

Zbigniew Pędzich¹

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki Specjalnej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

PODKRYTYCZNE ROZPRZESTRZENIANIE SIĘ PĘKNIĘĆ W KOMPOZYTACH ZIARNISTYCH NA OSNOWIE Y-TZP

Zaprezentowano wyniki badań nad wpływem rodzaju wtrąceń wprowadzonych do osnowy polikrystalicznych spieków Y-TZP na podkrytyczne rozprzestrzenianie się pęknięć. Badano trzy rodzaje kompozytów zawierających taką samą ilość (10% obj.) różnych rodzajów wtrąceń - węgiel wolframu, tlenek glinu oraz metaliczny wolfram. Wszystkie wtrącenia miały gradację około 1 mikrometra. Podkrytyczne rozprzestrzenianie się pęknięć badano, wykorzystując metodę podwójnego skręcania (Double Torsion) w trybie obciążenia statycznego. Mierzono prędkość propagacji pęknięcia (V_I) w zależności od wartości współczynnika intensywności naprężeń na czubku pęknięcia (K_I). Wyznaczone diagramy pozwoliły na określenie wartości progowych współczynnika intensywności naprężeń, poniżej których nie dochodzi do podkrytycznej propagacji pęknięć (K_{10}). Zaobserwowano, że kompozyty różniły się rozmieszczeniem wtrąceń w osnowie. W układach TZP/W i TZP/WC zastosowane warunki prowadziły do częściowej agregacji wtrąceń. Natomiast w tworzywie TZP/Al₂O₃ osiągnięto doskonale rozproszenie wtrąceń do pojedynczych ziaren. Stwierdzono, że niezależnie od rodzaju wprowadzonego wtrącenia wartość progowa K_{10} wzrasta w porównaniu z tworzywem Y-TZP. Skala tego wzrostu zależała od rodzaju wtrącenia. Najwyższą wartość K_{10} zmierzono dla kompozytu TZP/WC, a najniższą dla TZP/Al₂O₃. Jednocześnie nie stwierdzono istotnych różnic jakościowych w przebiegu zależności $V_I \sim K_I$ dla kompozytów, co sugeruje, iż zastosowanie wtrąceń o różnym typie wiązania chemicznego w ilości 10% obj. nie modyfikuje znacząco charakteru zjawisk powodujących podkrytyczne rozprzestrzenianie się pęknięć.

Słowa kluczowe: kompozyty, podkrytyczna propagacja pęknięć

SUB-CRITICAL CRACK PROPAGATION IN PARTICULATE COMPOSITES WITH Y-TZP MATRIX

The paper presents the results of investigation on an influence of inclusion type on subcritical crack propagation of hot-pressed particulate composites based on 3 mole % yttria - zirconia matrix (TZP). Three composite materials containing 10 volume % of a second phase additive were examined. Tungsten carbide, metallic tungsten and alumina particles were used as additives. All kinds of inclusion have mean grain size about 1 micrometer. Microstructure observations showed some differences between composites. Inclusions in TZP/W and TZP/WC materials were aggregated (Figs 2 and 3), on the contrary in TZP/Al₂O₃ material, alumina grain were almost perfectly dispersed in the matrix (Fig. 1).

Sub-critical crack propagation was investigated using Double Torsion method in static loading mode. Dependence of crack velocity (V_I) vs. stress intensity factor (K_I) was measured for all composite materials. Diagrams, prepared as a result of these measurements, allowed threshold values of the critical stress intensity factors (K_{10}) to be establish (see Table 1 and Fig. 10). It was established that independent on the kind of inclusion, all investigated composite materials show increased of K_{10} parameter value. Quantitatively the scale of this increase was different for different materials. The most effective improvement was detected in TZP/W system and the smallest K_{10} increase was noticed for TZP/Al₂O₃ material. It could be describe to effective crack deflection by inclusion aggregates in TZP/W and TZP/WC (Figs 5 and 7) and to the presence of plastic deformation in TZP/W material (Fig. 8). Qualitatively, the run of $V_I \sim K_I$ dependences for all composites were similar. It suggests that phenomena occurred during slow crack propagation did not change, despite of type of chemical bond in inclusion.

