

УДК 621.762

Попов О.Ю., к.ф.-м.н., доц.

Залежність механічних характеристик керамічних композиційних матеріалів від співвідношення між розмірами зерен різних фаз

Представлено теоретичний та експериментальний аналіз тріщиностійкості та енергії руйнування керамічних композиційних матеріалів. Показано, що для підвищення механічних характеристик кераміки шляхом введення зерен другої фази, модуль Юнга включень повинен бути вищим за модуль Юнга матриці. Доведено, що співвідношення між розмірами зерен матриці та включень суттєво впливають на тріщиностійкість матеріалу.

Ключові слова: *кераміка, композиційні матеріали, тріщиностійкість*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, alexey.popov1861@gmail.com

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Єжов С.М.

Вступ

У теперішній час в Україні існує гостра необхідність у виробництві широкої гами надміцних тугоплавких матеріалів. Особливо цікавими є карбідо- та боридомісткі керамічні матеріали, унікальні фізико-хімічні характеристики яких вже зараз обумовлюють застосування їх в багатьох галузях машинобудування.

Проте, центральною проблемою при застосуванні керамічних матеріалів є низькі, порівняно з металами, значення тріщиностійкості та енергії руйнування (а, отже, і міцності), що пояснюється відсутністю в цих матеріалах пластичної деформації і, як наслідок, дуже малих ($< 100 \text{ \AA}$ [1]) значень радіусу кривизни вершини тріщини руйнування.

Основний метод збільшення тріщиностійкості керамік полягає у створенні керамічних та металокерамічних композитів. В цьому випадку теоретичне дослідження

O.Yu. Popov, PhD.

Ceramic composite mechanical characteristic dependence on the ratio of different phase grain sizes

Theoretical and experimental analysis of ceramic composite material fracture toughness and distortion energy is represented. Ceramic mechanical characteristics are shown to be improved by the second phase introducing if inclusion's Young modulus is higher than that of matrix. Matrix/inclusion grain size ratio is shown to considerably influence on material fracture toughness.

Key words: *ceramics, composite materials, fracture toughness*

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03187, Kyiv, Glushkovast., 4d, alexey.popov1861@gmail.com

механічних характеристик одержуваного матеріалу з метою цілеспрямованого пошуку оптимального складу композиту є актуальним завданням для науковців. Таким чином, метою представленої роботи було теоретичне та експериментальне дослідження взаємозв'язку між структурою та механічними характеристиками композиційних матеріалів із керамічною матрицею.

Виготовлення та дослідження зразків

Експериментальні зразки були отримані шляхом гарячого пресування порошків карбіду титану та бориду вольфраму в різних співвідношеннях на установці з резистивним нагріванням без захисної атмосфери при температурі 1800°C і часі ізотермічної витримки 2 хвилини під тиском 30МПа.

Виготовлені зразки мали циліндричну форму діаметром 10 мм і висотою 5 мм. Після вилучення з пресформи, зразки шліфувались і

полірувалися за допомогою алмазних паст різної дисперсності.

Мікротвердість та тріщиностійкість матеріалів визначалися методом інденування. Теоретичні розрахунки тріщиностійкості та енергії руйнування були проведені за моделлю, описаною в [2].

Опис моделі

Нехай ми маємо матеріал із тріщиною під навантаженням, при чому коефіцієнт інтенсивності напружень у вершині тріщини – K_I . Інтегруючи вираз для густини пружної енергії з врахуванням співвідношень Ірвіна для розподілу напружень довкола вістря тріщини нормального відриву [3] в околиці D_1 фронту тріщини отримаємо вираз для енергії пружної деформації матеріалу:

$$T = \frac{1}{2E} \int_0^{D_1} \left(\frac{K_I}{\sqrt{2\pi(r+r_0)}} f(\varphi) \right)^2 dV, \quad (1)$$

$$= \alpha \frac{K_I^2}{E} (D_1 - r_0)$$

де $\alpha = 9/16$, r_0 – радіус заокруглення у вершині тріщини, E – модуль Юнга. З (1) можна бачити, що вираз для пружної енергії фронту тріщини лінійно залежить від параметра інтегрування D_1 , який є ні чим іншим, як відстанню, на яку поширюються напруження від вістря тріщини. У класичній теорії пружності вважається, що ця відстань лімітується лише розмірами зразка і, в разі розгляду тріщини в необмеженому пружному середовищі, прагне до нескінченності.

