta en ambos materiales, comparada con una grieta libre de tracciones, es decir hay una componente de puenteo durante el avance

de la grieta [4,10]. Y si observamos la microestructura de la figura 4, podemos ver los granos extraídos que la producirían.

Durante los ciclos de carga-descarga, los granos elongados que actúan como ligamentos /puentes, se degradarían como consecuencia del desgaste o la fricción en la intercara matriz/ligamento [4,6,10]. Este efecto de fricción podría ser observado experimentalmente como un proceso de histéresis en las gráficas que representan la carga en función de la apertura de grieta [4,10]. En los experimentos que se describen no se ha observado histéresis en las gráficas de los ciclos de carga, sino un ligero abatimiento de las curvas para $N > 3 \cdot 10^5$ ciclos. Esto probablemente sea consecuencia de los pequeños valores de apertura involucrados en esta histéresis, $\approx 0.1-0.3 \mu\text{m}$ según Ritchie y col. [4,6], difícilmente medibles cuando nos alejamos del extremo de la grieta.

Comparando las velocidades de propagación de grieta para los ensayos cíclicos y estáticos, a los mismos niveles de carga, la velocidad es órdenes de magnitud superior bajo cargas cíclicas. Este efecto, también descrito en alúmina [9], es fácilmente atribuible a la degradación de los puentes por efecto de la fricción en los ensayos cíclicos, y por tanto una anulación de los mecanismos de apantallamiento de la grieta.

Como ya se ha mencionado, los dos nitruros estudiados se han comportado de forma similar en los ensayos de fatiga, lo cual se ha atribuido a su parecida microestructura. Sin embargo, dada la importancia de la intercara ligamento/matriz en el proceso de fatiga, se puede inferir que la energía de fricción y la tensión residual en la intercara debe ser similar en ambos nitruros de silicio [6,12].

Las curvas de crecimiento de grieta en función de ΔK aplicado, están dentro del abanico de resultados referenciados en la literatura para el Si_3N_4 [4], y lo mismo sucede para las estimaciones del K_{umbral} y los exponentes de crecimiento en condiciones de fatiga [4].

7. CONCLUSIONES

a) Se han determinado las velocidades de crecimiento subcrítico en función del K aplicado en condiciones cíclicas de carga y los exponentes de crecimiento, según la ecuación de Paris, para dos nitruros de silicio.

b) Se ha evidenciado la existencia de granos elongados que actúan como puentes que cierran la grieta y cuya degradación por los efectos carga-descarga produce la fatiga del material.

c) Los dos materiales, a pesar de su distinto nivel de impurezas, presentan parámetros microestructurales similares que justifican su parecido comportamiento mecánico.

Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por el Proyecto Prometeus (España) y la estancia de J. Bermudo en el QM&W College ha sido financiada con una beca CSIC-Royal Society.

8. REFERENCIAS

[1] Tajima Y. y Urashima K., "Improvement of strength and toughness of silicon nitride ceramics" en *Tailoring of mechanical properties of Si₃N₄ materials*, pp.101-109, NATO ASI Series, Serie E vol 276, Kluwer Academic Publisher, 1994.

[2] Becher P.F., Hwang S-L y Hsueh L-H., "Using microstructure to attack the brittle nature of silicon nitride ceramics", *MRS Bulletin* **20** 23-27 (1995).

[3] Horosaki N., Akimure Y. y Mitomo M., "Microstructure characterization of gas-pressure-sintered β -silicon nitride containing silicon nitride seeds", *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 1093-97 (1994).

[4] Gilbert C. J., Dauskardt R. H. y Ritchie R.O., "Behaviour of cyclic fatigue cracks in monolithic silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 2291-3000 (1995).

[5] Jacobs D. S. Y Chen I-W., "Cyclic fatigue in ceramics: a balance between crack shielding accumulation and degradation", *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 513-20 (1995).

[6] Dauskardt R. H., "Cyclic fatigue-crack growth in grain bridging ceramics", *Trans. of the ASME* **115** 244-251 (1993).

[7] Bermudo J. y Osendi M. I., "Reacciones autopropagadas de alta temperatura: fundamentos y aplicaciones", *Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio*, en prensa 1996.

[8] Saxena A. y Hudak S. J. Jr., "Review and extension of compliance information for common crack growth specimens", *Int. J. Frac.* **14** 453-467 (1978).

[9] Reece M. J., Guiu F. y Sammur F.R., "Cyclic fatigue crack propagation in alumina under direct tension-compression loading", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 348-352 (1989).

[10] Guiu F., Li. M. and Reece M. J., "Role of crack bridging ligaments in the cyclic fatigue behaviour of alumina" *J. Am. Ceram. Soc.* **75** 2976-84 (1992).

[11] Peterson I. y Tien T-Y., "Effect of grain boundary thermal expansion coefficient on the fracture toughness of silicon nitride", *J. Amer. Ceram. Soc.* **78** 2345-52 (1995)