Key words: composites, sub-critical crack propagation

WPROWADZENIE

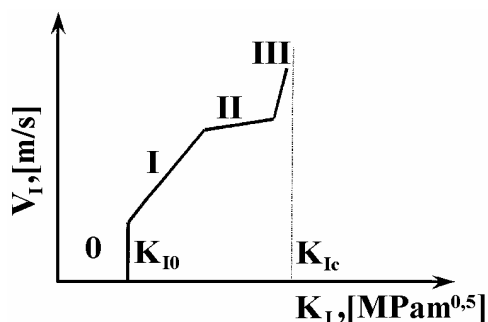
Zwykle jako wielkość charakteryzującą odporność na pękanie tworzywa podaje się tzw. krytyczną wartość współczynnika intensywności naprężeń K_{IC} , wynikającą z klasycznej teorii pęknięcia [1]. Jednakże wiadomo, że niszczenie materiałów ceramicznych może zachodzić przy obciążeniach niższych niż te wynikające z wartości K_{IC} . W rzeczywistości wartość K_{IC} opisuje jedynie odporność materiału w przypadku szybkiego rozwoju pęknięć. Tworzywa ceramiczne są podatne na powolny rozwój pęknięć pod wpływem naprężeń K_I niższych od wartości K_{IC} , co określane jest w literaturze jako tzw.

„pękanie podkrytyczne” bądź „podkrytyczne rozprzestrzenianie się pęknięcia”. Przebieg tego zjawiska zależy zarówno od wartości naprężeń, jak również od warunków „środowiskowych” (temperatury, wilgotności) [2, 3]. W danych warunkach istnieje relacja pomiędzy prędkością rozprzestrzeniania się pęknięcia V_I i wartością współczynnika intensywności naprężeń na czubku pęknięcia K_I (rys. 1).

Przyjmuje się, że powolny wzrost pęknięć w materiałach ceramicznych jest spowodowany korozją naprężeń-

¹ dr inż.

niową na czubku istniejącego pęknięcia lub wady. Korozja jest efektem obecności wody (pary wodnej), która obniża energię powierzchniową na czubku pęknięcia, co skojarzone z wysokim stanem naprężeń indukuje jego powolny rozrost. Wyróżnia się trzy zakresy przebiegu zależności $V_I \sim K_I$ związane z różnymi mechanizmami (rys. 1). W zakresie I prędkość propagacji pęknięcia jest kontrolowana szybkością reakcji pomiędzy cząstkami wody a atomami na czubku pęknięcia. W zakresie II o prędkości propagacji decyduje prędkość dyfuzji wody do wierzchołka pęknięcia. Zwiększanie naprężenia powoduje wzrost prędkości propagacji aż do wartości, przy której woda nie nadąza dyfundować do wierzchołka pęknięcia. Obszar III jest związany z szybkim wzrostem pęknięcia przy wartości K_I równym K_{IC} . Obszar wartości K_I , przy których nie dochodzi do rozrostu pęknięć, został zaznaczony na rysunku jako 0. Wartość progowa K_{I0} odpowiada odporności na pękanie tworzywa w danych warunkach środowiska. Jest ona związana z warunkami równowagowymi reakcji powodującej korozję w danych warunkach środowiskowych [3, 4].



Rys. 1. Typowy przebieg zależności prędkości rozprzestrzeniania się pęknięcia V_I od wartości współczynnika intensywności naprężeń na czubku pęknięcia K_I [4]

Fig. 1. A typical run of crack velocity (V_I) vs. stress intensity factor on the crack tip (K_I) dependence [4]

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiały badane w tej pracy zostały wytworzone z komercyjnie dostępnych proszków - roztworu stałego 97% mol. ZrO_2 - 3% mol. Y_2O_3 (3Y-TZ, Tosoh), węgla wolframu i metalicznego wolframu, oba produkcji Baildonit, oraz proszku tlenku glinu (Nabaltec).