З іншого боку, тверде тіло можна розглядати як систему взаємодіючих осциляторів. Енергія передається в ньому через коливання атомів. Тому, з точки зору квантових уявлень про природу речовини, повинна існувати мінімальна порція пружної енергії, яка може передаватися від одного атома до іншого. Вважатимемо, що напруження від вістря тріщини поширюватимуться в околиці фронту до тих пір, поки величини пружної енергії, зосередженої в сусідніх атомних об'ємах, відрізнятимуться одна від одної більш, ніж на постійну Планка, помножену на 1Гц. В цьому випадку параметр D_1 може бути знайдений із співвідношення:

$$W(D_1) - W(D_1 + a) = h, \quad (2)$$

де $W(x) = \frac{\sigma^2}{2E} V_{at} = \frac{K_I^2 a^3}{4E\pi x}$ – пружна енергія,

накопичена в одному атомному об'ємі V_{at} на відстані x від вістря тріщини. Тут a – середня відстань між атомами, E – модуль Юнга, h – постійна Планка, K_I – коефіцієнт інтенсивності напружень.

Тоді за ситуації, коли коефіцієнт інтенсивності напружень досягне свого критичного значення можна записати :

$$D_1 = \frac{a}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{K_{IC}^2 a^2}{\pi E h}} - 1 \right), \quad (3)$$

де K_{IC} – критичний коефіцієнт інтенсивності напружень (тріщиностійкість) матеріалу.

Крім того, формули Ірвіна були виведені для безперервного пружного середовища, тоді як реальне тверде тіло завжди містить ділянки з розірваними міжатомними зв'язками – дефекти. Безперервність середовища на даних ділянках порушена, що повинно впливати на розподіл напружень в матеріалі. Крім того, при розгляді пружно-деформованого стану гетерофазного матеріалу необхідно також враховувати спотворення поля напружень при переході з фази 1 у фазу 2. Таким чином, вираз для розподілу напружень біля вістря тріщини в двофазному матеріалі [3] може бути записаний в наступному вигляді:

$$\sigma(r) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi(r+r_0)}} f(\varphi) \times$$

$$\times v^{r\sqrt{c}} \left(1 - \frac{E_2 - E_1}{E_2} \eta^{2/3} \right)^{\frac{r}{R_2} \sqrt[3]{3\eta/4\pi}}, \quad (4)$$

де η – вміст включень другої фази, E_1 і E_2 – модулі Юнга матриці і включень відповідно, R_2 – радіус включень, c – концентрація точкових дефектів в матеріалі, $v = 1 - (c/n)^{2/3}$, r_0 – радіус заокруглення у вершині тріщини.

Тут величина $3\eta/(4\pi R^3)$ фактично відповідає «концентрації» включень, $\eta^{2/3}$ – відносній площі, яку займають включення на будь якому перерізі матеріалу.

Критичне значення лінійної енергії, яке відповідає початку процесу руйнування, в роботі [2] записаний як:

$$T_c = \alpha \frac{K_{1c}^2}{E} I, \quad (5)$$

або:

$$T_c = \alpha \gamma I. \quad (6)$$

Тут K_{1c} і γ – тріщиностійкість і енергія руйнування матеріалу,

$$\alpha = \frac{5}{16},$$

$$I = \int_0^{D_1} v_2 r^{\sqrt[3]{c}} \left(1 - \frac{E_2 - E_1}{E_2} \eta^{2/3} \right)^{2 \frac{r}{R_2} \sqrt[3]{3\eta/4\pi}} dr$$

Розглянемо тепер тріщину в матеріалі, який складається з матриці і включень. Якщо модуль Юнга включень більший модуля Юнга матриці, то, як показано в [2], включення можуть виконувати роль місць затримки (стопорів) на шляху поширення тріщини. Коли коефіцієнт інтенсивності напружень у вершині тріщини досягне критичного значення, фронт тріщини

додаткових енергетичних втрат на збільшення довжини фронту і, таким чином, його пружної енергії T .

