

PRACE ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

**ROLA MIKROSTRUKTURY
I WEWNĘTRZNYCH NAPRĘŻEŃ
CIEPLNYCH W ZWIĘKSZENIU
ODPORNOŚCI NA PĘKANIE
CERAMIKI NA BAZIE Al_2O_3**

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Marek BONIECKI

**ROLA MIKROSTRUKTURY I WEWNĘTRZNYCH
NAPRĘŻEŃ CIEPLNYCH W ZWIĘKSZENIU
ODPORNOŚCI NA PĘKANIE CERAMIKI
NA BAZIE Al_2O_3**

<http://rcin.org.pl>

Wydawnictwa Przemysłowe WEMA

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław MARCINIAK (redaktor naczelny), **Andrzej JELEŃSKI** (z-ca redaktora naczelnego), **Andrzej JAKUBOWSKI**, **Jan KOWALCZYK**, **Zdzisław LIBRANT**, **Bohdan PASZKOWSKI**, **Andrzej SZYMAŃSKI**, **Romuald WADAS**, **Władysław K. Włosiński**, **Eleonora JAB.ŁZEMSKA** (sekretarz redakcji).

Adres Redakcji

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel. 35-30-11 w. 405 **redaktor naczelny**
34-90-03
35-30-11 w. 407 **z-ca redaktora**
35-44-16
35-30-11 w. 108 **sekretarz redakcji**

PL ISSN 0209 — 0066

Informacja

Praca ta jest obszernym fragmentem rozprawy doktorskiej autora pt. Wpływ mikrostruktury ceramiki $Al_2O_3 - ZrO_2$ na rozwój pęknięć podkrytycznych, złożonej w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej we wrześniu 1990 r. Omówiony został podstawowy problem poruszony w pracy doktorskiej tj. mechanizmy odporności na pękanie tworzyw ceramicznych na bazie Al_2O_3 . Wyniki pomiarów parametrów rozwoju pęknięć podkrytycznych w temperaturze pokojowej i w temperaturach podwyższonych będą przedstawione w innych publikacjach.

Marek BONIECKI: "Rola mikrostruktury i wewnętrznych naprężeń cieplnych w zwiększaniu odporności na pękanie ceramiki na osnowie Al_2O_3 "

W pracy przedstawiono, na podstawie literatury, dwa mechanizmy decydujące o odporności na pękanie tworzyw ceramicznych z osnową korundową: (a) związany z tworzeniem się stref mikropełnięć, (b) związany z występowaniem mostków między płaszczyznami pęknięcia. Podkreślono zasadniczą rolę jaką w obydwu przypadkach odgrywają wewnętrzne naprężenia termiczne powstające na skutek anizotropii współczynnika rozszerzalności cieplnej ziaren polikrystalicznych tworzyw. Badano dwa tworzywa. Stwierdzono, że dla tworzywa zawierającego 99.5% Al_2O_3 istotny jest mechanizm (a), a dla zawierającego 84.5% Al_2O_3 i 15% ZrO_2 wagowo - (b). Wzrost wielkości ziaren, spowodowany wygrzewaniem tworzyw, prowadził do zwiększenia odporności na pękanie oraz wytrzymałości czystej ceramiki korundowej i nieznacznego zmniejszenia wartości tych parametrów dla ceramiki z dodatkiem ZrO_2 . Wzrost gęstości oraz średniej długości spękań obniżał wartość ww parametrów.

Marek BONIECKI: "The role of microstructure and of internal thermal stresses in the toughening of Al_2O_3 based ceramics"

In this paper two basic toughening mechanisms in alumina base ceramics are presented: (a) the mechanism connected with microcrack zone arising, (b) the mechanism connected with crack bridging phenomena.

The essential role of the internal thermal expansion mismatch stresses in toughening of these polycrystal materials was emphasized. Two materials were studied. It was established that for the material containing 99.5% Al_2O_3 mechanism (a) is relevant whereas for the material containing 84.5% Al_2O_3 and 15% ZrO_2 gravimetrically - mechanism (b) is essential. The increase of grain size, caused by thermal treatment, led to higher toughness and strength of the pure alumina ceramics and to slightly lower toughness and strength of the ceramics containing ZrO_2 . The increase of the thermal crack average length and concentration in ceramics lowered the values of these parameters.

Мареk БОНЕЦКИ: "Роль микроструктуры и внутренних, термических напряжений в увеличении трещиностойкости, керамических материалов на основе Al_2O_3 "

В статье представлены, на основе литературы, два механизма которые решают трещиностойкость керамики с корундовой основой: (а) связанный с созданием зон микротрещин, (б) связанный с выступлением мостиков между плоскостями трещины. Подчеркнута основная роль, которую в обоих случаях играют внутренние, термические напряжения, возникающие в результате анизотропии температурного коэффициента линейного расширения зерн поликристаллических материалов. Исследованы два материала. Констатируется, что для керамики содержащей 99.5% Al_2O_3 существен механизм (а), а для содержащей 84.5% Al_2O_3 и 15% ZrO_2 - (б). Увеличение зерн вызванное термической обработкой, вело к увеличению трещиностойкости и прочности чистой корундовой керамики и незначительного уменьшения величины этих параметров для керамики с добавлением ZrO_2 . Увеличение плотности, а также средней длины трещин в керамике уменьшало стойкость вышеупомянутых параметров.

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania p. doc. dr. Z. Librantowi za cenne uwagi, wskazówki i konsultacje na wszystkich etapach wykonywania pracy doktorskiej. Dziękuję również tym wszystkim koleżankom i kolegom z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych oraz Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN, których pomoc umożliwiła mi przygotowanie próbek, a następnie przeprowadzenie pomiarów i badań oraz redagowanie pracy.

Marek Boniecki

1. WSTĘP

W jednofazowych polikryształach złożonych z ziarn rozszerzających się anizotropowo (tj. ziarn o strukturze krystalicznej innej niż regularna), a także w materiałach wielofazowych, obserwuje się występowanie wewnętrznych naprężeń cieplnych. Powstają one w czasie studzenia materiału po spiekaniu poniżej temperatur, w których procesy pełzania rozładują naprężenia. W niniejszym artykule będą dyskutowane tworzywa na bazie Al_2O_3 z anizotropowymi ziarnami (Al_2O_3 krystalizuje w układzie heksagonalnym). Schemat powstawania wewnętrznych naprężeń cieplnych w materiale jednofazowym z anizotropowymi ziarnami przedstawia rys. 1.

Wartości tych naprężeń δ_R można oszacować wg wzoru:

$$\delta_R = \beta \times E \times \Delta \alpha \times \Delta T, \quad (1)$$

gdzie: β - współczynnik charakteryzujący przypadkowy rozkład orientacji ziarn,
 E - moduł Younga,

$\Delta \alpha$ - wielkość charakteryzująca różnicę wartości współczynników rozszerzalności cieplnej α w różnych kierunkach krystalograficznych, dla przypadku

$\alpha_a = \alpha_b \neq \alpha_c$ można przyjąć: $\Delta \alpha = 1/2 \times (\alpha_c - \alpha_a)$, a dla przypadku $\alpha_a \neq \alpha_b \neq \alpha_c$:

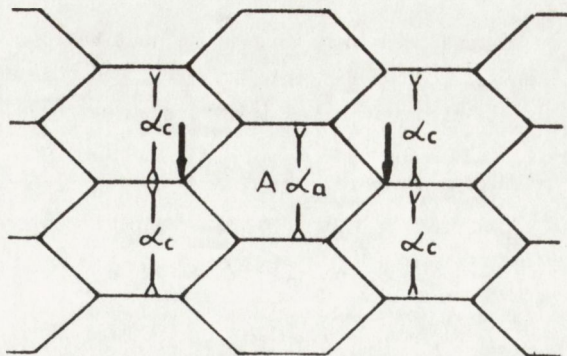
$$\Delta \alpha = \left[\frac{\sum_1 (\alpha_i - \alpha_{sr})^2}{3} \right]^{1/2}, \quad i = a, b, c, \quad (2)$$

$$\alpha_{sr} = \left[\sum_1 \alpha_i \right] / 3, \quad (3)$$

$\Delta T = T_p - T_o$, gdzie T_p - dolna granica temperatur poniżej której wpływ zjawiska pełzania jest do pominięcia,

T_o - temperatura otoczenia.

W literaturze podawane są różne wartości naprężeń δ_R dla ceramiki korundowej. W pracy [1], gdzie obliczenia teoretyczne poparto wynikami pomiarów spektroskopowych, maksymalne wartości δ_R oszacowano na 80 do 100 MPa. Z kolei autor pracy [2] cytuje dane, które szacują maksymalne δ_R na 200 do 300 MPa. Nie ma też zgodności danych co do wielkości $\Delta \alpha = \alpha_c - \alpha_a$ ($\alpha_a = \alpha_b$) dla omawianego tworzywa; wg [3] $\Delta \alpha = 7.4 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, wg [4] $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a wg [5] $6.6 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Za ΔT przyjmuje się wartości od 1000 do 1200°C. Fakt istnienia w materiałach wewnętrznych naprężeń cieplnych posłużył jako podstawa do stworzenia modeli matematycznych próbujących powiązać wielkość odporności na pęknięcie z parametrami mikrostruktury.



Rys. 1. Polikryształiczny materiał z anizotropowymi ziarnami o współczynnikach rozszerzalności cieplnej $\alpha_c > \alpha_a$. Centralne ziarno A poddane jest naprężeniu ściskającemu a sąsiednie ziarna naprężeniu rozciągającemu. W miejscach zaznaczonych strzałkami mogą powstać mikropęknięcia

odwrotnie proporcjonalna do przekroju ziarna $\pi x D^2/4$. Z tego wynika że:

$$N = 4x C_p x \sigma_R / (\pi x D^2 x \sigma_a), \quad (10)$$

gdzie: C_p - stała proporcjonalności.

Energia W generacji jednego mikropęknięcia powstałego na granicy dwóch ziarn jest równa iloczynowi gęstości energii odkształcenia $\sigma_a^2/(2xE)$ przez objętość kuli o średnicy $2D$, a więc:

$$W = \sigma_a^2 x 2x \pi x D^3 / (3xE) \quad (11)$$

Podstawiając równania (10) i (11) do (9) otrzymuje się:

$$\gamma_p = 8/3 x C_p x \sigma_a x D x \sigma_R / E \quad (12)$$

Podstawiając za σ_a (8) oraz definiując stałą $M = 8/3 x C_p$ otrzymuje się wzór:

$$\gamma_p = M x \sigma_R x [(9xE x \gamma_B x D)^{1/2} - \sigma_R x D] / E \quad (13)$$

a po podstawieniu (7):

$$\gamma_p = M x \sigma_R x [(D_s x D)^{1/2} - D] / E \quad (14)$$

Wzór (14) trzeba uzupełnić o składnik $\gamma_o x (1-D/D_s)$ tak, aby spełnione były doświadczalne warunki [7]:

$$\gamma = \gamma_o \text{ dla } D = 0,$$

$$\gamma = 0 \text{ dla } D = D_s,$$

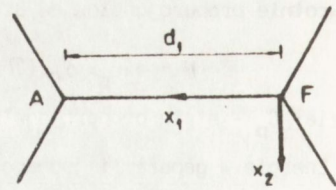
gdzie γ_o - powierzchniowa energia pęknięcia dla $D \leq 1 \mu\text{m}$ (w [4] przyjęto $\gamma_o = 17 \text{ J/m}^2$ dla Al_2O_3). Ostateczny wzór na powierzchniową energię pęknięcia ma następującą postać:

$$\gamma = \gamma_o x (1-D/D_s) + M x \sigma_R x [(D_s x D)^{1/2} - D] / E \quad (15)$$

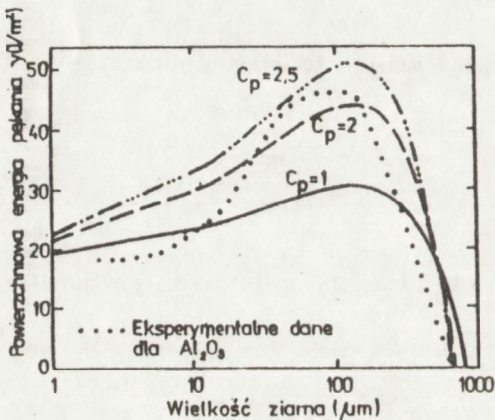
Wyprowadzony wg [4] wzór (15) jest zgodny z danymi doświadczalnymi [4, 7] szczególnie dla $D > 50 \mu\text{m}$ (rys. 2); maksimum γ odpowiada wyliczonej ze wzoru (15) wartości

$$D_m = D_s/4 / [\gamma_o x E / (D_s x M x \sigma_R^2) + 1].$$

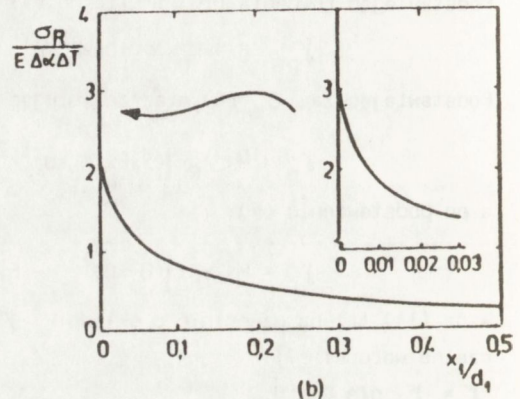
Istotną sprawą jest dobór wartości parametrów w równaniu (15). W pracy [4] przyjmowano $D_s = 540 \mu\text{m}$, $\gamma_B = 6 \text{ J/m}^2$, $\sigma_R = 200 \text{ MPa}$. Jeśli zaś przyjmie się zgodnie z [6] $D_s = 400 \mu\text{m}$ a $\gamma_B = 1 \text{ J/m}^2$ wg [8] to wtedy $\sigma_R \approx 100 \text{ MPa}$ (na podstawie równania (7)). Przyjęte przez autorów [4] wartości dla D_s , γ_B oraz σ_R wydają się być zawyżone w świetle innych publikacji [6, 8, 9]. Numeryczne obliczenia przeprowadzone w [9] wykazują, że w tzw. punktach potrójnych (miejsca, gdzie stykają się trzy ziarna) występuje osobliwość w postaci spiętrzenia naprężeń termicznych. Naprężenie osiąga w punkcie potrójnym wartość $\sigma_R \approx 3xE x \Delta\alpha x \Delta T$; wartość ta maleje w miarę oddalania się od punktu potrójnego (rys. 3 z [9]).