Do wytworzenia wszystkich proszków kompozytowych zastosowano tę samą, prostą procedurę homogenizacji składników, wykorzystując ich wspólne mieszanie (mielenie) w alkoholu etylowym za pomocą młyników z Y-TZP (2 mm średnicy) przez 4 godziny. Udział objętościowy wtrąceń we wszystkich przypadkach wynosił 10%.

Gęste spieki do badań uzyskano z wykorzystaniem techniki prasowania na gorąco w temperaturze $1500^\circ C$ przez 45 minut pod ciśnieniem 25 MPa. Otrzymano

wyroby kompozytowe w kształcie dysków o średnicy 75 mm i wysokości 3 mm, z których następnie wycinano próbki do poszczególnych rodzajów testów.

Badano cztery rodzaje materiałów: TZP/WC, TZP/W, TZP/ Al_2O_3 oraz TZP - materiał osnowy jako punkt odniesienia. Gęstość pozorną określono metodą ważenia hydrostatycznego, a gęstość względną $\rho_{wzgl.}$ poprzez odniesienie gęstości pozornej do teoretycznej. Skład fazowy badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Twardość Vickersa HV mierzono przy nacisku węgelnika 9,81 N. Jedynie dla kompozytu TZP/ Al_2O_3 zastosowano nacisk 4,903 N ze względu na pojawianie się spękań przy wyższych obciążeniach. Odporność na pękanie K_{IC} wyznaczono również z wykorzystaniem metody węgelnikowej. W tym przypadku obciążenie piramidki diamentowej wynosiło 49,05 N. Obliczenia wartości przeprowadzono według wzoru Niihary, opracowanego dla modelu pęknięć Palmqvista [5].

Podatność na podkrytyczne rozprzestrzenianie się pęknięć wyznaczano metodą podwójnego skręcania (Double Torsion) w trybie obciążenia statycznego wg procedury opisanej w [6, 7]. Obciążenie nominalne przykładano z prędkością 0,1 mm/min. Próbki miały wymiary 40 x 20 x 2 mm. Początkowa długość karbu wynosiła ok. 10 mm. Testy przeprowadzono w warunkach, w których wilgotność powietrza zmieniała się w zakresie 40÷55%, a temperatura nie wykroczyła poza przedział 18÷22°C. Na podstawie tych eksperymentów określono zależność pomiędzy współczynnikiem intensywności naprężeń na czubku pęknięcia K_I a prędkością propagacji pęknięcia V_I . Wyznaczono progowe wartości K_{I0} , poniżej których nie dochodzi do propagacji pęknięć.

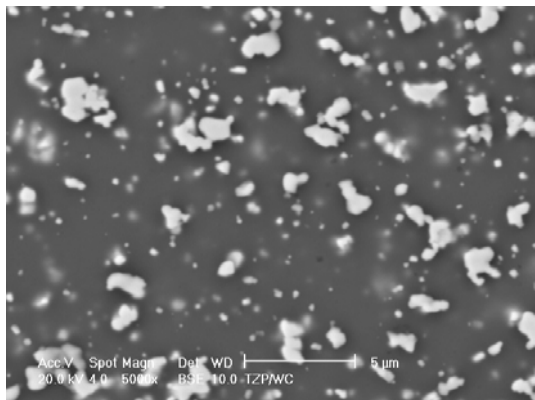
Mikrostruktura spieków oraz bieg pęknięcia były obserwowane na wypolerowanych powierzchniach z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego.