Якщо d_{ef} – середній радіус зерна матеріалу, c_1 – середня концентрація дефектів в матеріалі, а c_2 – середня концентрація дефектів всередині зерен і якщо врахувати викривлення ділянки 1 фронту тріщини, то вираз для критичної лінійної енергії матриці матиме вигляд:

$$T_{1c} = \alpha \gamma_{1ef} I_1. \quad (8)$$

$$I_1 = \frac{1}{\theta R} \int_0^{d_{ef}} v_2 2r^{\sqrt[3]{c_2}} \theta(r + R_2) dr + \frac{1}{\theta R} \times \int_{d_{ef}}^{D_1} v_1 2r^{\sqrt[3]{c_1}} \left(1 - \frac{E_2 - E_1}{E_2} \eta \right)^{2 \frac{r}{R_2} \sqrt[3]{3\eta/4\pi}} \theta(r + R_2) dr \quad (9)$$

Тут θ – кут, що характеризує прогин фронту, R – радіус кривизни ділянки 1 фронту, D_1 – відстань поширення напружень в композиті.

З попередніх формул можемо отримати :

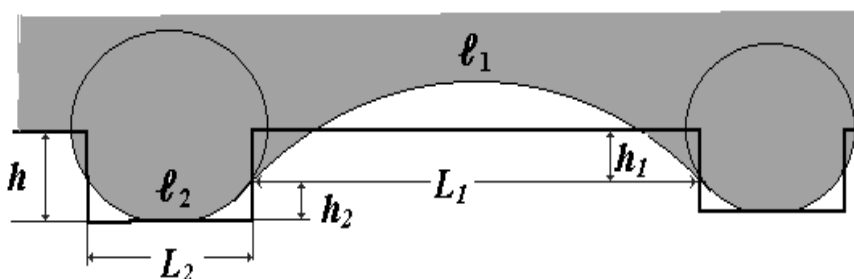


Рис.1. Фронт тріщини

прогинатиметься між стопорами (рис. 1) до тих пір, поки вони не зруйнуються.

Ефективну енергію руйнування композиту γ_{ef} розрахуємо за формулою:

$$\gamma_{ef} = \eta_c \gamma_{2ef} + (1 - \eta_c) \gamma_{1ef}, \quad (7)$$

γ_{1ef} , γ_{2ef} – ефективні енергії руйнування “матриці” і “стопора”, η_c – об’ємна доля “стопорів”.

Ефективна енергія руйнування матриці з врахуванням прогину фронту тріщини між місцями затримки підвищується за рахунок появи

$$\gamma_{1ef} = \gamma_1 + \alpha \gamma_{1ef} I_1 \frac{1}{R}$$

⇒

$$\gamma_{1ef} = \frac{\gamma_1}{1 - \frac{\alpha}{R} I_1} \quad (10)$$

Вплив викривлення фронту тріщини на енергію руйнування включення можна оцінити аналогічно (7):

$$\gamma_{2\text{эф}} = \frac{\gamma_2}{1 + \frac{\alpha}{D_2} I_2}, \quad (11)$$

де $\gamma_{2\text{эф}}$ – ефективна енергія руйнування стопора, γ_1 та γ_2 – енергії руйнування низькомодульної (матриця) та високомодульної (стопори) фаз відповідно, D_2 – радіус кривизни фронту на ділянці стопора.

$$I_2 = \frac{1}{\theta D_2} \int_0^{d_2} v_2^{2r\sqrt{c_2}} \theta(D_2 - r) dr + \frac{1}{\theta D_2} \int_{d_2}^{D_2} v_1^{2r\sqrt{c_1}} \left(1 - \frac{E_2 - E_1}{E_2} \eta\right)^{2\frac{r}{R_2} \sqrt{3\eta/4\pi}} \theta(D_2 - r) dr. \quad (12)$$

