Zbigniew Pędzich¹, Jan Piekarczyk², Ludosław Stobierski³ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Magdalena Szutkowska⁴, Elżbieta Walat⁵

Instytut Obróbki Skrawaniem, ul. Wrocławska 37a, 30-011 Kraków

TWARDOŚĆ VICKERSA I ODPORNOŚĆ NA PĘKANIE WYBRANYCH KOMPOZYTÓW CERAMICZNYCH

Praca prezentuje wyniki badań twardości Vickersa i odporności na kruche pękanie takich faz ceramicznych, jak α-Al₂O₃, tetragonalne polikryształy ZrO₂, SiC, Ti₃SiC₂ oraz kompozytów na osnowie tych faz. Stwierdzono, że wartość mierzonych twardości rośnie ze wzrostem obciążenia, do ustalenia pewnej wartości stałej. Porównano wyniki pomiarów współczynnika K_{kc} uzyskane dwoma metodami - poprzez badanie wytrzymałości na zginanie próbek z naciętym karbem (SENB - Single Edge Notched Beam) oraz przez pomiar parametrów odcisków i pęknięć wywołanych w materiale nakłuwaniem piramidką Vickersa. Uzyskane rezultaty pozwalają wnioskować co do możliwości porównywania wartości współczynnika odporności na pękanie otrzymanych obiema metodami. Określają również zakresy obciążeń, w których możliwe jest stosowanie metody nakłuć dla poszczególnych materiałów.

Słowa kluczowe: ceramika strukturalna, kompozyty ceramiczne, twardość Vickersa, odporność na kruche pękanie

VICKERS HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS OF SELECTED CERAMIC COMPOSITES

The paper presents results of the Vickers hardness and the fracture toughness investigations of several materials: α -alumina (α -Al₂O₃), yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (TZP), silicon carbide (SiC), titanium-silicon carbide (Ti₃SiC₂) and composites on their matrix. It was established that values of Vickers hardness measured under the lowest loads are significantly lower that values achieved under higher loads (see Fig. 3). They also show big values of standard deviation.

The results of K_{lc} investigations (see Fig. 4 and Table 1) show that one mustn't to apply indentation method uncritically. Measured K_{lc} values strongly depend on used loads, especially under loads when cracks started to appear. At this range measured K_{lc} values reach extremely high level. They decrease with load increase.

It is obvious that it is necessary to select the proper load for each material. The conformity between two methods of K_{lc} measurements (indentation and SENB) is different for investigated materials. Relatively the best conformity is achieved for oxide materials and composites on their matrixes (especially for zirconia).

Application of the indentation method for Ti₃SiC₂-based materials gave the worst conformity of results with these achieved by SENB method. It is probably due to very complicated way of cracking in these materials.

Key words: structural ceramics, ceramic composites, Vickerss hardness, fracture toughness

WSTĘP

Odporność na kruche pękanie jest bardzo istotnym parametrem materiałów ceramicznych. Szczególnie ważny jest on dla tworzyw z rodziny tzw. ceramiki konstrukcyjnej. Dla tych materiałów osiągnięcie wysokiej odporności na pękanie stanowi jeden z podstawowych celów technologicznych i w efekcie jest jednym z ważniejszych kryteriów ich przydatności. Najczęściej odporność na kruche pękanie określa się poprzez podanie krytycznej wartości współczynnika koncentracji naprężeń. Jest to stała materiałowa określana jako tzw. K_{Ic} [1]. Wyznaczenie eksperymentalne wartości K_{Ic} według obowiązujących norm, opracowanych pierwotnie dla materiałów metalicznych [2, 3] i potem rozszerzanych na tworzywa ceramiczne, polega na

określeniu wytrzymałości na trójpunktowe zginanie próbki z naciętym karbem o określonej geometrii (rys. 1)

$$K_{\rm Ic} = \frac{1,5FS}{ab^2} Y c^{0,5} \tag{1}$$

gdzie: *F* - przyłożone obciążenie, *S*, *a*, *b* - jak na rysunku 1, *c* jest głębokością naciętego karbu, a *Y* parametrem geometrycznym określonym w zróżnicowany sposób. W niniejszej pracy przyjęto za [4]

$$Y = 1,93 - 3,07c/b + 13,66(c/b)^2 - 23,98(c/b)^3 + 25,22(c/b)^4$$
(2)

¹ dr inż., ² dr, ³ prof. dr hab. inż, ⁴ dr inż., ⁵ mgr inż.