REZULTATY BADAŃ I ICH DYSKUSJA

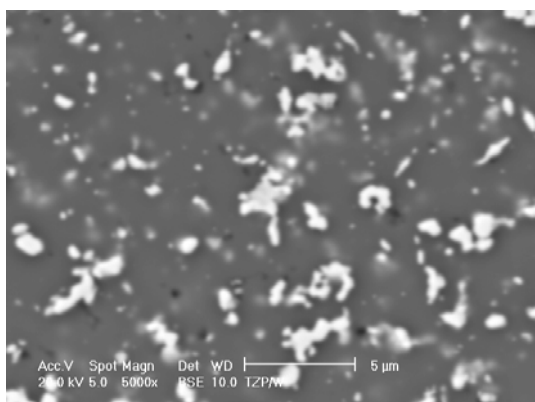
Prasowanie na gorąco pozwoliło otrzymać bardzo dobre zagęszczenie spieków kompozytowych. Całkowita porowatość żadnej z próbek nie przekraczała 1%. Skład fazowy osnowy to przede wszystkim faza tetragonalna ZrO_2 (z kilkuprocentowym udziałem fazy regularnej). Nie zaobserwowano zmian w składzie fazowym wtrąceń, w toku procesu nie pojawił się heksagonalny węgiel wolframu, wolfram metaliczny o strukturze regularnej czy tlenek wolframu. To spostrzeżenie potwierdza brak reakcji chemicznych w spiekanych układach.

Generalnie obserwacja mikrostruktury prowadzi do wniosku, że zastosowana metoda preparatyki nie zapewnia bardzo wysokiego stopnia homogeniczności rozprzestrzenienia wtrąceń w osnowie dla kompozytów TZP/WC i TZP/W (rys. rys. 2 i 3). Wyraźnie widoczna jest aglomeracja (agregacja) wtrąceń. Należy jednak podkreślić,

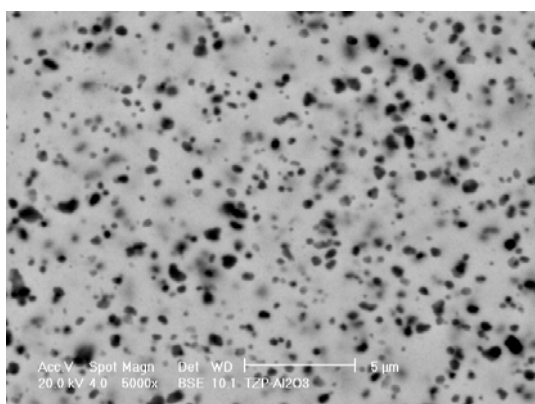
że rozmiary tych aglomeratów są dosyć wyrównane i w obu materiałach wynoszą ok. 2÷4 mikrometrów. Mikrostruktura kompozytu TZP/Al₂O₃ (rys. 4) jest odmienna, w przeważającej większości wtrącenia tlenku glinu są dobrze rozproszone w osnowie. Ich wielkość jest rzędu ułamków mikrometra, a ewentualne aglomeraty nie przekraczają wielkości 2 mikrometrów.



Rys. 2. Typowa mikrostruktura kompozytu TZP/WC
Fig. 2. A typical microstructure of TZP/WC composite



Rys. 3. Typowa mikrostruktura kompozytu TZP/W
Fig. 3. A typical microstructure of TZP/W composite



Rys. 4. Typowa mikrostruktura kompozytu TZP/Al₂O₃
Fig. 4. A typical microstructure of TZP/Al₂O₃ composite

pokazuje, że dodatek 10% obj. wtrąceń wyraźnie modyfikuje właściwości mechaniczne w porównaniu z materiałem osnowy. Wzrost twardości obserwowany jest w układach TZP/WC i TZP/TZP/Al₂O₃, zaś w materiale TZP/W pozostaje bez zmian w stosunku do osnowy. Jest to zrozumiałe, gdyż twardość w gęstym polikrystalicznym kompozycie zależy praktycznie, według prawa mieszanin od twardości składników, a wolfram nie jest fazą bardzo twardą w porównaniu z ceramiką TZP.

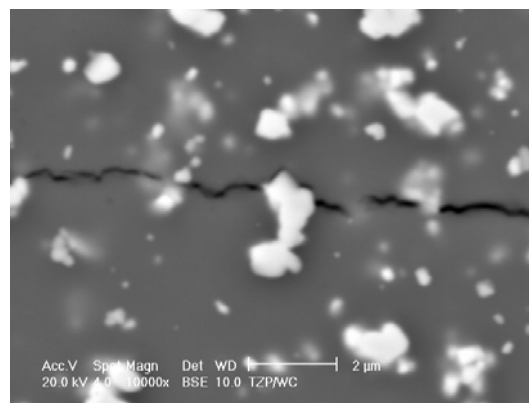
TABELA 1. Właściwości osnowy Y-TZP i kompozytów badanych w pracy