(a)



Rys. 2. Porównanie zależności powierzchniowej energii pęknięcia γ w funkcji ziarna D liczonej wg wzoru (15) dla ceramiki Al_2O_3 wg [4] ($\sigma_R = 200 \text{ MPa}$, $D_S = 540 \mu\text{m}$, $E = 400 \text{ GPa}$)



Rys. 3. Rozkład naprężenia σ_R prostopadłego do granicy ziarna AF dla materiału z anizotropowymi ziarnami po studzeniu w zakresie temperatur ΔT wg [9], $d_1 = D/2$, (a) granica między dwoma ziarnami, (b) rozkład naprężenia σ_R wzdłuż granicy ziarna

Szacując iloczyn $E \times \Delta \alpha \times \Delta T$ na ok. 200 MPa można przyjąć za prawdopodobne na podstawie rys. 3, że średnia wielkość naprężenia działającego prostopadłe do granicy ziarna nie przekracza 100 MPa co jest zgodne z obserwacjami w pracy [1]. Dobór stałej M jest zależny od przyjętej wartości σ_R .

2.2. Model związany z powstawaniem mostków

W ostatnich latach pojawiły się opracowania [10 do 14] pomijające rolę mikropęknięć w procesie wzmacniania odporności na pęknięcie ceramice korundowej. Autorzy tych prac proponują tzw. mostkowy mechanizm odporności na pęknięcie. Przedstawia go schematycznie rys. 4.

Polega on na tym, że pomiędzy powierzchniami utworzonymi po przejściu frontu pęknięcia zostają jakby mostki (mogą to być specjalnie wprowadzone do danego tworzywa włókna z bardziej wytrzymałego niż osnowa materiału bądź pojedyncze ziarna). Mostki te przeciwdziałają się rozszerzaniu szczeliny pęknięcia zwiększając tym samym odporność mate-

riażu na pęknięcie wyrażoną przez wielkość K_{IC} . W pewnej odległości a_* od wierzchołka pęknięcia rozwarcie szczeliny osiąga wartość krytyczną u_* , przy której mostki ulegają zerwaniu. Jest to więc sytuacja, w której za czołem pęknięcia przesuwa się strefa "mostkowa" o długości a_* , a K_{IC} osiąga pewną maksymalną stałą wartość. W tym miejscu wprowadzone zostanie oznaczenie Γ w miejsce K_{IC} dla rozróżnienia pomiędzy wyznaczanym z pomiarów współczynnikiem K_{IC} a wyliczanym w funkcji parametrów mikrostruktury materiału współczynnikiem Γ . W [14] przedstawiono model w którym kluczową rolę przypisuje się wewnętrznym naprężeniom termicznym δ_R . Naprężenia te w pewnych obszarach są ścis-kające; ziarna poddane takim naprężeniom ścis-kającym pełnią rolę mostków, a reszta ma-teriału rozważana jest jako osnowa. Dla uproszczenia rozważań zakłada się, że ziarna mają kształt prostopadłościanów o przekroju kwadratowym w płaszczyźnie pęknięcia (rys. 5).

Proces pęknięcia można podzielić na dwa etapy (rys. 6). Pierwszy (rys. 6a) trwa do momentu zerwania połączenia między mostkiem a osnową. Na rys. 7 widać, że naprężenie $p = -\delta_R$ dla $u = 0$ (co oznacza, że osnowa w pobliżu mostka poddana jest naprężeniu rozciągającemu), a następnie dla $u > 0$, w wyniku pojawienia się sił tarcia $\tilde{\tau} = \mu x \delta_R$ (gdzie μ - współczynnik tarcia między ścianką mostka a osnową), p rośnie do momentu, w którym następuje zerwanie połączenia między mostkiem a osnową dla $u = u_*$. W drugim etapie (rys. 6b) p maleje liniowo osiągając wartość 0 dla $u \geq u_*$. Przebieg funkcji $p(u)$ charakteryzują wzory (16a,b,c) [14]:

$$p(u) = p_D x (u/u_*)^{1/2} - \delta_R \quad \text{dla } 0 \leq u \leq u_*, \quad (16a)$$

$$p(u) = p_M x (1 - u/u_*) \quad \text{dla } u_* \leq u \leq u_*, \quad (16b)$$

$$p(u) = 0 \quad \text{dla } u \geq u_*, \quad (16c)$$

$$\text{gdzie: } p_D = (\alpha_\lambda x \mathcal{E}_L x \alpha_L x \mu x \delta_R x E)^{1/2} / (2x \alpha_d^2 - 1),$$

$$p_M = \alpha_\lambda x \mathcal{E}_L x \alpha_L x \mu x \delta_R x (1 - 1/(2x \alpha_d^2)),$$

$$\alpha_d = d/D,$$

d - odległość między mostkami

$$\alpha_L = L/D,$$

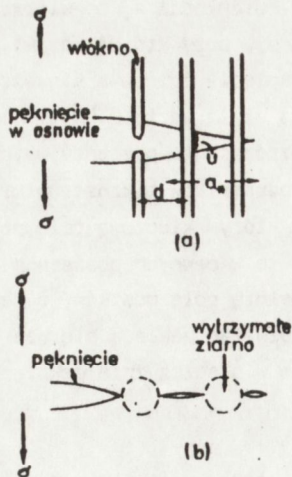
L - długość mostka

$$\alpha_\lambda = \lambda/D,$$

λ - obwód przekroju mostka,

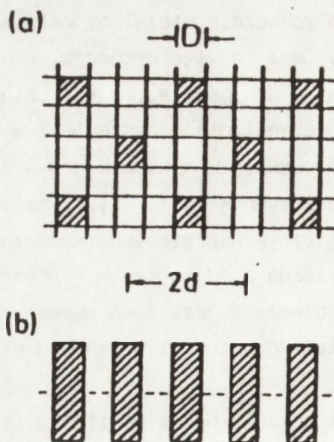
$$\mathcal{E}_L = 2xu_*/L.$$

Współczynnik α_d wyrażający stosunek odległości mostków do średniej wielkości ziarna określa procent powierzchni zajętej przez mostki (wynosi on $1/(2x \alpha_d^2)$); α_L określa wydłużenie mostka; α_λ dla przyjętego modelu wynosi 4 (dla mostków o przekroju kołowym - π); \mathcal{E}_L zdefiniowany jest jako odkształcenie krytyczne mostka. Wyprowadzony w [14] wzór na Γ przy zastosowaniu zdefiniowanych powyżej współczynników ma postać:



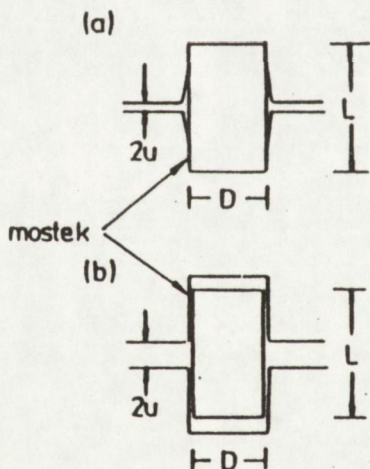
Rys. 4. Mechanizm wzmocnienia mostkowego wg [10] poprzez:

- a) włókna wzmocniające,
- b) wytrzymałe ziarna



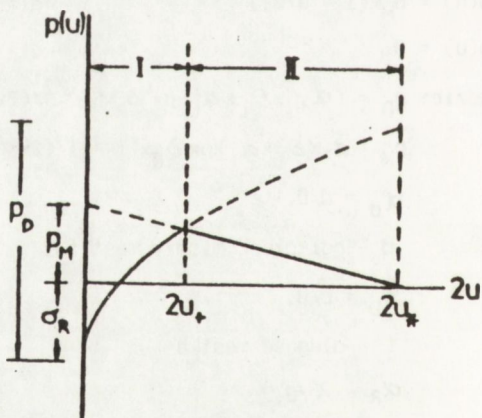
Rys. 5. Geometria "mostków" w modelu wg [14]:

- a) w płaszczyźnie pęknięcia,
- b) w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny pęknięcia



Rys. 6. Proces rozłączania się osnowy i mostka wg [14]:

- a) zrywanie połączenia między mostkiem a osnową,
- b) wyciąganie mostka zablokowanego w osnowie siłami tarcia działającymi pomiędzy ściankami bocznymi mostka i otaczającym go materiałem



Rys. 7. Naprężenie $p(u)$ (wzory (16)) wg [14]. Obszar I odpowiada rys. 6a, a II rys. 6b

$$T(a) = T_0 - Y \times \delta_R \times a^{1/2} \quad \text{dla } a \leq d, \quad (17a)$$

$$T(a) = T_0 - Y \times \delta_R \times a^{1/2} \times (1 - X_d) + Y \times p_M \times a^{1/2} \times X_d \times [1 - 0.5 \times (a/a_*)^{1/2} \times X_d]$$

dla $d \leq a \leq a_*$, (17b)

$$T(a) = T_0 + 0.5 \times Y \times p_M \times a^{1/2} = T_\infty \quad \text{dla } a \geq a_*, \quad (17c)$$

gdzie: a - długość pęknięcia,

Y - stała geometryczna zależna od kształtu pęknięcia,

T_0 - współczynnik T dla osnowy materiału do którego umownie wprowadza się wzmacniające go mostki,

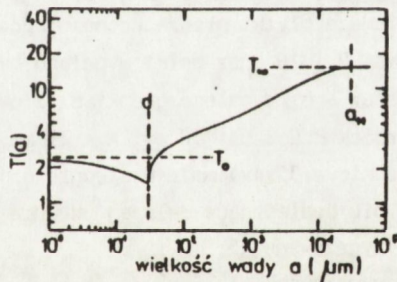
T_∞ - maksymalna wartość T

$$X_d = (1 - \alpha_d^2 \times D^2 / a^2)^{1/2},$$

$$a_* = [\varepsilon_L \times \alpha_L \times E / (1 - \nu^2) \times D / (2 \times Y \times T_0)]^2.$$

W pracy [14] prowadzono pomiary wytrzymałości na zginanie próbek, których powierzchnie nagniatano wcześniej piramidką Vickersa z różną siłą w celu wprowadzenia wad o określonej wielkości, a następnie z rachunku regresji wyznaczono następujące wartości współczynników dla ceramiki alundowej z ziarnem o $D = 20 \mu\text{m}$: $\varepsilon_L = 0.135$, $\mu = 1.8$, $T_0 = 2.5 \text{ MPa} \times \text{m}^{1/2}$, $\delta_R = 155 \text{ MPa}$, $\alpha_d = 1.5$, ($\alpha_L = 1$, $\alpha_\lambda = 4$ przy założeniu, że ziarna mają kształt sześcianów a $Y = 1.24$ dla wad spowodowanych wgniataniem stożka Vickersa). W obliczeniach tych w pierwszym przybliżeniu przyjęto $\delta_R = 100 \text{ MPa}$. Wykreślony na podstawie wyznaczonych wartości współczynników wykres $T(a)$ przedstawia rys. 8.

Zaprezentowany powyżej wg [14] model odporności ceramiki na pęknięcie charakteryzuje się tym, że wiąże tą odporność bezpośrednio z takimi parametrami mikrostruktury materiału, jak: wielkość i kształt ziarn i wad, wewnętrzne naprężenia cieplne, czy też współczynnik tarcia poślizgowego pomiędzy mostkiem a osnową, zależny od geometrycznych nieregularności tam występujących.



Rys. 8. Przebieg krzywej $T(a)$ dla ceramiki alundowej o $D = 20 \mu\text{m}$ wg [14]

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. Cel badań

Celem niniejszej pracy było ustalenie, który z dyskutowanych w rozdz. 2. mechanizmów odporności na pęknięcie dominuje w ceramikach na bazie Al_2O_3 .

Przedmiotem badań były dwa tworzywa wytwarzane w ITME: jedno o zawartości 99.5% Al_2O_3 , drugie o zawartości 84.5% Al_2O_3 i 15% ZrO_2 wagowo. Poprzez wygrzewanie w temperaturze spiekania otrzymano odmiany ww. tworzyw różniące się między sobą mikrostrukturą (tzn. wielkością ziarn, a także gęstością i długością spękań). Przeprowadzone na przygotowa-

nych z tych materiałów próbkach pomiary emisji akustycznej EA, odporności na pękanie K_{IC} , wytrzymałości na zginanie σ_c , modułu Younga E oraz badania mikroskopowe przełomów i profili pęknięć dały podstawę do sformułowania tezy o mechanizmach odporności na pękanie dla obydwu rodzajów tworzyw.

3.2. Przygotowanie próbek

Materiałem do badań były tworzywa oznaczone symbolami:

Al-99.5 oraz $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$. W celu przygotowania próbek zestaw surowców o składach odpowiednio:

Al-99.5

$Al_2O_3 - 99.5\%$ wagowo

MgO - 0.4% wagowo

$Y_2O_3 - 0.1\%$ wagowo

$Al_2O_3-15\% ZrO_2$

$Al_2O_3 - 84.5\%$ wagowo

ZrO - 15.0% wagowo

MgO - 0.4% wagowo

$Y_2O_3 - 0.1\%$ wagowo

mielono z wodą w młynie wibracyjnym aż do osiągnięcia stanu, w którym ponad 80% ziaren miało średnicę mniejszą niż 2 μm . Po zmieleniu zestaw suszono w temp. 473K, a następnie rozcierano w móżdziejku i granulowano przez przecieranie przez sito o boku oczka 0.75 mm dodając 6% objętościowo 5% roztworu wodnego alkoholu poliwinylowego. Z tak przygotowanego granulatu formowano przez prasowanie jednoosiowe płytki o wymiarach 65x41x7 mm i 65x41x4 mm, które następnie doprasowywano izostatycznie pod ciśnieniem ok. 150 MPa. Wyprasowane płytki wypalano wstępnie w powietrzu w temp. 1523K przez 0.5 h, po czym grubsze płytki cięto na belki do badania wytrzymałości na zginanie. Cieńsze płytki przeznaczone do pomiarów metodą podwójnego skręcania (w skrócie PS) rys. 9 i 10 oraz belki wypalano następnie w piecu tunelowym w temp. 1983K w powietrzu przez 6 h. Wypalone próbki szlifowano do wymiarów przewidzianych metodą badań (wymiarów próbek P.S.: L = 50 mm, W = 31 mm, h = 1.5 mm, $h_n = 1.0$ mm, a belek na zginanie trójpunktowe 35x4x4 mm). Następnie próbki podzielono na trzy następujące grupy:

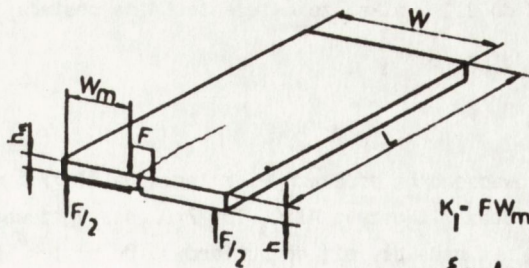
- nie podlegające dalszej obróbce termicznej oznaczone jako x1,
- wygrzewane x5,
- wygrzewane x10.