Rys. 1. Schemat układu do pomiaru współczynnika odporności na kruche pękanie metodą zginania belki z karbem (SENB)

Fig. 1. The diagram of the fracture toughness measurement system by SENB method

Ponieważ metoda ta jest bardzo pracochłonna, ze względu na kłopoty z obróbką przy przygotowaniu większej ilości próbek o określonej geometrii, często określa się wartość współczynnika K_{Ic} na podstawie pomiarów parametrów odcisku Vickersa z pęknięciami wywołanymi w narożach odcisku (rys. 2). Do rzadkości jednak należy normowe ustalenie zasad takiego pomiaru. Jednym z nielicznych przykładów może być norma japońska [5]. Jednak zaproponowane w niej postępowanie (wzory do określenia K_{Ic}) jest tylko jedną z alternatywnych propozycji, ponieważ istnieje szereg wzorów empirycznych określających wartość odporności na kruche pękanie wyznaczonej w taki sposób. W badaniach materiałowych stosunkowo najczęściej stosowane są wzory (3) (Niihary) i (4) (Anstisa) [6]. Postać stosowanego wzoru jest modyfikowana w zależności od charakteru pęknięć (patrz rys. 2). Procedury wyznaczania K_{Ic} z parametrów odcisku wymagają dodatkowo znajomości modułu Younga (E) badanego materiału

$$K_{1c} = \frac{0,035HV\sqrt{a}}{\Phi[HV/(E\Phi)]^{0,4}\sqrt{l/a}}$$
(3)

gdzie HV jest twardością Vickersa, Φ stałą równą 3, li *a* definiuje rysunek 2c. Wzór (3) stosuje się, gdy stosunek l/a zawiera się w przedziale od 0,1 do 1,5. Dla większych wartości l/a stosuje się wzór

$$K_{1c} = 0.016 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0.5} \cdot \frac{P}{c^{1.5}}$$
(4)

gdzie c = a + l, a P jest obciążeniem wywołującym pęknięcie.

Powyższa metoda postępowania dla określenia wartości K_{lc} została opracowana w badaniach polikryształów jednofazowych. Możliwość zastosowania jej do badań kompozytów ziarnistych czy materiałów o strukturze typu duplex nie jest jednoznacznie oczywista. W kompozytach może ulec zdecydowanej zmianie sposób pękania. Ze względu na oddziaływanie biegu pęknięcia zarówno z wtrąceniami (odchylanie biegu pęknięcia, jego mostkowanie, czy rozgałęzianie), jak i z naprężeniami rezydentnymi wywołanymi niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej faz składowych, obrazy odcisków i pęknięć w kompozytach rzadko w sposób idealny odzwierciedlają model przedstawiony na rysunku 2.

Jednym z celów prezentowanej pracy było zbadanie, jaka jest relacja wartości współczynników K_{Ic} obliczonych dwoma wymienionymi powyżej metodami dla kilku ceramicznych tworzyw konstrukcyjnych i kompozytów opartych na ich osnowie. Ponadto w pracy określono dla tych materiałów zależności mierzonej twardości Vickersa od stosowanego obciążenia piramidki diamentowej.



Rys. 2. Schemat odcisku Vickersa z wywołanymi pęknięciami (a). Przekroje przedstawiają różne typy pęknięcia: b) środkowe, c) Palmqvista

Fig. 2. The Vickers indentation pattern with cracks (a). Cross-sections illustrate of different crack types: b) radial crack, c) Palmqvist crack

BADANE TWORZYWA

Tworzywami wykorzystanymi do badań były gęste spieki wykonane z:

- 1. tlenku glinu Alcoa z dodatkiem 0,3% wag. MgO $(\alpha$ -Al₂O₃) spiekanie swobodne (*ss*)
- roztworu stałego 97% mol. ZrO₂ 3% mol. Y₂O₃ (tzw. 3Y-TZP) - spiekanie swobodne (ss)
- 3. roztworu stałego 97% mol. ZrO₂ 3% mol. Y₂O₃ (tzw. 3Y-TZP) prasowanie na gorąco (*hp*)
- węglika tytanowo-krzemowego Ti₃SiC₂ spiekanie swobodnie (ss)
- 5. węglika krzemu SiC spiekanie swobodnie (ss)

powyższe fazy stanowiły osnowy dla materiałów kompozytowych:

- Al₂O₃ + 10% obj. ZrO₂ Al₂O₃/ZrO₂ spiekanie swobodne (ss)
- 7. $Al_2O_3 + 30\%$ wag. (TiC + TiN) + 2% wag. $ZrO_2 Al_2O_3/TiC/TiN/ZrO_2$ spiekanie swobodne (*ss*)
- ZrO₂ + 10% obj. WC ZrO₂/WC prasowanie na gorąco (*hp*)
- Ti₃SiC₂ + 30% obj. TiB₂ Ti₃SiC₂/TiB₂ prasowanie na gorąco (*hp*)
- SiC + 10% obj. TiB₂ SiC/TiB₂ prasowanie na gorąco (*hp*)

W badaniach wykorzystano twardościomierze Future Tech (Japonia), modele FV-700 i FM-700, stosując obciążenia piramidki Vickersa w zakresie od 49,03 mN do 294,2 N, z możliwością obserwacji odcisków i dokonywania pomiarów w maksymalnym powiększeniu optycznym 500x. Wartości modułów Younga określono metodami ultradźwiękowymi [7] z pomocą prototypowej aparatury INCO (Warszawa). Odporność na pękanie metodą badania wytrzymałości belki z karbem (SENB) wyznaczono z pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick (Niemcy) model 1435.

WYNIKI BADAŃ

Rysunek 3 sumuje wyniki badań twardości materiałów przeprowadzonych w zakresie od 49,03 do 4903 mN (4,903 N). Dla tworzyw SiC i SiC/TiB₂ (rys. 3d) pomiary można było zarejestrować od 245,2 N ze względu na niewielki rozmiar odcisków uzyskanych pod mniejszymi obciążeniami i związaną z tym wielkość błędu pomiarowego. Tworzywa, których właściwości przedstawiono na rysunkach 3a, 3b i 3c, przy minimalnych obciążeniach wykazują twardości niższe niż wartość *HV* mierzona przy wyższych obciążeniach. We wszystkich tych tworzywach można zaobserwować fakt, że mierzona wartość twardości dopiero od pewnej wielkości obciążenia wykazuje poziom, który w przybliżeniu można uznać za stały. Ten stały poziom twardości dla badanych tworzyw ustala się od obciążeń 490,3 mN. Należy podkreślić, że wyznaczone wartości twardości przy niewielkich obciążeniach mają stosunkowo duże odchylenia standardowe. Błąd oznaczenia twardości maleje ze wzrostem obciążenia.

W dwu z badanych materiałów tej grupy (Al_2O_3 i $Al_2O_3/TiC/TiN/ZrO_2$) w zakresie stosowanych obciążeń pojawiają się pęknięcia w narożach (zaznaczone pionowymi strzałkami na rys. 3a). Na podstawie uzyskanych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić, że prowadzi to do obniżenia mierzonych wartości *HV*, jednak wartości średnie twardości mają tendencję malejącą wraz ze wzrostem obciążenia.

Jedynie kompozyt Ti₃SiC₂/TiB₂ w całym zakresie stosowanych obciążeń wykazuje duże odchylenie standardowe średniej mierzonej wartości *HV*. Do takiego efektu prowadzi lokalna fluktuacja homogenizacji obu



Rys. 3. Wykresy zależności wartości mierzonej twardości HV od obciążenia wgłębnika Vickersa. Pionowe pogrubione strzałki oznaczają minimalne obciążenia, przy których zaczęły się pojawiać pęknięcia w narożach odcisków. Klamry oznaczają odchylenie standardowe wyznaczonej wartości średniej

Fig. 3. Graphs of the Vickers hardness vs. load dependence. The vertical bold arrows indicate minimum load under which crack appeared. Brackets show the value of standard deviation of mean value

faz składowych kompozytu, pomimo tego iż stosunkowo duże powierzchnie odcisków obejmują w tym wypadku zawsze ziarna obu faz.