TABLE 1. Properties of Y-TZP matrix and composites investigated in presented work

Materiał	TZP	TZP/WC	TZP/W	TZP/Al ₂ O ₃
Gęstość względna $\rho_{wzgl.}, \%$	99,7 ±0,1	99,9 ±0,1	99,8 ±0,1	99,8 ±0,1
Twardość Vickersa HV, GPa	14,0 ±0,5	16,0 ±0,6	14,0 ±0,8	15,6 ±0,7
Moduł Younga E, GPa	209 ±5	228 ±6	217 ±6	225 ±5
Odporność na pęknięcie $K_{IC}, \text{MPam}^{0,5}$	5,0 ±0,5	6,5 ±0,8	7,5 ±1,2	5,7 ±0,7
Wartość progowa $K_{I0},$ $K_{I0}, \text{MPam}^{0,5}$	3,4	4,3	4,8	4,1

± oznacza przedział ufności na poziomie ufności 0,95

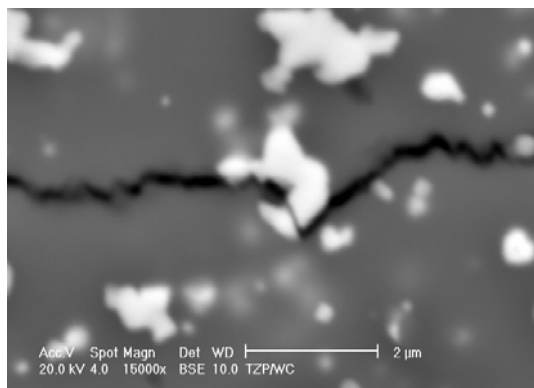
Inaczej wygląda sytuacja w odniesieniu do wyników badań odporności na pęknięcie. W tym przypadku wprowadzenie wtrąceń, bez względu na ich rodzaj, modyfikuje sposób pęknięcia materiału. Pęknięcie, rozprzestrzeniając się w materiale, oddziałuje z wtrąceniami. Jego bieg może być odchylany lub rozgałęziony, wtrącenia mogą również utrudniać rozwieranie szczeliny pęknięcia poprzez jej mostkowanie [8]. Wszystkie wymienione wyżej mechanizmy podnoszą wartość energii koniecznej do propagacji pęknięcia, a tym samym podwyższają odporność na pęknięcie tworzywa.



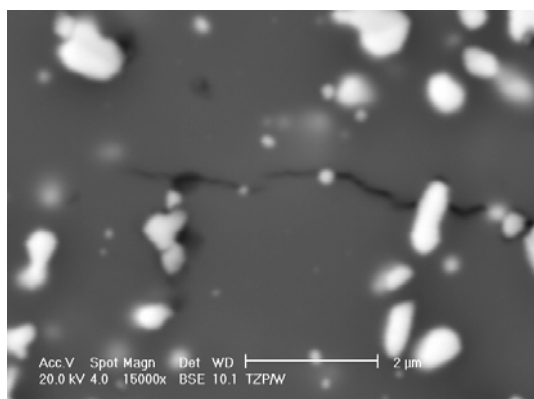
Rys. 5. Fragment pęknięcia w kompozycie TZP/WC
Fig. 5. A fragment of crack path in TZP/WC composite

Tabela 1 podaje zbiorczo wyniki wszystkich testów przeprowadzonych w pracy. Analiza tych danych

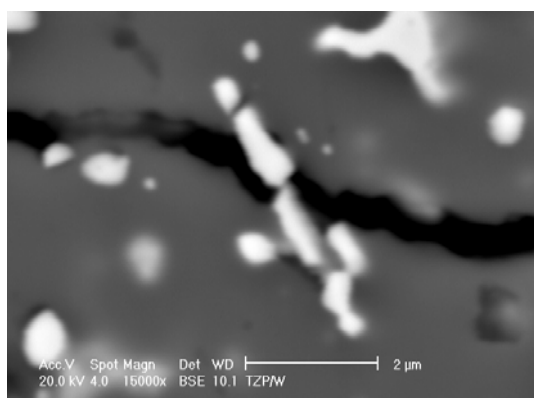
We wszystkich badanych kompozytach obserwuje się wzrost wartości K_{IC} w stosunku do osnowy. Zdecydowanie największy efekt umocnienia obserwujemy w tworzywie TZP/W, natomiast najmniej efektywnie działają w tym przypadku wtrącenia tlenku glinu. Być może w wyjaśnieniu tego faktu będzie pomocna analiza obrazów biegu pęknięcia w kompozytach (rys. rys. 5-9).