Wygrzewanie polegało na przepuszczeniu próbek przez piec tunelowy w temp. 1983K; czas przebywania w strefie najwyższych temperatur wynosił 6 h.

Badania na dyfraktometrze rentgenowskim próbek $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$ wykazały, że ok. 96% ZrO_2 jest w fazie jednoskośnej.

3.3. Pomiary emisji akustycznej EA, odporności na pękanie K_{IC} , wytrzymałości na zginanie σ_c , oraz modułu Younga E

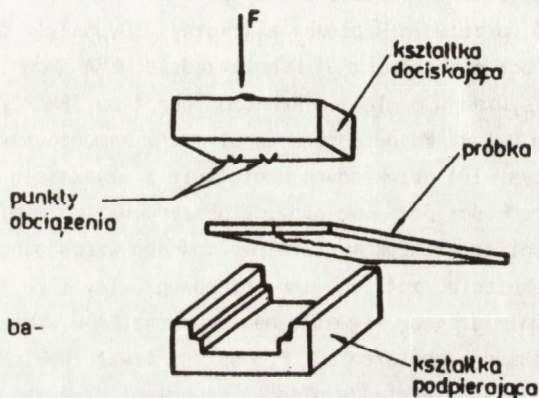
Emisja akustyczna (EA) powstaje w wyniku rozchodzenia się fal sprężystych generowanych w materiale wskutek wyzwiania się energii sprężystej. Może ona towarzyszyć różnym zjawiskom, np. przesuwaniu się defektów punktowych, dyslokacji, tworzeniu się mikropeknięć czy propagacji makropeknięć prowadzących do zniszczenia całego elementu



$$K_I = FW_m \left[\frac{3(1+\nu)}{Wh_m \xi} \right]^{1/2}$$

$$\xi = 1 - \frac{\sum h}{LW}$$

Rys. 9. Geometria obciążania próbki w metodzie podwójnego skręcania



Rys. 10. Uchwyt do prowadzenia badań metodą podwójnego skręcania

konstrukcyjnego. Dla kruchych tworzyw ceramicznych istotne są tylko dwa ostatnie wymienione zjawiska.

Natężenie EA, dN_e/dt można wg [15] zapisać w postaci:

$$dN_e/dt = N_a \times dN_z/dt, \quad (18)$$

gdzie: N_a - stała aparaturowa,

N_z - liczba procesów pęknięcia.

W [15] udowodniono, że wielkość N_a nie zależy praktycznie od wielkości impulsu akustycznego, w związku z czym N_e jest dobrą miarą liczby procesów pęknięcia.

Wielkość dN_z/dt można przedstawić w postaci:

$$dN_z/dt = (dN_z/da) \times (da/dt), \quad (19)$$

gdzie: a - długość pęknięcia,

$da/dt = V$ - prędkość propagacji pęknięcia.

Prędkość propagacji pęknięć V przedstawia się zwykle jako funkcję potęgową współczynnika intensywności naprężeń K_I [15]:

$$V = A \times K_I^n, \quad (20)$$

gdzie: A i n parametry rozwoju pęknięć podkrytycznych.

Wg [16] powstające w strefie pęknięcia mikropełnięcia są głównym źródłem EA. Wielkość dN_z/da można przedstawić wg [16] w postaci:

$$dN_z/da \sim q \times K_I^2, \quad (21)$$

gdzie: q - liczba mikropełnięć na jednostkę powierzchni.

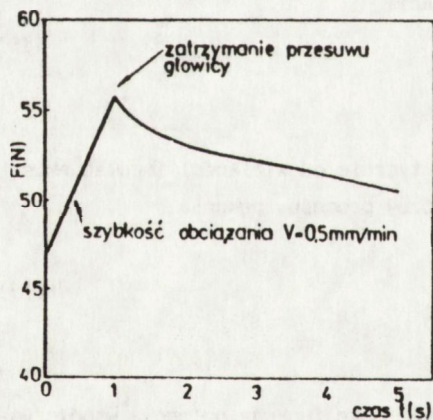
Ze wzorów (18 do 21) wynika, że natężenie EA ma postać:

$$dN_e/dt = \alpha \times K_1^{n'} \quad (22)$$

gdzie: $\alpha \sim N_a \times q$,

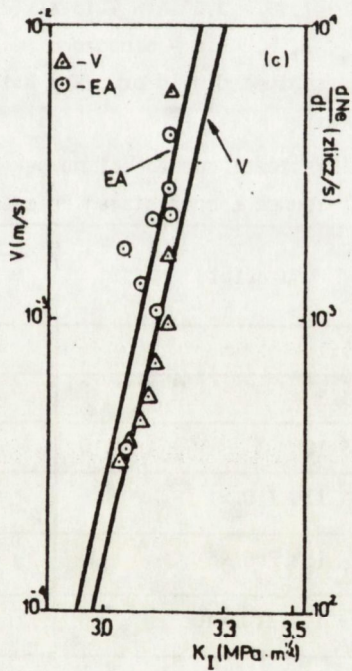
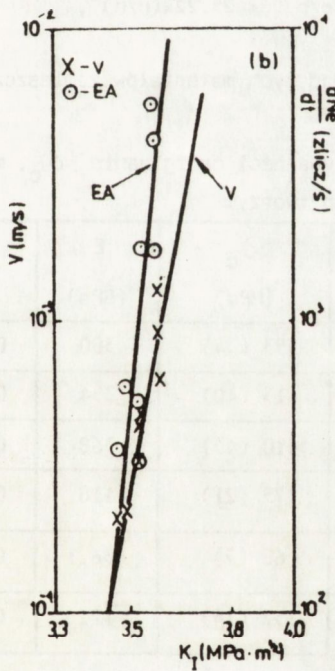
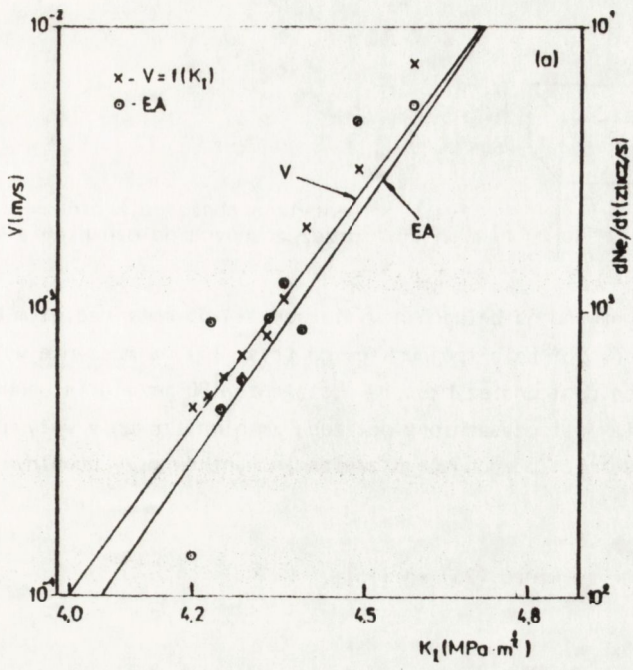
$$n' = n+2.$$

Pomiary EA prowadzono na próbkach PS z tworzywa Al-99.5 niewygrzewanych oraz wygrzewanych 5x i 10x oraz z tworzywa Al₂O₃-15% ZrO₂ niewygrzewanych (płytki PS wygrzewane były popękane i nie nadawały się do pomiarów). Do płytek wprowadzano pęknięcia wstępne o długości około 20 mm przez nacinanie ich z przodu pośrodku wzdłuż rowka piłą drutową (szerokość nacięcia nie przekraczała 0.1 mm). Na próbkach umieszczony był czujnik EA (przetwornik piezoelektryczny). Sygnały z czujnika były poddawane odpowiedniej obróbce elektronicznej w przyrządzie DEMA skonstruowanym przez Techpan, a następnie zapisywane w pamięci mikrokomputera typu IBM PC/XT. Rejestracja EA oraz siły przebiegała co 0.1 s. Po umieszczeniu płytki z zamontowanym na niej czujnikiem EA w uchwycie (rys. 10) przykładano obciążenie z szybkością (dobraną doświadczalnie) odpowiadającą prędkości przesuwu głowicy maszyny 0.5 mm/min. W momencie zaobserwowania na ekranie monitora mikrokomputera gwałtownego wzrostu natężenia EA, co oznaczało szybki rozwój pęknięcia, zatrzymywano przesuw głowicy i rejestrowano do pamięci mikrokomputera zmniejszającą się siłę nacisku oraz EA w wyniku przesuwania się pęknięcia (inaczej relaksację obciążenia). Proces ten trwał zwykle od kilku do kilkunastu sekund, po czym ustalał się stan względnej równowagi oznaczający bardzo powolny wzrost pęknięcia i w tym momencie przerywano rejestrację. Przykładowy wykres takiej relaksacji przedstawia rys. 11.

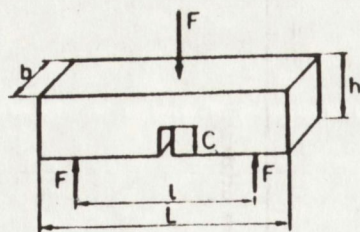


Rys. 11. Wykres relaksacji obciążenia dla próbki PS z tworzywa Al₂O₃ - 15% ZrO₂x1

Dla ceramiki Al₂O₃ - 15% ZrO₂x1 nie zarejestrowano EA pochodzącego od rozwijającego się pęknięcia na żadnej próbce mimo zastosowania największej możliwej czułości na przyrządzie pomiarowym DEMA. Zarejestrowany dla wybranych próbek Al-99.5 przebieg natężenia EA oraz prędkości rozwoju pęknięć podkrytycznych V w funkcji K_I przedstawiono na rys. 12 (sposób liczenia V na podstawie krzywej relaksacji obciążenia jest opisany w pracach [17, 18]).



Rys. 12. Zależność natężenia EA dN_e/dt oraz prędkości propagacji pęknięć V od współczynnika intensywności naprężeń K_I dla ceramiki: (a) Al-99.5x1, (b) Al-99.5x5, (c) Al-99.5x10



Rys. 13. Geometria obciążenia próbek przeznaczonych do oznaczania K_{IC}

Pomiary K_{IC} wykonywano na belkach o wymiarach 4x4x35 mm z naciętym karbem o głębokości ok. 2 mm metodą zginania trójpunktowego (rys. 13) na maszynie wytrzymałościowej Instron z maksymalną dostępną szybkością obciążania 100 mm/min (stosowanie dużych prędkości obciążania jest uzasadnione potrzebą zminimalizowania wpływu zjawiska rozwoju pęknięć podkrytycznych powodującego zaniżanie wyników przy powolnym obciążaniu próbek).

Odległość podpór $l = 25$ mm.

Wartości K_{IC} liczone ze wzoru (23) wg [15]:

$$K_{IC} = \frac{1.5 \times F_k \times l}{b \times h^2} \times Y \times c^{1/2} \quad (23)$$

gdzie: $Y = 1.93 - 3.07 \times c/h + 13.66 \times (c/h)^2 - 23.98 \times (c/h)^3 + 25.22 \times (c/h)^4$,

F_k , l , b , h , c - oznaczono na rys. 13.

Wyniki uśrednione dla 10 próbek z każdego rodzaju badanych materiałów zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości odporności na pęknięcie K_{IC} , wytrzymałości na zginanie σ_c , modułu Younga E oraz stałej Poissona ν badanych tworzyw

Materiał	K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	σ_c (MPa)	E (GPa)	ν
Al-99.5x1	4.12 (0.18)	353 (34)	380	0.25
Al-99.5x5	4.78 (0.37)	413 (40)	354	0.25
Al-99.5x10	5.0 (0.4)	410 (43)	368	0.25
Al ₂ O ₃ - 15% ZrO ₂ x1	2.83 (0.07)	175 (21)	118	0.20
Al ₂ O ₃ - 15% ZrO ₂ x5	1.72 (0.1)	68 (7)	36.1	0.20
Al ₂ O ₃ - 15% ZrO ₂ x10	2.69 (0.49)	152 (14)	121	0.20

(Liczby w nawiasach oznaczają odchylenie standardowe)

Pomiary wytrzymałości na zginanie σ_c przeprowadzono na belkach o wymiarach i w warunkach opisanych wyżej. Wytrzymałości liczone ze wzoru (24) wg [15]:

$$\sigma_f = \frac{1.5 \times F_k \times l}{b \times h^2}, \quad (24)$$

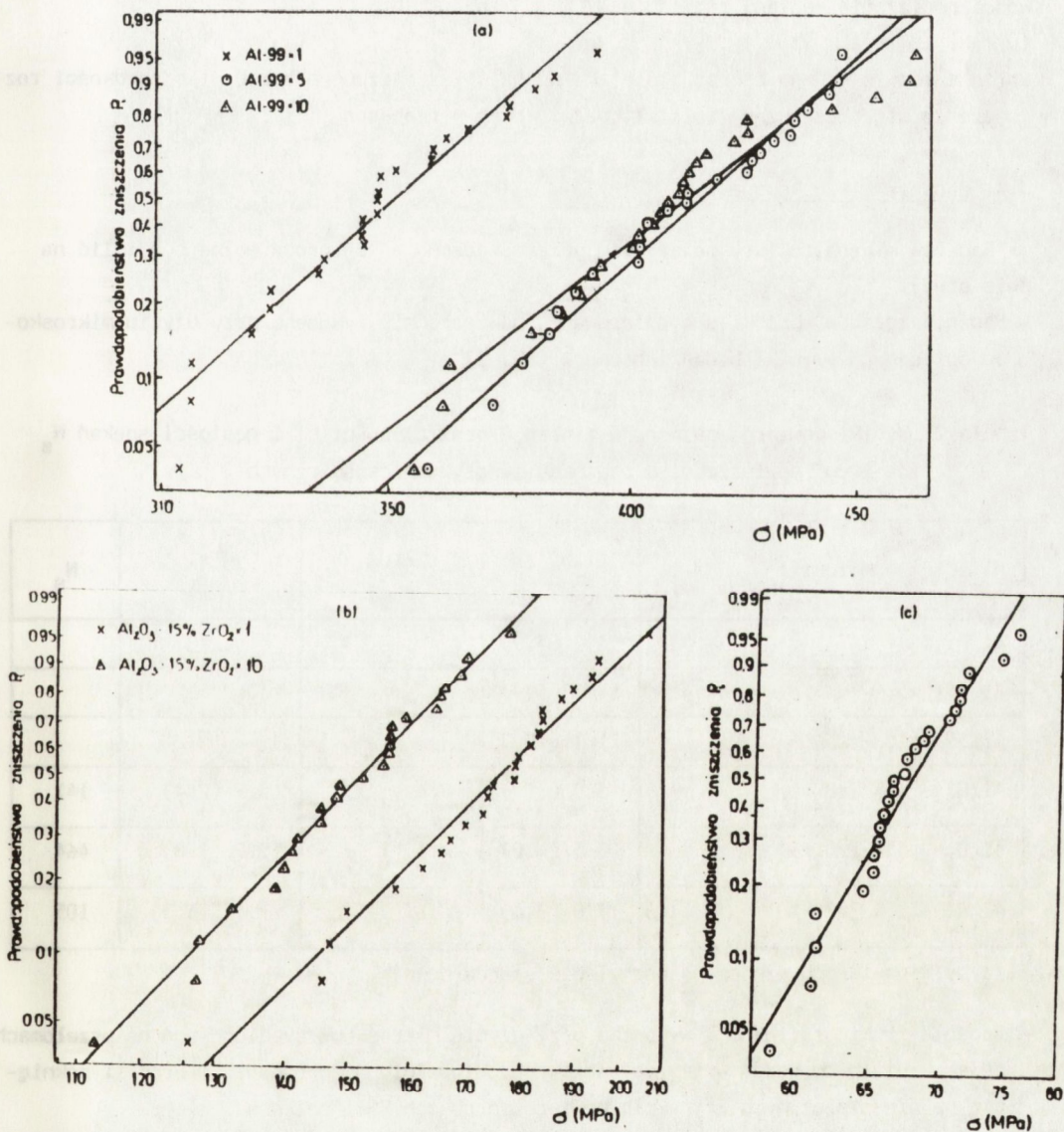
Wytrzymałość próbek materiałów kruchych opisuje się za pomocą rozkładu Weibulla [15]:

$$P_1 = 1 - \exp \left[- \left(\sigma_1 / \sigma_w \right)^m \right], \quad (25)$$

gdzie: P_1 - prawdopodobieństwo zniszczenia dla naprężenia σ_1 , σ_w i m - parametry rozkładu.

Wyniki pomiarów dla 25 próbek z każdego rodzaju materiału przedstawione są na rys. 14 na papierze probabilistycznym rozkładu Weibulla we współrzędnych:

$$\log(\ln(1/(1-P_1))) \quad \text{oraz} \quad \log(\sigma_1).$$



Rys. 14. Rozkłady wytrzymałości σ próbek z badanych tworzyw przedstawione na papierze probabilistycznym rozkładu Weibulla: (a) Al-99.5, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 1$ i $\times 10$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 5$

Prawdopodobieństwo zniszczenia P_i liczone wg wzoru:

$$P_i = i / (N_p + 1), \quad (26)$$

gdzie: i - numer miejsca w uporządkowanym szeregu N_p wyników δ_i od najmniejszej do największej wartości.

Metodą najmniejszych kwadratów wyliczono parametry prostych na rys. 14, tzn. wielkości m i J ; gdzie: $J = -m \log(\delta_w)$.

Współczynniki korelacji dla wszystkich prędkości obciążania są większe od 0.9, co świadczy o tym, że funkcja Weibulla dobrze opisuje rozkład wytrzymałości badanego materiału. Znając parametry rozkładu Weibulla m i δ_w wyliczono dla poszczególnych prędkości obciążania mediany rozkładów $\delta_{0.5}$, tzn. δ_i dla $P_i = 0.5$ (w tab. 1 $\delta_c = \delta_{0.5}$).

Wartość modułu Younga E oraz stałej Poissona ν wyznaczono przez pomiar prędkości rozchodzenia się akustycznej fali ultradźwiękowej w próbkach [19].

3.4. Badania mikroskopowe

Badania mikrostruktury materiałów przeprowadzone w tej pracy można podzielić na dwie grupy:

- Badania zglądów (próbki o wypolerowanej powierzchni) wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (wyniki badań zebrano w tab. 2).

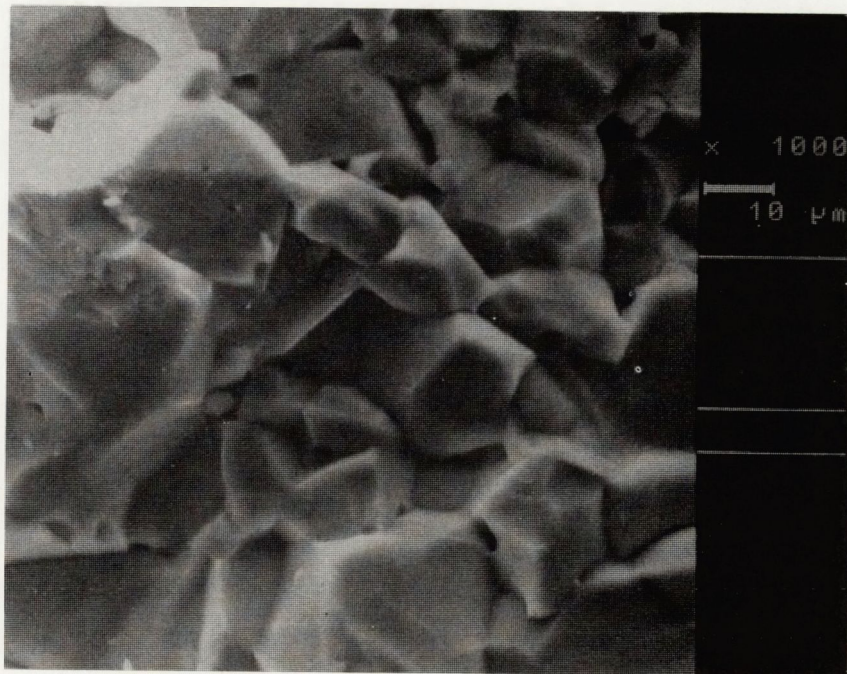
Tabela 2. Wyniki pomiarów rozmiarów ziaren D oraz długości L_s i gęstości spękań N_s na 1 cm^2 powierzchni w badanych tworzywach ceramicznych

Materiał	$D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (μm)	D_{ZrO_2} (μm)	L_s (μm)	N_s
Al-99.5x1	6.2 (3.9)			
Al-99.5x5	14.7 (6.7)			
Al-99.5x10	21.1 (10.7)			
Al_2O_3 - 15% ZrO_2 x1	3.0 (1.7)	2.4 (1.1)	3.9 (2.4)	141
Al_2O_3 - 15% ZrO_2 x5	8.5 (4.0)	4.3 (1.7)	15.9 (7.8)	464
Al_2O_3 - 15% ZrO_2 x10	13.8 (7.6)	6.6 (2.5)	21.1 (13.3)	105

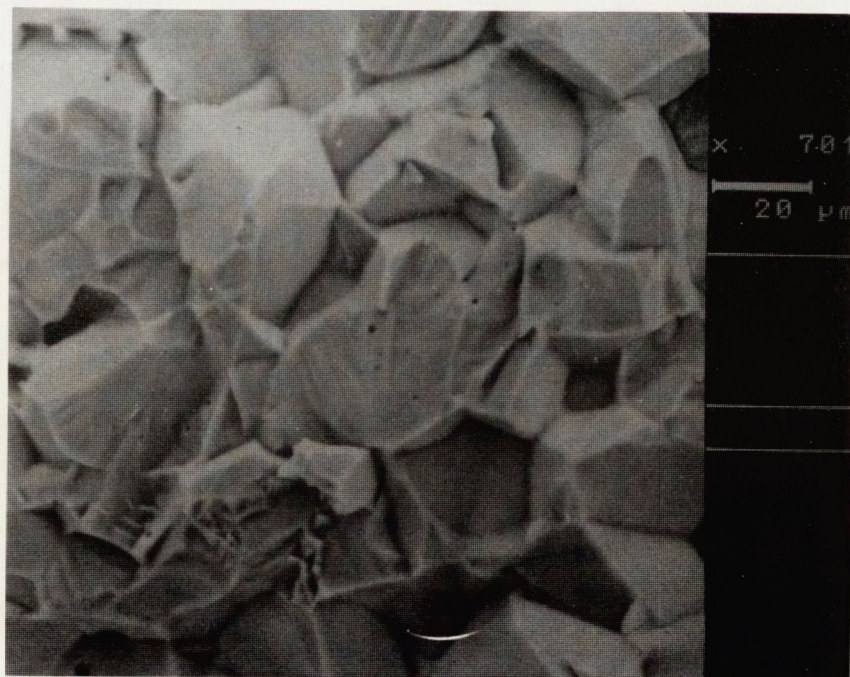
(liczby w nawiasach oznaczają odchylenie standardowe)

- Badania fraktograficzne - wykonane przy użyciu mikroskopu skaningowego na przełomach belek użytych do badań wytrzymałościowych. Uzupełniono je badaniami profili pęknięcia na niezniszczonych w trakcie pomiarów próbkach PS i belkach.

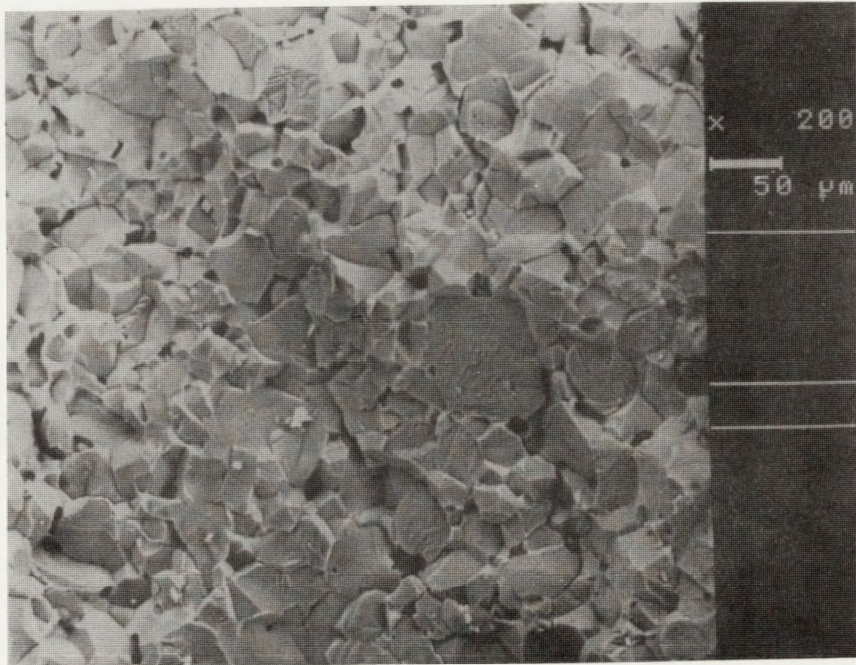
Na rys. 15 do 26 umieszczono fotografie przełomów oraz profili pęknięć badanych tworzyw.



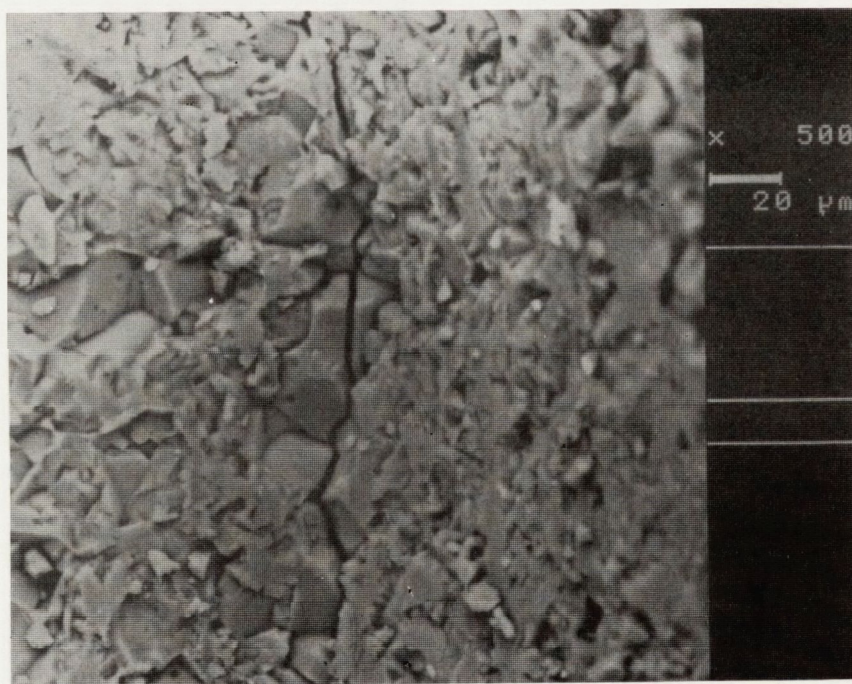
Rys. 15. Przełom próbki z ceramiki Al-99.5x1



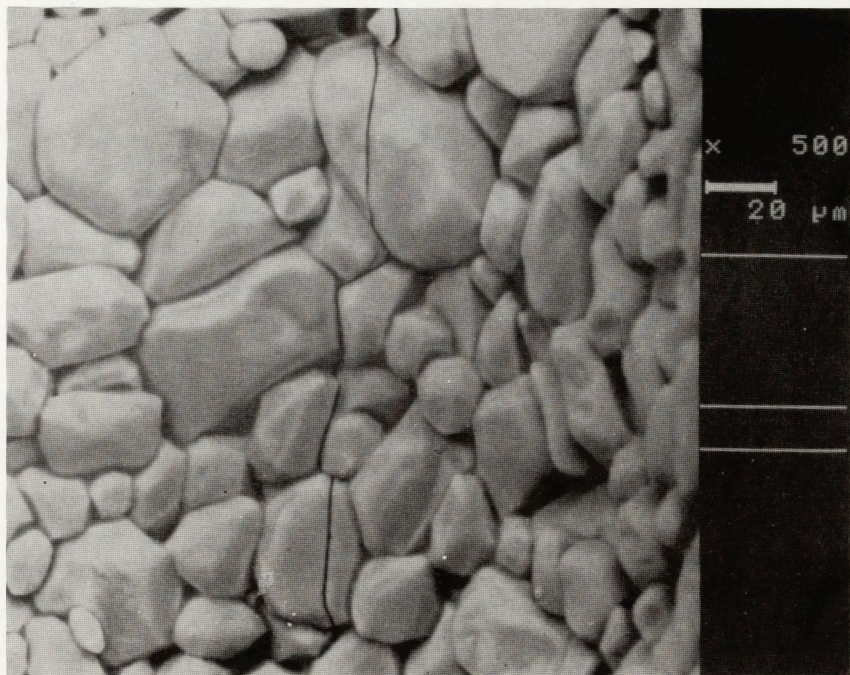
Rys. 16. Przełom próbki z ceramiki Al-99.5x5