Najtwardsze z badanych tworzyw wykazują nieco inne zachowanie podczas badań twardości (rys. 3d). Poniżej wartości obciążenia 245,2 mN niewielki rozmiar odcisków uniemożliwia dokonanie pomiaru. Przy wyższych obciążeniach twardość spieku SiC utrzymuje się na stałym poziomie, zaś twardość kompozytu SiC/TiB₂ przy najmniejszym obciążeniu jest wyraźnie najwyższa, ale jednocześnie obarczona bardzo dużym odchyleniem standardowym zmierzonej wartości. Jest to najprawdopodobniej spowodowane faktem, że w tym dwufazowym materiale odciski o wielkościach pojedynczych mikrometrów (a z takimi mamy do czynienia w tym wypadku) statystycznie wypadają raz w ziarnach jednej, innym razem drugiej fazy. Zatem mierzone twardości muszą mieć spory rozrzut wartości. Należy zauważyć, że pojawienie się pęknięć w narożach odcisków nie wpływa w istotny sposób na obniżenie się wartości średnich mierzonych twardości.

Rysunek 4 podsumowuje rezultaty badań nad wyzna-

czaniem współczynnika K_{Ic} badanych materiałów. W każdej z badanych grup materiałów zaobserwować można zmienność jego wielkości z obciążeniem. Jednak obserwowane zależności nie mają charakteru uniwersalnego. W materiałach tlenkowych niewielkie obciążenia dają najwyższą wartość K_{Ic} (rys. 4a i 4b), przy stosunkowo dużym odchyleniu standardowym wartości średniej. Dla tlenku glinu zależność ta jest szczególnie silna. W kompozytach na jego osnowie, w których pęknięcia w narożach pojawiają się przy znacznie wyższych wartościach obciążeń, K_{Ic} utrzymuje się na mniej więcej stałym poziomie (rys. 4a). Porównanie tych jego wartości z tymi uzyskanymi przez metodę SENB pokazuje, że otrzymywane wyniki są zbliżone (tab. 1).

Odporność na pękanie ceramiki TZP i kompozytu na jej osnowie (ZrO₂/WC) zmienia się w podobny sposób. Charakterystyczne dla tej grupy materiałów jest zdecydowane zmniejszanie się rozrzutu mierzonych wartości K_{Ic} wraz ze wzrostem obciążeń (rys. 4b). Fakt ten sugeruje dużą jednorodność mikrostruktury (i właściwości) w obszarach objętych oddziaływaniem odcisku. Porównanie wartości K_{Ic} z tymi uzyskanymi metodą SENB poka-



Rys. 4. Wykresy zależności obliczonych wartości parametru K_{le} od obciążenia wgłębnika Vickersa. Klamry oznaczają odchylenie standardowe wyznaczonej wartości średniej

Fig. 4. Graphs of Kic parameter vs. load dependence. Brackets show the value of standard deviation of mean value

zuje dobrą zgodność dla prasowanych na gorąco osnowy TZP i kompozytu. Natomiast spiekane swobodnie TZP wykazuje ok. 20% różnicę w wartościach K_{Ic} wyznaczonych oboma metodami.

Analiza wyników badania odporności na pękanie węglika krzemu i kompozytu na jego osnowie pokazuje, że wartości K_{Ic} uzyskane przy niewielkich obciążeniach (tj. mniej niż 9,81 N) są obarczone bardzo dużym rozrzutem wyników. Wyższe wartości obciążeń dają precyzyjniejsze oznaczenia, ale precyzja pomiaru nie dorównuje oznaczeniu poprzez łamanie belki z karbem. Metoda nakłuć w zasadzie nie różnicuje tych dwu materiałów pod względem odporności na pękanie, gdy tymczasem K_{Ic} zmierzone przez SENB pokazuje znaczny wzrost K_{Ic} kompozytu w stosunku do osnowy. Orientacyjnie jednak można uznać, że wyniki uzyskane obiema metodami w tym przypadku dają zbliżone wartości.

Inaczej jest dla ostatniej badanej grupy tworzyw - węglika Ti₃SiC₂ i opartego na nim kompozytu. W tym przypadku w całym zakresie obciążeń obserwujemy stosunkowo duży rozrzut wyników i sporą niezgodność rezultatów uzyskanych obiema metodami. Należy to najprawdopodobniej przypisać charakterystycznemu dla węglika tytanowo-krzemowego sposobowi pękania, inicjującemu częste rozgałęzianie pęknięć i szczególnie efektywne odchylanie ich biegu.