Rys. 6. Fragment pęknięcia w kompozycie TZP/WC
Fig. 6. A fragment of crack path in TZP/WC composite



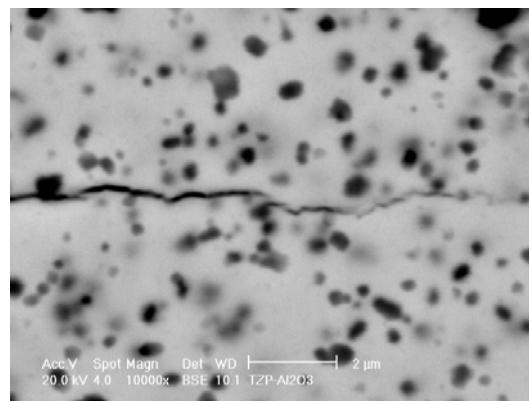
Rys. 7. Fragment pęknięcia w kompozycie TZP/W
Fig. 7. A fragment of crack path in TZP/W composite



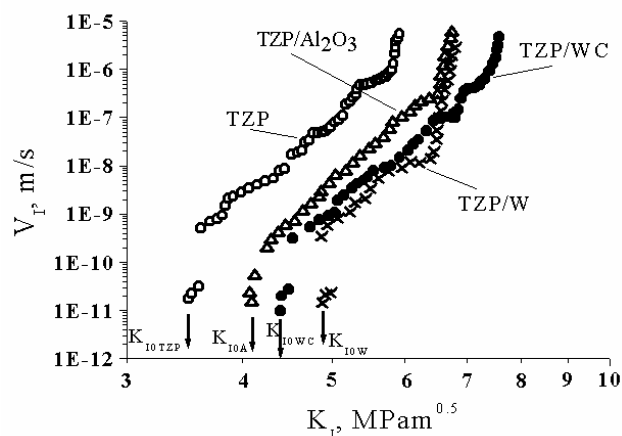
Rys. 8. Fragment pęknięcia w kompozycie TZP/W
Fig. 8. A fragment of crack path in TZP/W composite

Dla kompozytów przypadku TZP/WC i TZP/Al₂O₃ praktycznie jedynym obserwowanym sposobem oddziaływania wtrąceń na bieg pęknięcia jest odchylenie jego

biegu (rys. rys. 5 i 9). Aglomeraty wtrąceń WC znajdujące się „na szlaku” pęknięcia mogą je również odchyłać bądź są „krucho” rozdzielane na mniejsze elementy (ziarna składowe) (rys. 6). W kompozycie TZP/W dochodzi wyraźnie widoczny efekt „mostkowania” biegu pęknięcia zarówno przez pojedyncze wydłużone ziarna (rys. 7), jak i aglomeraty (rys. 8). Mogą one również ulegać odkształceniu plastycznemu.



Rys. 9. Fragment pęknięcia w kompozycie TZP/Al₂O₃
Fig. 9. A fragment of crack path in TZP/Al₂O₃ composite



Rys. 10. Diagram zależności pomiędzy współczynnikiem intensywności naprężeń na czubku pęknięcia K_I a prędkością rozprzestrzeniania się pęknięcia V_I

Fig. 10. The diagram of relation between stress intensity factor on the crack tip (K_I) and crack propagation velocity (V_I)