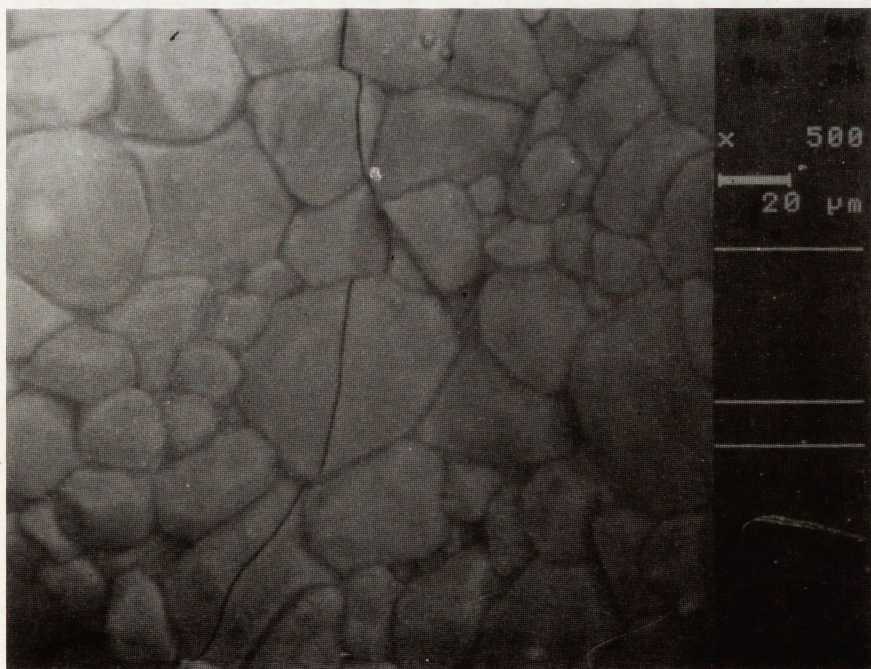
Rys. 17. Przełom próbki z ceramiki Al-99.5x10



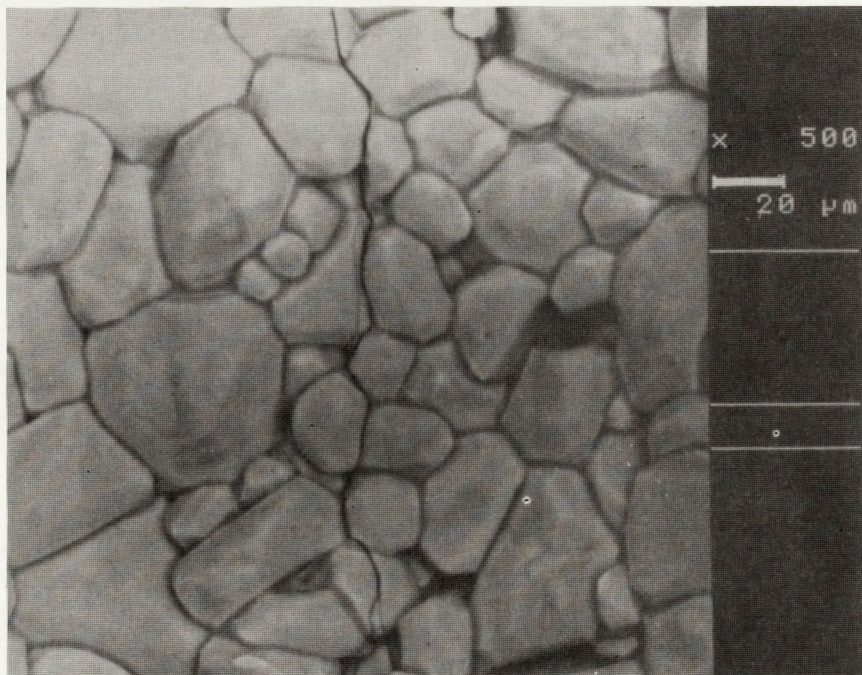
Rys. 18. Profil pęknięcia biegnącego w rowku próbki PS z ceramiki Al-99.5x1, pęknięcie biegnie z dołu



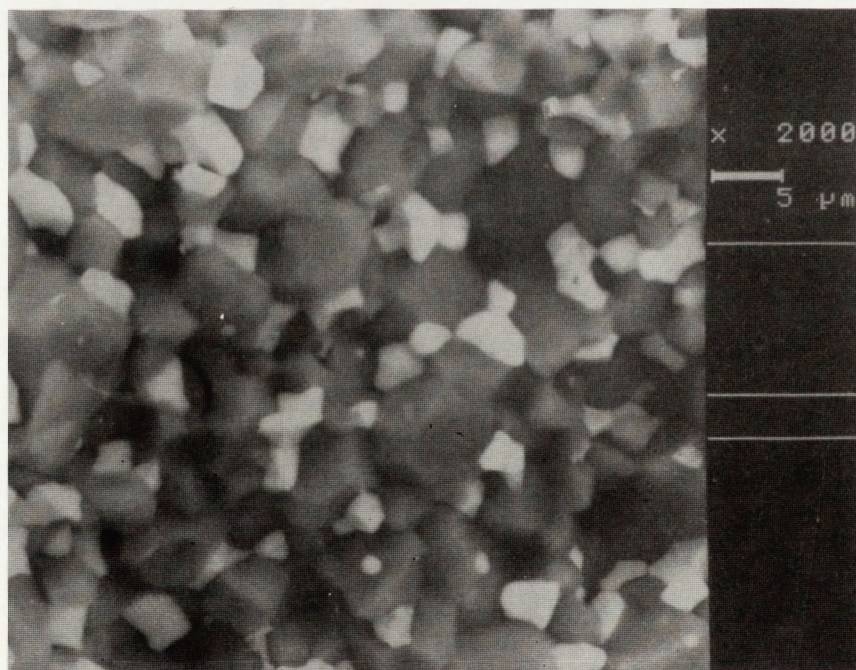
Rys. 19. Profil pęknięcia biegnącego w rowku próbki PS z ceramiki Al-99.5x5, pęknięcie biegnie z dołu



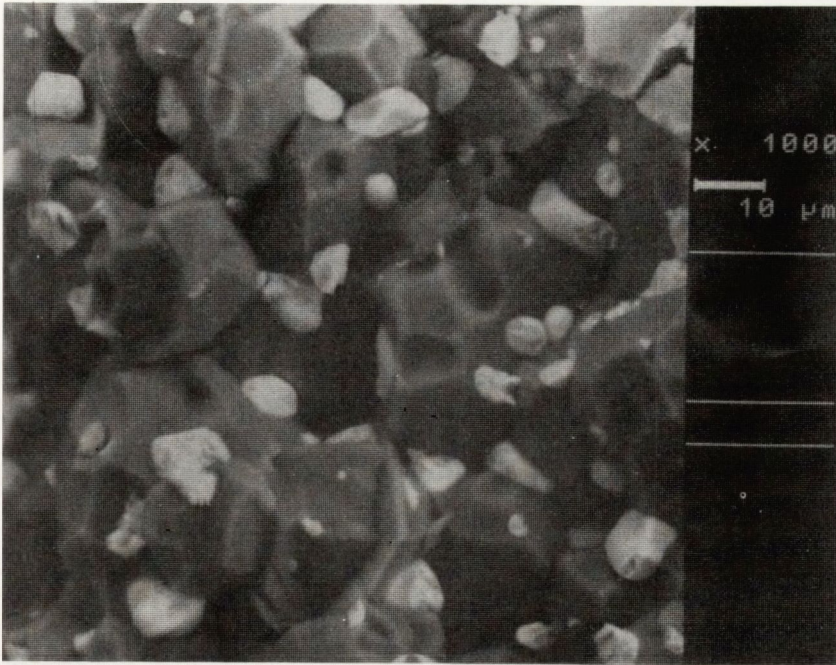
Rys. 20. Profil pęknięcia biegnącego w rowku próbki PS z ceramiki Al-99.5x10, pęknięcie biegnie z dołu



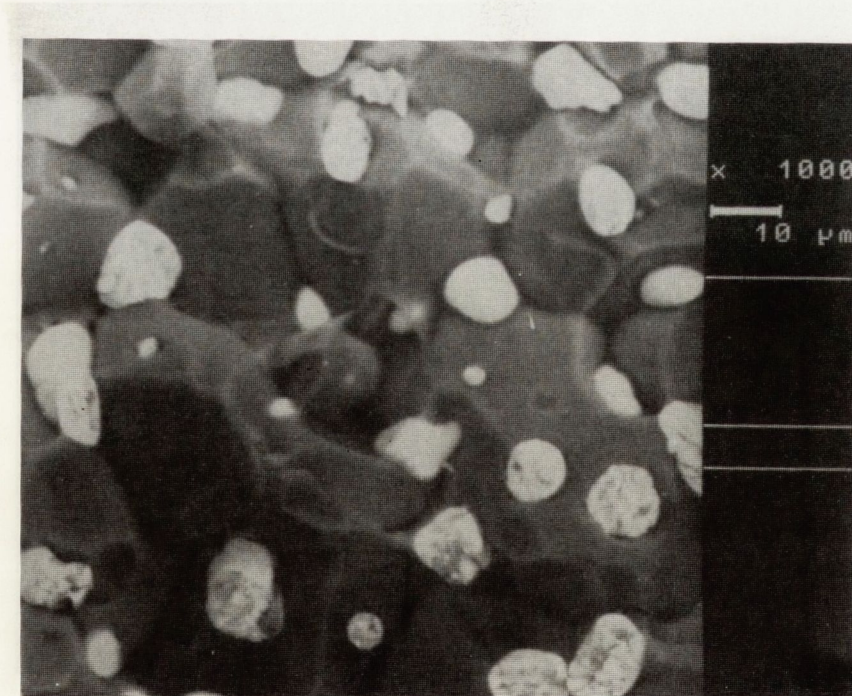
Rys. 20. Profil pęknięcia biegnącego w rowku próbki PS z ceramiki Al-99.5x10, pęknięcie biegnie z dołu



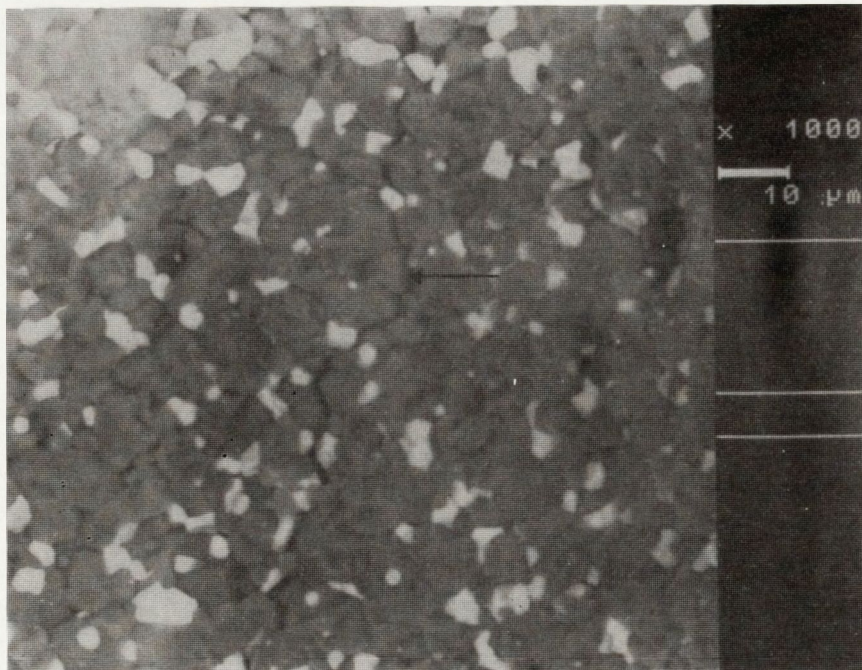
Rys. 21. Przełom próbki z ceramiki $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 1$ (ZrO_2 oznaczone białym kolorem)



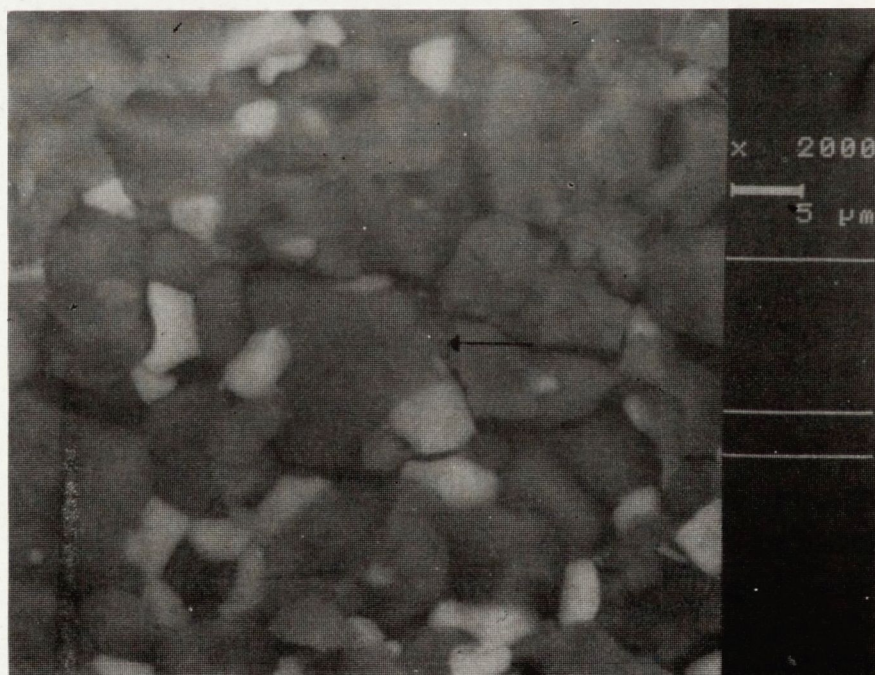
Rys. 22. Przełom próbki z ceramiki $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 5$ (ZrO_2 oznaczone białym kolorem)
(ZrO_2 oznaczone białym kolorem)



Rys. 23. Przełom próbki z ceramiki $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 10$ (ZrO_2 oznaczone białym kolorem)
(ZrO_2 oznaczone białym kolorem)