TABELA 1. Wartości modulów Younga i wartości współczynnika K_{Ic} wyznaczonego poprzez zginanie belki z karbem (SENB) dla badanych materiałów TABLE 1. The Young's modulus values and K_{Ic} (determined by SENB) values for all investigated materials

Tworzywo	Moduł Younga E GPa	Odporność na kruche pękanie K_{Ic} , MPam ^{0,5}
Al ₂ O ₃	384,9 ±5,0	3,75 ±0,18
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	378,4 ±5,0	4,60 ±0,16
Al ₂ O ₃ /TiC/Ti N/ZrO ₂	378,5 ±5,0	4,13 ±0,36
TZP ss	208,2 ±3,2	4,61 ±0,25
TZP hp	212,1 ±2,8	5,12 ±0,21
TZP/WC	225,3 ±3.5	6,78 ±0,35
Ti ₃ SiC ₂	330,1 ±5,2	5,90 ±0,12
Ti ₃ SiC ₂ /TiB ₂	396,6 ±3,8	5,70 ±0,60
SiC	440,0 ±3,5	4,00 ±0,20
SiC/TiB ₂	435,3 ±4,4	5,10 ±0,20

± - oznacza odchylenie standardowe wyznaczonej wartości średniej

PODSUMOWANIE

Prezentowane wyniki pokazują, że pomiar twardości Vickersa ceramiki daje powtarzalne wyniki ze stosunkowo niewielkim rozrzutem dopiero przy obciążeniach 0,91 N i większych. Pomiary przy mniejszych obciążeniach obarczone są bardzo dużym rozrzutem mierzonych wartości, a wartości średnie przyjmują wartości znacznie niższe od tych mierzonych przy większych obciążeniach.

Dane eksperymentalne uzyskane w pomiarach współczynnika K_{Ic} pokazują, że nie można stosować metody wgłębnikowej w sposób bezkrytyczny. Mierzone wartości K_{Ic} silnie zależą od stosowanych obciążeń, szczególnie w początkowej fazie pojawiania się pęknięć. W tym zakresie często mierzony współczynnik K_{Ic} osiąga bardzo wysokie wartości, które maleją ze wzrostem obciążenia.

Oczywista jest również konieczność dobierania zakresu stosowanych obciążeń dla każdego tworzywa. Uzyskiwana zgodność K_{Ic} wyznaczonego obiema metodami jest różna dla badanych materiałów. Stosunkowo najlepszą zgodność metody wgłębnikowej z metodą SENB uzyskuje się dla tworzyw tlenkowych (szczególnie TZP) i opartych na nich kompozytach.

Wyznaczanie K_{Ic} metodą wgłębnikową dla tworzyw opartych na węgliku tytanowo-krzemowych jest wśród badanych materiałów obarczone stosunkowo największą niezgodnością z metodą SENB.

Praca powstała dzięki wsparciu Komitetu Badań Naukowych w ramach projektów 7T08D 029 20 oraz T08 013 36.

LITERATURA

- Pampuch R., Materiały ceramiczne. Zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych, WN PWN, Warszawa 1988.
- [2] Polska Norma PN-87 H-04335: Metoda badania odporności na pękanie w płaskim stanie odkształcenia, 1987.
- [3] Norma ASTM E 399, Test Method for Plane Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, 1983.
- [4] Fett T., Munz D., J. Amer. Ceram. Soc. 1992, 75, (4), 958-963.
- [5] Norma Japanese Industrial Standard JIS R 1607: Testing Methods for Fracture Toughness of High Performance Ceramics 1990.
- [6] Niihara K.A., A Fracture Mechanics Analysis of Indentation, J. Mater. Sci. Lett. 1983, 2, 221-223.
- [7] Piekarczyk J., Hennickie H.W., Pampuch R., On Determining the Elastic Constants of Porous Zinc Ferrite Materials, Ceramic Forum International /Berichte der Deutschen Keramische Gesellschaft 1982, 59, (4), 227-232.

Recenzent Józef Koszkul