Analiza krzywych $V_I \sim K_I$ (rys. 10) wskazuje, że pękanie podkrytyczne kompozytów zachodzi podobnie jak w osnowie TZP. Charakter tych krzywych jest dla wszystkich badanych materiałów taki sam. Różnice są jedynie ilościowe. Najistotniejszą z nich jest zróżnicowanie wartości progowych K_{10} , mówiących o minimalnej wartości K_I potrzebnej do propagacji pęknięcia. Jest ona wyraźnie wyższa w kompozytach niż w TZP. Materiał TZP/W ma wartość K_{10} najwyższą, TZP/Al₂O₃ najniższą, natomiast wartości maksymalne K_I odczytane z wykresów na rysunku 10 korespondują ze współczyn-

nikami K_{IC} , wyznaczonymi metodą nakłuwania piramidką Vickersa (tab. 1).

PODSUMOWANIE

Wprowadzenie do osnowy Y-TZP wtrąceń różnych typów daje materiały o poprawionej odporności na pęknięcie. Efekt umocnienia najwyraźniej obecny jest w tworzywie zawierającym wtrącenia metaliczne (TZP/W). Fakt ten należy wiązać z możliwością plastycznego odkształcenia wtrąceń. Zjawisko to jest dodatkowym mechanizmem umacniania, nieobecnym w tworzywach zawierających wtrącenia tlenku czy węgla (TZP/ Al_2O_3 , TZP/WC), w których umocnienie wiąże się głównie z odchyleniem biegu pęknięcia. Co warto podkreślić, najwyższe wartości odporności na pęknięcie zanotowano w kompozytach, w których wyraźny był efekt aglomeracji submikronowych wtrąceń (TZP/W, TZP/WC), natomiast w kompozycie z poprawnie rozproszonymi wtrąceniami (TZP/ Al_2O_3) efekt odchylenia pęknięcia był stosunkowo najslabszy.

Odporność badanych tworzyw kompozytowych na podkrytyczne rozprzestrzenianie się pęknięć również rośnie w porównaniu z materiałem osnowy. Zakres dopuszczalnych naprężeń, przy których nie dochodzi do rozrostu pęknięć, jest wyraźnie rozszerzony. Skala wzrostu progowej wartości K_{I0} jest skorelowana ze skalą umocnienia (wzrostu wartości K_{IC}) kompozytów w stosunku do osnowy TZP. Ponieważ podkrytyczny rozwój pęknięć jest wiązany z korozją naprężeniową, otrzymane wyniki (przebieg zależności) sugerują, że podatność na ten rodzaj korozji granic fazowych ZrO_2 -WC, ZrO_2 -W i ZrO_2 - Al_2O_3 jest podobna.

Warto podkreślić, że praca potwierdziła możliwość zastosowania stosunkowo prostych (a więc tanich) me-

tod wytwarzania proszków kompozytów na osnowie TZP z submikronowymi wtrąceniami do otrzymywania tworzyw o bardzo dobrych właściwościach.

Podziękowania

Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu Ministerstwa Nauki i Informatyzacji (KBN) w ramach projektu badawczego 4 T08D 015 23.

Autor pragnie wyrazić swoją głęboką wdzięczność docentowi Markowi Farynie z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie za pomoc w obserwacjach mikroskopowych oraz drowi inż. Cezaremu Wajlerowi z Katedry Biomateriałów AGH za pomoc w wykonaniu badań podwójnego skręcania.

LITERATURA

- [1] Pampuch R., Materiały ceramiczne, Kraków 1999.
- [2] Lawn B., Fracture of Brittle Solids, Cambridge University Press.
- [3] Chevalier J., Olagnon C., Fantozzi G., J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82(11), 3129-3138.
- [4] De Aza A.H. at al., Biomaterials 2002, 23, 937.
- [5] Niihara K., A fracture mechanics analysis of indentation, J. Mater. Sci. Lett. 1983, 2, 221-223.
- [6] Chevalier J., Saadaoui M., Olagnon C., Fantozzi G., Ceramics International 1996, 22, 171-177.
- [7] Pędzich Z., Wajler C., Ceramika/Ceramics 2003, 80, 371-376.
- [8] Steinbrech R.W., J. Europ. Ceram. Soc. 1992, 10, 131-142.

Recenzent
Andrzej Michalski