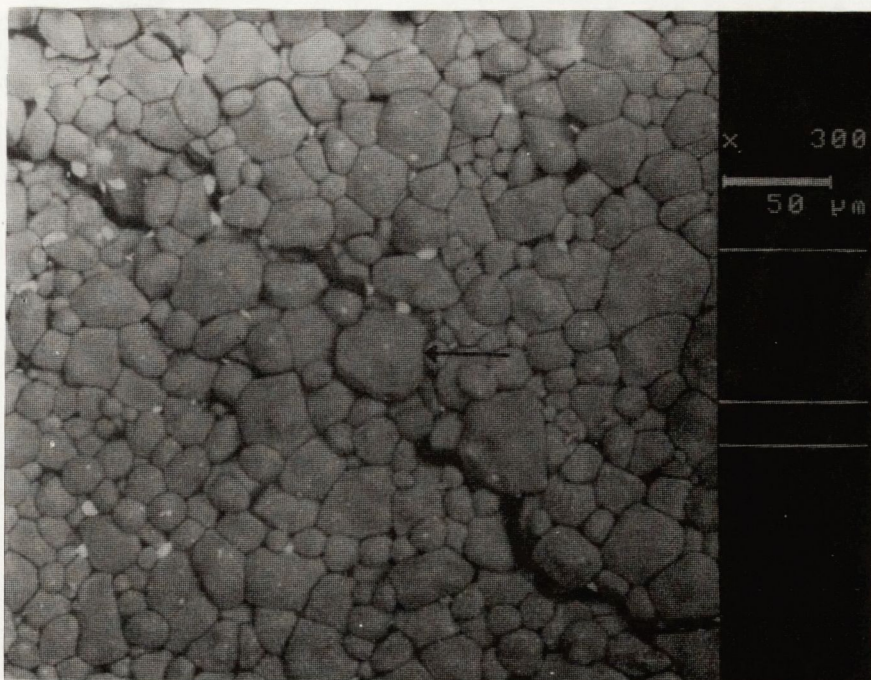


(a) pęknięcie biegnie z dołu,

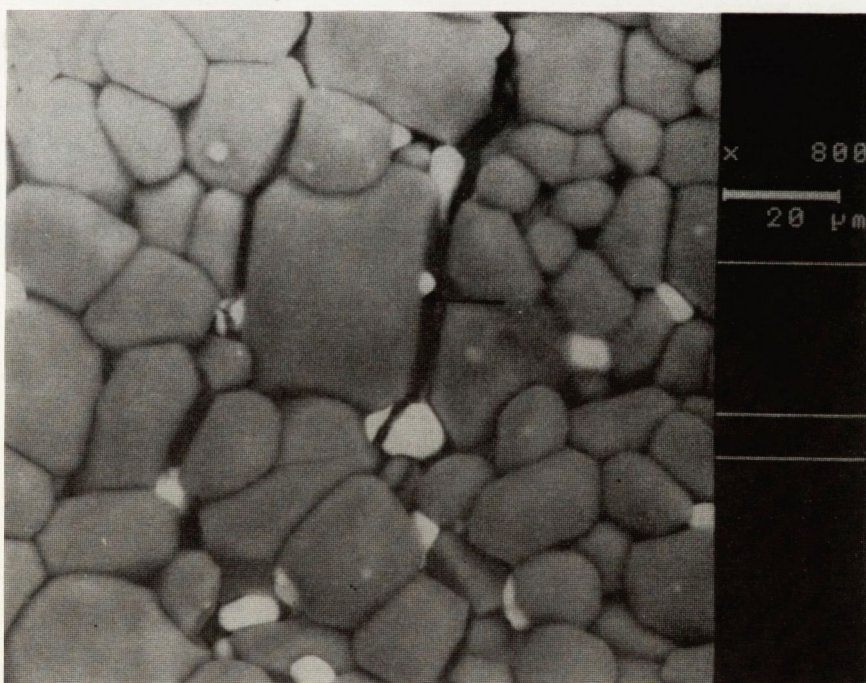


(b) pęknięcie biegnie z prawej strony,

Rys. 24. Profil pęknięcia biegnącego w rowku próbki PS z ceramiki Al_2O_3 - 15% $\text{ZrO}_2 \times 1$:
(strzałkami oznaczono ziarna Al_2O_3 pełniące rolę mostków)



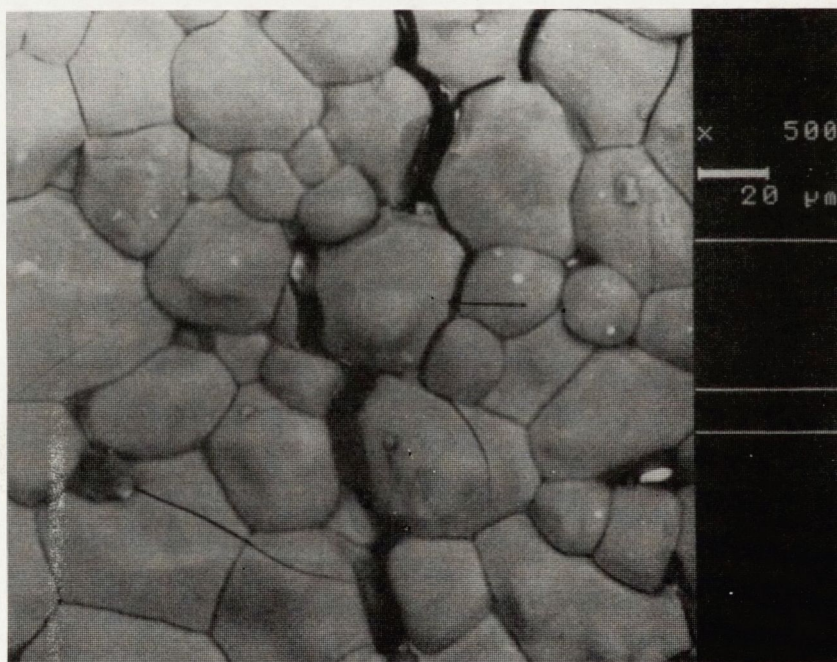
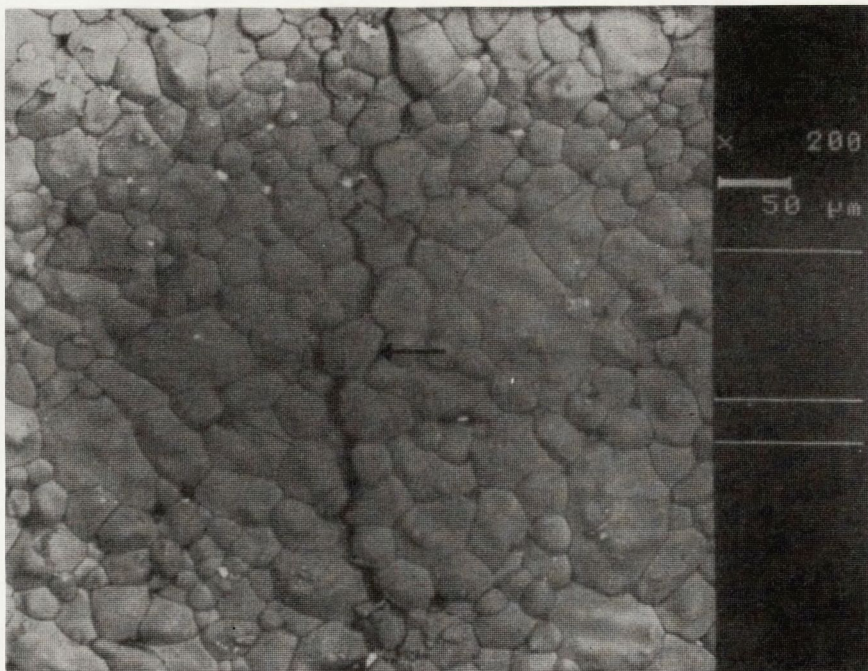
(a) pęknięcie biegnie z góry,



(b) pęknięcie biegnie z dołu

Rys. 25. Profil pęknięcia widocznego na powierzchni bocznej belki z ceramiki $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 5$:

(strzałkami oznaczono ziarna Al_2O_3 pełniące rolę mostków)

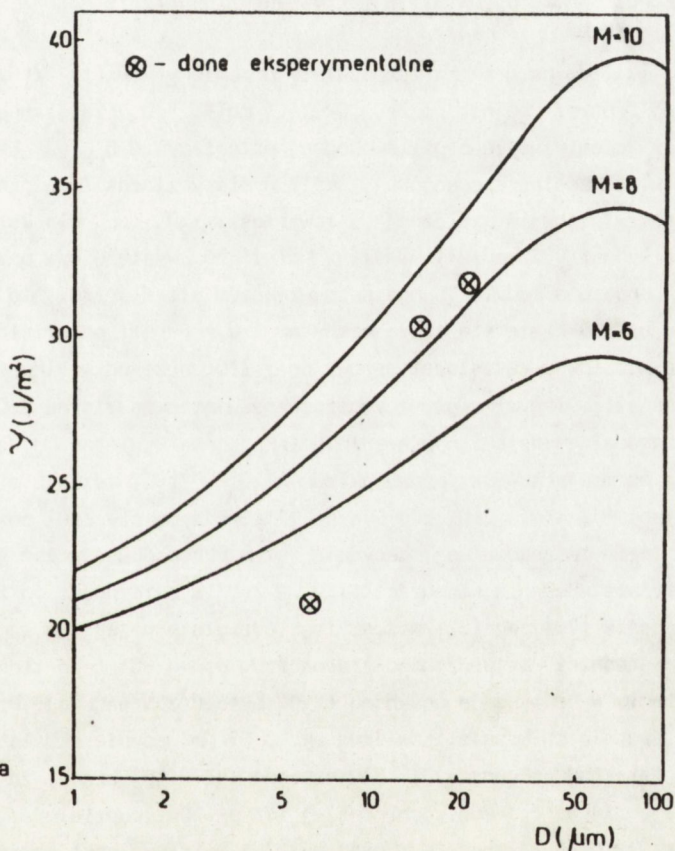


Rys. 26. Profil pęknięcia widocznego na powierzchni bocznej belki z ceramiki $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 10$:

(a) i (b) pęknięcie biegnie z dołu
 (strzałkami oznaczono ziarna Al_2O_3 pełniące rolę mostków)

4.1. Ceramika Al-99.5

Na rys. 27 przedstawiono powierzchniową energię pęknięcia γ wyliczoną na podstawie danych eksperymentalnych (tab. 1) wg wzoru (5) w funkcji wielkości ziarna D . Porównano to z γ policzoną wg wzoru (15) wyprowadzonego przy założeniu występowania mikropeęknięć. Mimo, że w pracy przebadano stosunkowo wąski przedział wielkości ziaren widać, że dla $D > 10 \mu\text{m}$ wartości doświadczalne γ są zbliżone do przewidywanych teoretycznie dla $M = 8$. Dla $D < 10 \mu\text{m}$ wartości doświadczalne są niższe niż teoretyczne podobnie jak na rys. 2 z [4].



Rys. 27. Porównanie eksperymentalnych wartości powierzchniowej energii pęknięcia γ dla ceramiki Al-99.5 z liczonymi ze wzoru (15) w funkcji wielkości ziarna wartościami teoretycznymi dla: $\gamma_0 = 17 \text{ J}/\text{m}^2$, $D_S = 400 \mu\text{m}$, $\sigma_R = 100 \text{ MPa}$, $E = 380 \text{ GPa}$ oraz trzech różnych wartości stałej M

Skaningowe zdjęcia przełomów oraz profili pęknięć (rys. 15-20) wskazują na mieszany charakter tych pęknięć tzn. zarówno po granicach ziarn jak i poprzez nie. Ich wygląd nie sugeruje chociaż również nie wyklucza występowania tutaj mechanizmu mostkowego odporności na pęknięcie. Pomiar emisji akustycznej towarzyszącej propagacji pęknięć (rys. 12) pokazują, że natężenie EA spełnia zależność (22) wyprowadzoną przy założeniu, że EA występuje wskutek generacji mikropeęknięć.

Przedstawione powyżej dane doświadczalne, a więc:

- pomiary emisji akustycznej

- zależność powierzchniowej energii pęknięcia γ od wielkości ziarn,

- zdjęcia przełomów i profili pęknięć,

skłaniają do postawienia tezy, że istotną rolę w mechanizmie odporności na pęknięcie tworzywa Al-99.5 odgrywają mikropęknięcia tworzące się w sąsiedztwie przesuwającego się makropęknięcia.

4.2. Ceramika Al_2O_3 - 15% ZrO_2

Tlenek cyrkonu ZrO_2 występuje w trzech postaciach krystalicznych [20]. Od temp. krzepnięcia 2680°C do temp. ok. 2370°C w postaci regularnej, poniżej tej temperatury przechodzi w fazę tetragonalną, a następnie w zakresie temperatur 1200 - 1000°C w fazę jednoskośną. Tej ostatniej przemianie towarzyszy wzrost objętości szacowany wg [21] na 3-5%.

Wg [21] dolna granica temperatury przemiany $\text{ZrO}_2(\text{t})$ - $\text{ZrO}_2(\text{m})$ może być obniżona do 565°C przez dodanie do ZrO_2 ok. 3.5 mol%. Y_2O_3 (związane jest to ze zwiększeniem się tzw. chemicznej energii swobodnej przemiany ΔG_{chem}). Faza tetragonalna może istnieć i w temperaturze pokojowej, jeśli wymiary ziarna ZrO_2 nie przekraczają pewnej wartości krytycznej D_c zależnej od zawartości Y_2O_3 ; np. dla 2% mol (ok. 3.5% wagowo) wartość ta wynosi $0.2 \mu\text{m}$ [21]. Jeśli z kolei ZrO_2 występuje w postaci pojedynczych wtrąceń w osnowie o module Younga dużo większym niż dla ZrO_2 , to wówczas D_c może znacznie wzrosnąć. Wiąże się to ze wzrostem tzw. energii odkształcenia $\Delta U_{\text{se}} \text{ZrO}_2$, zależnej od modułów sprężystości osnowy oraz ZrO_2 oraz od wielkości zmiany objętości wtrącenia [21]. Innymi słowy zdyspergowane w osnowie ziarna ZrO_2 pozostają w odmianie tetragonalnej dzięki naprężeniu ściskającemu wywieranemu na nie przez osnowę. Sytuacja ta ma miejsce w przypadku układu Al_2O_3 - ZrO_2 , gdzie E dla Al-99.5 wynosi 380 GPa (tab. 1), a dla ZrO_2 207 GPa wg [21]. O tym, czy ZrO_2 pozostanie w temp. pokojowej w fazie tetragonalnej, decyduje w tym przypadku również jego udział procentowy w materiale. Badania własności Al_2O_3 - ZrO_2 w zależności od zawartości ZrO_2 prowadzono w pracy [22]. Wg [22] wzrost tego udziału powyżej 10% wagowo powoduje, że niezależnie od średnicy wprowadzanego ziarna ZrO_2 ponad 80% tego tlenku przechodzi w trakcie studzenia w odmianę jednoskośną (Y_2O_3 było 0.25% wagowo). Przy zawartości 10% wagowo i średnicach krystalitów ZrO_2 ok. $0.09 \mu\text{m}$ jedynie ok. 16% tlenku ulega przemianie w fazę jednoskośną [22]. Stwierdzono też w tej pracy, że w fazie tetragonalnej pozostają ziarna o średnicach poniżej $1.4 \mu\text{m}$. Duży udział fazy tetragonalnej ZrO_2 powoduje prawie o 100% wzrost K_{IC} oraz ok. 70% wytrzymałości na zginanie δ_c w porównaniu z tworzywem Al-99.5. Zwiększenie zawartości ZrO_2 do 15% wagowo powoduje, że w fazę jednoskośną przechodzi ok. 84% ZrO_2 . Towarzyszy temu nagły spadek zarówno K_{IC} , jak i δ_c do wartości niższych niż dla Al-99.5. Spada również wartość modułu Younga, co świadczy o pojawieniu się mikropęknięć w materiale. Fakt znacznego wzmocnienia się materiału z ZrO_2 w fazie tetragonalnej wiąże się z wymuszoną przez pole naprężeń przemianą fazy tetragonalnej w jednoskośną, co udowodniono w [22] stwierdzając zwiększenie się udziału fazy jednoskośnej ZrO_2 na przełomach próbek.

Badana w niniejszej pracy ceramika $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2$ zawierała ok. 96% ZrO_2 w fazie jednoskośnej. W ceramice tej zaobserwowano na zglądach przy pomocy mikroskopu optycznego mikrospeknięcia (tab. 2 w rozdz. 3.4). Można to zjawisko wyjaśnić w następujący sposób: zgodnie z [21] energia swobodna przemiany $\text{ZrO}_2(t) - \text{ZrO}_2(m)$

$$\Delta G_{t-m} = -\Delta G_{\text{chem}} + \Delta U_{\text{se}} + \Delta U_{\text{s}}, \quad (27)$$

gdzie: ΔG_{chem} i ΔU_{se} zdefiniowano wcześniej,

ΔU_{s} - energia związana ze zmianą powierzchni transformującego się ziarna.

Przemiana zachodzi, gdy spełniony jest warunek $\Delta G_{t-m} \leq 0$. Przemiana ta może zajść również dla przypadku, gdy $|\Delta G_{\text{chem}}| < \Delta U_{\text{se}}$, tzn. gdy część ΔU_{se} zostaje uwolniona w procesie tworzenia się mikropeknięć.

Ze względu na dużą różnicę we współczynnikach rozszerzalności pomiędzy ZrO_2 w fazie jednoskośnej (ok. $1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) i Al_2O_3 (ok. $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) można przypuszczać, że liczba tych spekań, a także ich długość, wzrasta również w trakcie studzenia tworzywa od temperatury przemiany fazowej, tj. ok. 1000°C do temperatury pokojowej. W ceramice $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 1$ 62% ogólnej liczby spekań powstało na granicy ziarn, co oznacza, że pęknięcie niszczące rozwijało się przede wszystkim właśnie tam; potwierdzają to obserwacje przełomów (rys. 21) oraz profilu pęknięcia (rys. 24). Obecność tych spekań powoduje, w porównaniu z osnową (ceramika $\text{Al}-99.5 \times 1$), spadek wartości modułu Younga E 3.22x, wytrzymałości na zginanie δ_c 2x oraz współczynnika K_{IC} 1.46x. Wygrzewanie tworzywa $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2$ poprzez pięciokrotne przepuszczenie jego przez piec w temp. spiekania spowodowało, w porównaniu z tworzywem niewygrzewanym wzrost wielkości ziarna Al_2O_3 2.85x, ziarna ZrO_2 1.82x, wzrost całkowitej liczby spekań N_s 3.29x, przy czym przede wszystkim wzrosła liczba spekań, których część długości znajdowała się na granicy ziarna, a część wchodziła w jego obręb (do 78% N_s). Wzrosła również długość spekań 4.08x. Towarzyszył temu spadek wartości modułu Younga E 3.27x, wytrzymałości δ_c 2.59x, oraz współczynnika K_{IC} 1.69x.

Dalsze wygrzewanie próbek (do 10x) dało dość nieoczekiwany efekt w postaci wzmocnienia materiału; wartości E , δ_c , oraz K_{IC} zbliżyły się do zmierzonych dla ceramiki niewygrzewanej. Badania mikroskopowe wykazały, że liczba spekań N_s była mniejsza niż dla ceramiki niewygrzewanej, przy czym dominowały przede wszystkim spekania wewnątrz ziarn (75% N_s). Wzrosła długość tych spekań, ale tylko około 1.33x w porównaniu z $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 5$, a średnice ziaren wzrosły dla Al_2O_3 1.63x i ZrO_2 1.54x. Wzrost rozmiarów ziarn w czasie procesu wygrzewania spowodował zwiększanie się odległości między ziarnami ZrO_2 , co można zaobserwować porównując przełomy próbki $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 1$ na rys. 21 oraz $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 10$ na rys. 23. Ziarna Al_2O_3 rozrastały się bardziej niż ZrO_2 ($D_{\text{ZrO}_2}/D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.79$ dla $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 1$, a dla $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2 \times 10$ wynosi 0.48). Prowadzi to do sytuacji, w której stosunkowo duże ziarna Al_2O_3 są otoczone małymi ziarnami ZrO_2 (rys. 23). Równocześnie nastąpiło powtórne spiekanie ze sobą rozrastających się ziarn i tym samym zanik spekań występujących na ich granicach. W trakcie studzenia zachodziły opisane wcześniej zjawiska związane z przemianą fazową ZrO_2 , które spowodowały, że w nowej geometrii ziarn spekania generowały się

przede wszystkim wewnątrz ziarn Al_2O_3 . Obserwacje przełomów oraz profili pęknięć (rys. 21-26) badanych odmian ceramiki $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$ oraz brak mierzalnej emisji akustycznej (której obecność może świadczyć o tym, że rozchodzeniu się pęknięć towarzyszy tworzenie się strefy mikropęknięć) wskazują na to, że najbardziej prawdopodobnymi mechanizmami odporności na pękanie tego materiału są: mechanizm mostkowy lub odchylenie się pęknięcia [23, 24]. Z prac [23, 24] wynika, że w tym ostatnim przypadku powierzchniowa energia pęknięcia γ nie zależy od wielkości ziarn, na których odchyła się pęknięcie, a jedynie od ich kształtu i objętościowej zawartości. Obliczenia γ ze wzoru (5) na podstawie danych z tab. 1 dla ceramiki $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$ (tab. 3) pokazują duże wahania tej wielkości w funkcji czasu wygrzewania, co poddaje w wątpliwość możliwość stosowania mechanizmu odchylenia się pęknięcia do interpretacji otrzymanych wyników.

Tabela 3. Powierzchniowa energia pęknięcia γ w funkcji czasu wygrzewania dla ceramiki $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$

tworzywo	niewygrzew.	wygrzew. x5	wygrzew. x10
γ (J/m ²)	32.6	39.3	28.7

Z tego względu postawiono tezę, że dominujący jest tu mechanizm mostkowy. Międzyziarnowy charakter pęknięcia pozwala przypuszczać, że można zastosować model przedstawiony w pracy [14] (opisany w rozdz. 2.2) zakładający, że rolę mostków pełnią ziarna zablokowane w osnowie na skutek działania lokalnych ściskających sił szczątkowych; nie bierzemy w nim pod uwagę możliwości pęknięcia samych mostków. Model ten pozwala skonstruować krzywą $T(a)$ w zależności od parametrów charakteryzujących mikrostrukturę materiału. Poniżej przedstawiono metodę wykreślenia krzywych $T(a)$ dla badanej ceramiki $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$.

Przyjęto następujące założenia:

1. Rolę mostków pełnią ziarna Al_2O_3 poddane działaniu ściskającego naprężenia szczątkowego δ_R .
2. Pomierzone wielkości K_{IC} odpowiadają długościom naturalnych wad w materiałach wyliczonym ze wzoru $a_0 = (K_{IC}/\gamma/\delta_C)^2$; przyjęto $T(a_0) = K_{IC}$.
3. Przyjęto następujące wartości zdefiniowanych w rozdz. 2.2 geometrycznych współczynników mikrostruktury:

$\alpha_L = 1$, $\alpha_\lambda = 4$ ziarna są w kształcie sześcianów,

$\alpha_D = 1.5$ (wg [14] oznacza, że praktycznie co trzecie ziarno Al_2O_3 jest mostkiem, gdyż ZrO_2 stanowi tylko ok. 11% całej objętości).

$\epsilon_L = 1/3$ z obserwacji profili pęknięć wynika, że krytyczne rozwarście szczeliny pęknięcia u_* jest rzędu jednego do kilku μm . Dokładne pomiary tej wielkości - ze względu na nieregularności geometrii mikrostruktury, a także brak możliwości jednoznacznej oceny, czy mierzone u odpowiada faktycznie u_* - są utrudnione. Dla porównania wg [14] $u_* = 1-2 \mu m$ dla ceramiki alundowej z ziarnem o średnicy $D = 20 \mu m$.

Zgodnie z sugestią pracy [11] przyjęto, że \mathcal{E}_L nie zależy od D ; wynika z tego, że dla $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2 \times 1 u_* = 0.5 \mu m$, dla $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2 \times 5 u_* = 1.4 \mu m$, a dla $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2 \times 10 u_* = 2.3 \mu m$.

4. Naprężenie szczątkowe σ_R dla poszczególnych odmian ceramiki $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$ li-
czono z zależności (28):

$$\sigma_R = 155 \times E / 380, \quad (28)$$

gdzie: 155 jest wartością δ_R przyjętą w [14] dla ceramiki alundowej w MPa,
E jest modułem Younga badanych odmian ceramiki $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$ w GPa,
380 jest wartością modułu Younga dla ceramiki Al-99.5x1 w GPa,

5. $\gamma = 1.93$ krzywa $T(a)$ liczona jest dla przypadku belki zginanej przy założeniu, że pęknięcie ma postać rysy na powierzchni belki o głębokości $a \ll h$ (gdzie h grubość belki).

6. Sieciowy współczynnik T_0 wyliczano z zależności (29):

$$T_0 = [2 \times \gamma_L \times E / (1 - \nu^2)]^{1/2}, \quad (29)$$

gdzie $\gamma_L = 6-8 \text{ J/m}^2$ wg [8] sieciowa energia pęknięcia dla Al_2O_3 (w obliczeniach przyjęto wartość 7),

E - moduł Younga,

ν - współczynnik Poissona.

7. Mostki występują na całej długości wady pierwotnej. Warunek ten istotny dla przypadku gdy $a_0 > d$, gdzie d - odległość między mostkami, oznacza, że wyklucza się istnienie bądź wpływ na wytrzymałość tworzywa wad w postaci pęknięć, szczelin czy porów gdzie między powierzchniami pęknięcia nie występowałyby mostki. Zdjęcia mikroskopowe nie wykazują istnienia widocznych pęknięć czy porów w badanych materiałach potwierdzając słuszność przyjętego założenia.

Na podstawie przyjętych założeń 1 - 7 wyliczono ze wzoru (17b) wartości współczynnika tarcia między ścianką mostka a osnową μ dla trzech badanych odmian ceramiki $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$. Wyliczone wartości parametrów T_0 , δ_R oraz μ zebrano w tab. 4.

Tabela 4. Wyliczone wartości parametrów μ , δ_R , T_0 dla ceramik $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$
(δ_R dla Al-99.5 przyjęto równe 155 MPa)

tworzywo	μ	δ_R (MPa)	T_0 (MPa $\times m^{1/2}$)
niewygrzewane	2.30	48.1	1.3
wygrzew. x5	3.18	14.7	0.7
wygrzew. x10	1.68	49.7	1.3

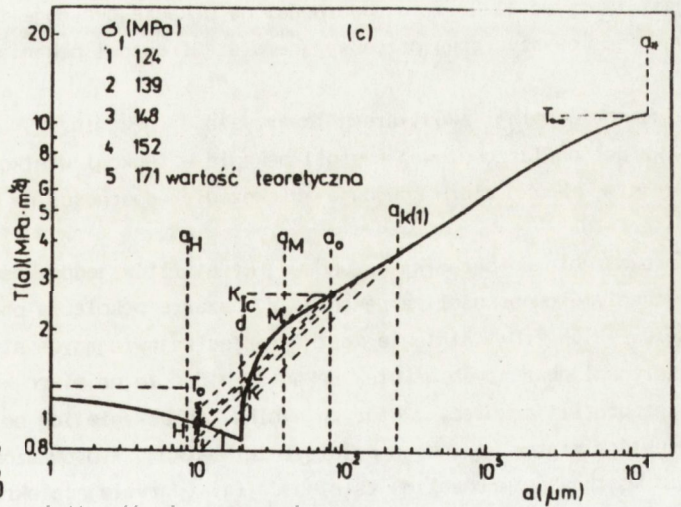
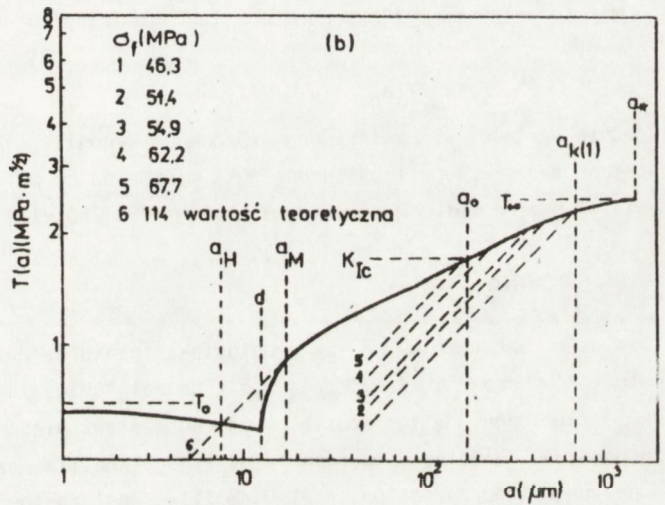
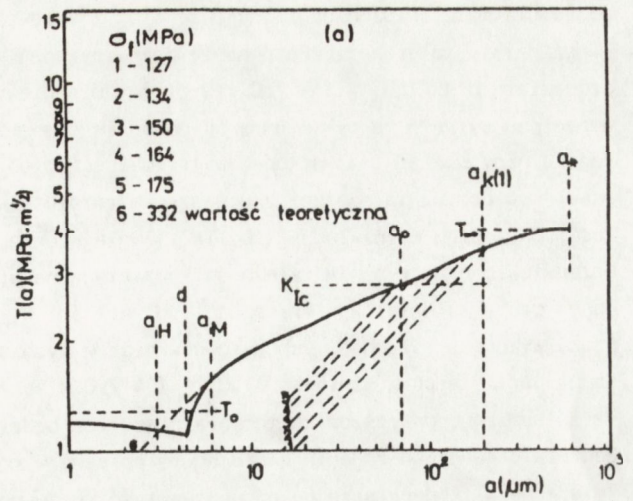
Na rys. 28 przedstawiono wyliczone wg wzorów (17) krzywe $T(a)$ dla badanych tworzyw. Przyjęcie innych wartości δ_R w tab. 4 wyliczonych przy przyjęciu $\delta_R = 100 \text{ MPa}$ dla Al-99.5 powoduje automatycznie zmianę (zwiększenie się w tym wypadku) wartości μ

(tab. 5) i nieznaczną modyfikację przebiegu krzywej $T(a)$ dla $a = d$. Na rys. 28 liniami przerywanymi naniesiono wykresy przyłożonego współczynnika intensywności naprężeń $K_I = Y \sigma_a \sqrt{a}^{1/2}$, gdzie $\sigma_a = \sigma_f$; a σ_f oznacza wytrzymałość próbki dla różnych prędkości obciążania $\dot{\sigma}$. Zależność σ_f od $\dot{\sigma}$ wynika ze zjawiska rozwoju pęknięć pod krytycznych w kruchych materiałach ceramicznych. Pomiar σ_f w funkcji $\dot{\sigma}$ służy do wyznaczania parametrów ww. zjawiska, co będzie dyskutowane w innym artykule. W tym artykule na rys. 28c wartości σ_f służą jedynie do ilustracji omawianego poniżej zjawiska.

Tabela 5. Wyliczone wartości parametrów μ , σ_R , T_0 dla ceramiki $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$
(σ_R dla Al-99.5 przyjęto równe 100 MPa)

tworzywo	μ	σ_R (MPa)	T_0 (MPa $\sqrt{a}^{1/2}$)
niewygrzewane	3.55	31.1	1.3
wygrzew. x5	4.91	9.5	0.7
wygrzew. x10	2.60	31.8	1.3

Przecięcie się krzywej K_I z krzywą $T(a)$ w sytuacji, gdy $dK_I/da \geq dT/da$, oznacza niestabilny rozwój pęknięcia. Na rys. 28c krzywe K_I przecinają $T(a)$ również dla $a < d$. Należy to interpretować w ten sposób, że gdyby w tworzywie $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2 \times 10$ istniała wada o długości odpowiadającej punktowi I na wykresie (tj. ok. 15 μm), wówczas pod działaniem naprężenia $\sigma_a = 124$ MPa rozwinęłaby się ona niestabilnie osiągając wartość określoną dla punktu J. Dalsze zwiększanie naprężenia σ_a powodowałoby stabilny wzrost rozmiarów wady poprzez punkty K, L aż do osiągnięcia naprężenia krytycznego $\sigma_a \approx 171$ MPa w punkcie M, w którym nachylenie obu krzywych jest jednakowe. Należy w tym miejscu zauważyć, że naprężenie krytyczne w pkt M dla a_0 w przedziale $\langle a_{II}, a_M \rangle$ nie zależy od długości początkowej tego pęknięcia, co można wykazać przeprowadzając podobne rozumowanie dla kolejnych wartości $\dot{\sigma}_f$. Stąd wniosek, że dla materiału o mostkowym mechanizmie odporności na pęknięcie istnieje przedział wielkości wad, który można nazwać przedziałem tolerancji [25], w którym wytrzymałość jest stała. Informacja o przedziale tolerancji jest istotna dla technologa ceramiki konstrukcyjnej, gdyż pozwala ona wyeliminować zbędne w tym wypadku procesy technologiczne zmierzające do maksymalnego zredukowania wielkości wad w materiale celem uzyskania możliwie dużej wytrzymałości. Na rys. 28 zaznaczono przewidywane przedziały tolerancji i podano wartości przewidywanych wytrzymałości (oznaczone jako wartości teoretyczne). Interesujące jest tu porównanie pomiędzy tworzywem $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2 \times 1$ oraz $\times 10$. Wielokrotne wygrzewanie tworzywa powoduje znaczne przesunięcie się przedziału tolerancji w stronę większych wartości a (wskutek wzrostu wielkości ziarna) przy stosunkowo niewielkim wzroście długości wady pierwotnej a_0 (a_M rośnie od 6 do 40 μm , a a_0 od 70 do 84 μm). Wniosek praktyczny z tego jest taki, że np. poprzez dobór odpowiedniego sposobu wy-



Rys. 28. Przewidywany przebieg krzywej $T(a)$ dla badanych ceramik:

- (a) $Al_2O_3-15\%ZrO_2 \times 1$,
 (b) $Al_2O_3-15\%ZrO_2 \times 5$,
 (c) $Al_2O_3-15\%ZrO_2 \times 10$

grzewania materiału można zredukować a_0 i zwiększyć a_M na tyle, że a_0 znajdzie się w przedziale tolerancji. Porównanie przewidywanej wartości wytrzymałości dla tego przedziału dla $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2 \times 10$ z δ_C dla niewygrzewanego tworzywa (obie wartości oznaczone cyfrą 5 na rys. 28a i c) dowodzie tego, że nie należy się spodziewać istotnej różnicy w średniej wartości wytrzymałości między nimi. Można za to oczekiwać, że wskutek wygrzewania nastąpi zmniejszenie rozrzutu wartości wyników czyli wzrost wartości parametru m rozkładu Weibulla i zmniejszenie odchylenia standardowego.

Przedstawione na rys. 28 zależności pozwalają na przewidywanie średniej wytrzymałości danej grupy materiałów w zależności od wartości K_{IC} i odwrotnie. W ramach niniejszej pracy wykonano z tych samych surowców oraz w tych samych warunkach technologicznych drugą partię próbek tworzywa $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2 \times 1$ przeznaczoną do badań wytrzymałości na zginanie w podwyższonych temperaturach (co będzie omówione w kolejnym artykule). Badania prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdz. 3.3.

Zmierzona w temperaturze pokojowej wartość K_{IC} wynosiła $3.18 MPa \cdot m^{1/2}$; wyliczona na podstawie zależności 17b i danych z tab. 4 wartość $a_0 = 120.7 \mu m$, stąd $\delta_C = 150 MPa$ ze wzoru:

$$\delta_C = K_{IC} / Y / a_0 \quad (30)$$

Średnia wartość δ_C zmierzona na próbkach wynosiła $152 MPa$, a więc różnica pomiędzy wielkością zmierzoną i wyliczoną jest minimalna co potwierdzałoby słuszność przyjętych założeń przynajmniej dla tworzywa $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2 \times 1$.

5. PODSUMOWANIE

W pracy zaprezentowano, na podstawie literatury, dwie teorie odporności na pękanie materiałów ceramicznych opierające się na założeniu, że istnieją tam wewnętrzne naprężenia termiczne. Są to: teoria powstawania stref mikropełnięć i teoria mostków. Zgromadzony materiał eksperymentalny i jego analiza pozwalają na postawienie tezy, że w przypadku tworzyw na bazie Al_2O_3 możliwe jest zastosowanie obydwu tych teorii. Stwierdzono, że dla jednofazowego, polikrystalicznego i bezporowatego materiału, jakim jest tworzywo Al-99.5, o odporności na pękanie decyduje tworzenie się strefy mikropełnięć towarzyszącej przesuwającemu się frontowi pęknięcia. Świadczą o tym następujące fakty:

- obecność emisji akustycznej towarzyszącej pękaniu,
- wzrost powierzchniowej energii pęknięcia w funkcji wielkości ziarna.

Wzrost wielkości ziarna powoduje zwiększenie odporności na pękanie oraz wytrzymałości materiału.

Wprowadzenie do ceramiki korundowej krystalitów jednoskośnego ZrO_2 powoduje zmianę mechanizmu odporności na pękanie. W obszarze pęknięcia obserwuje się w tworzywie $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$ istnienie mostków przeciwstawiających się oddalaniu od siebie powierzchni powstałych wskutek pęknięcia. Widać to na mikroskopowych zdjęciach: przełomów oraz profili pęknięć, z których wynika, że pęknięcia idą po granicach ziarn, oraz że niektóre ziarna korundowe pełnią rolę mostków. Wyprowadzona przy założeniu występowania mostkowego mechanizmu zależność $T(a)$ (pozwalająca określać odporność na pękanie

w funkcji długości wady pierwotnej) dla ceramiki $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2$ została zweryfikowana doświadczalnie dla przypadku tworzywa niewygrzewanego. Dowodem pośrednio potwierdzającym słuszność przyjętego modelu mostkowego jest brak mierzalnej emisji akustycznej wykluczający mechanizm przyjęty dla czystej ceramiki korundowej.

Wpływ mikrostruktury na własności tworzywa $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\% \text{ZrO}_2$ badano zmieniając wielkość ziarn oraz liczbę i długość występujących w nim spękań. Stwierdzono, że wzrost liczby spękań na jednostkę powierzchni zdecydowanie obniża odporność materiału na pękanie i jego wytrzymałość. Uśredniona długość spękań na jednostkę powierzchni wpływa podobnie na ww. parametry materiału, chociaż w znacznie mniejszym stopniu. Wzrost wielkości ziarn powoduje nieznaczne zmniejszenie odporności na pękanie oraz wytrzymałości, ale z kolei zwiększa możliwość wystąpienia sytuacji, w której wytrzymałość nie zależy od wielkości wady.

1. Blendell J.E., Coble R.L.: Measurement of Stress Due to Thermal Expansion Anisotropy in Al_2O_3 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, [3], 1982, 174-178
2. Krstic V.D.: Grain-Size Dependence of Fracture Stress in Anisotropic Brittle Solids, *J. Mater. Sci.*, 23, 1988, 259-266
3. Evans A.G.: Microfracture from Thermal Expansion Anisotropy I. Single Phase Systems, *Acta Metall.*, 26, 1978, 1845-1853
4. Rice R.W., Freiman S.W.: Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: II. A Model for Noncubic Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, [5], 1981, 350-354
5. Krstic V.D.: Fracture of Brittle Solids in the Presence of Thermoelastic Stresses, *ibid.*, 67, [9], 1984, 589-593
6. Rice R.W., Pohanka R.C.: Grain-Size Dependence of Spontaneous Cracking in Ceramics, *ibid.*, 62, [11-12], 1979, 559-563
7. Rice R.W., Freiman S.W., Becher P.F.: Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experiment, *ibid.*, 64, [6], 1981, 345-349
8. Krell A., Woltersdorf J., Pippel E., Schultze D.: On Grain Boundary Strength in Sintered Al_2O_3 , *Phil. Mag. A*, 51, [5], 1985, 765-776
9. Ivergaard V., Hutchinson J.W.: Microcracking in Ceramic Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [3], 1988, 157-166
10. Evans A.G., McMeeking R.M.: On the Toughening of Ceramics by Strong Reinforcements, *Acta Metall.*, 34, [12], 1986, 2435-2441
11. Majumdar B.S., Rosenfield A.R., Duckworth W.H.: Analysis of R-curve Behavior of Non-Phase-Transforming Ceramics, *Engineering Fracture Mechanics*, 34, [4], 1988, 683-701
12. Mai, Y.W., Lawn B.R.: Crack-Interface Grain Bridging as Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: II. Theoretical Fracture Mechanics Model, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, [4], 1987, 289-294
13. Swanson P.L., Fairbanks C.J., Lawn B.R., Mai Y.W., Hockey P.J.: Crack-Interface Bridging as Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: I. Experimental Study on Alumina, *ibid.*, 70, [4], 1987, 279-289
14. Bennison S.J., Lawn B.R.: Role of Interfacial Grain-Bridging Sliding Friction in the Crack-Resistance and Strength Properties of Nontransforming Ceramics, *Acta metall.*, 37, [10], 1989, 2659-2671
15. Evans A.G., Langdon T.G.: *Progress in Materials Science*, Pergamon Press, 21, 1976, 181-441
16. Evans A.G., Linzer M., Russell L.R.: Acoustic emission and crack propagation in polycrystalline alumina, *Mater. Sci. Eng.*, 15, 1974, 253-261
17. Wiederhorn S.M.: Subcritical crack growth in ceramics, *Fracture Mechanics of Ceramics*, 2, 1974, 613-646
18. Evans A.G.: A method for evaluating the time-dependent failure characteristics of brittle materials - and its application to polycrystalline alumina, *J. Mat. Sci.*, 7, 1972, 1137-1146
19. Wehr J.: *Pomiary prędkości i tłumienia fal ultradźwiękowych*, PWN, 1972
20. Gupta T.K., Bechtold J.H., Kuźnicki R.C., Cadoff L.H., Rossing B.R.: Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, *J. Mater. Sci.*, 12, 1977, 2421-2426
21. Lange F.F.: Transformation toughening, *J. Mat. Sci.*, 17, 1982, 225-262
22. Tomaszewski H.: Zjawiska wzmacniania w układzie Al_2O_3 - ZrO_2 , *Inżynieria Materiałowa*, 2, 1986, 41-48
23. Faber K.T., Evans A.G.: Crack deflection processes- I. Theory, *Acta Metall.*, 31, [4], 1983, 565-576
24. Faber K.T., Evans A.G.: Crack deflection processes- II. Experiment, *ibid.*, 557-584
25. Bennison S.J., Lawn B.R.: Flaw tolerance in ceramics rising crack resistance characteristics, *J. Mat. Sci.*, 24, [9], 1989, 3169-3175

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	5
2. Modele odporności na pękanie anizotropowych tworzyw ceramicznych	6
2.1. Model związany z powstawaniem mikropeknięć	6
2.2. Model związany z powstawaniem mostków	8
3. Część eksperymentalna	11
3.1. Cel badań	11
3.2. Przygotowanie próbek	12
3.3. Pomiary emisji akustycznej EA, odporności na pękanie K_{IC} , wytrzymałości na zginanie δ_c , oraz modułu Younga E	12
3.4. Badania mikroskopowe	18
4. Dyskusja wyników pomiarów i badań	19
4.1. Ceramika Al-99.5	19
4.2. Ceramika $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$	20
5. Podsumowanie	26