Критерій зриву стопора (тобто, критерій початку катастрофічного руйнування) запишеться у вигляді [2]:

$$\frac{\gamma_{1\text{эф}} I_1 \left(1 + \frac{L_1}{L_2} e^{-\frac{\beta L_1}{h}}\right)}{\gamma_{2\text{эф}} I_2 \left(1 - \frac{\alpha}{R} I_1\right) \left(1 - e^{-\frac{\beta L_1}{h}}\right)} = 1. \quad (13)$$

Таким чином, розрахунок тріщиностійкості і енергії руйнування пропонується проводити таким чином: спочатку за рівнянням (13), виразивши відповідні величини через кут θ , потрібно знайти критичний кут прогину фронту тріщини $\theta_{кр}$, при якому починається процес катастрофічного руйнування матеріалу, далі, за (10) і (11) знаходять ефективні енергії руйнування матриці і стопорів і за (7) – ефективну енергію руйнування композиту в цілому. Ефективна тріщиностійкість композиту може бути знайдена відповідно до теорії Гріффітса за формулою:

$$K_{IC} = (E\gamma_{\text{эф}})^{1/2}, \quad (14)$$

де E – ефективний модуль Юнга матеріалу.

Результати та їх обговорення

Обговорювану модель ми застосовували для перевірки експериментальних даних, отриманих в роботі [4], автори котрої досліджували коефіцієнт тріщиностійкості системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$. Середній розмір зерен як для Al_2O_3 так і TiB_2 складав 2 мкм [4].

З результатів даного експерименту ми можемо побачити максимум тріщиностійкості при 30% TiB_2 .

На графіку (рис. 2) представлені експериментальні дані та теоретична крива розрахована за представленою моделлю. Видно що дана залежність дуже добре відображає як якісну так і кількісну картину експерименту.

Це говорить про те, що основний вклад в підвищення тріщиностійкості дають ефекти закладені в дану модель.

Автори [5] досліджували структуру та властивості спечених та гарячепресованих матеріалів систем $\text{SiC} - \text{TiB}_2$ з дисперсністю до 1 мкм.

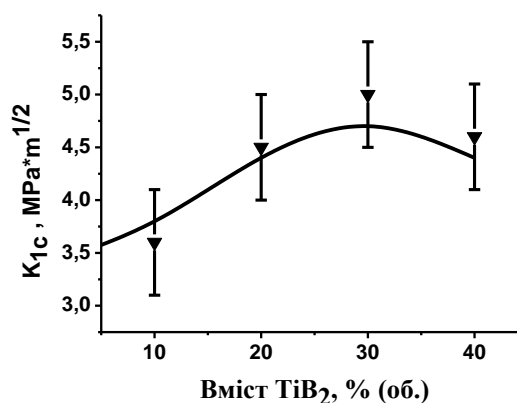


Рис. 2. Залежність коефіцієнта тріщиностійкості композитів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ від вмісту зерен TiB_2 . Порівняння розрахункових кривих і експериментальних даних [4]

На рис. 3 наведено залежність тріщиностійкості досліджуваного композиту від об'ємного вмісту TiB_2 , яка має екстремальний характер з екстремумом при вмісті $\text{TiB}_2 \sim 40\%$ (об.), що на підставі [6], було пояснено з точки зору концепції про взаємне блокування зерен обох фаз, яке призводить до сповільнення процесів рекристалізації та одержання матеріалу із псевдоевтектичною структурою.

Як видно з рис. 3, розрахункова крива, побудована виходячи з характеристик складових фаз композиту [7, 5] ($E(\text{SiC}) = 440$ ГПа, $K_{IC}(\text{SiC}) = 5\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, $E(\text{TiB}_2) = 540$ ГПа, $K_{IC}(\text{TiB}_2) = 5\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, $R_1 = R_2 = 0,5\text{мкм}$), відповідає експериментальним даним [5].

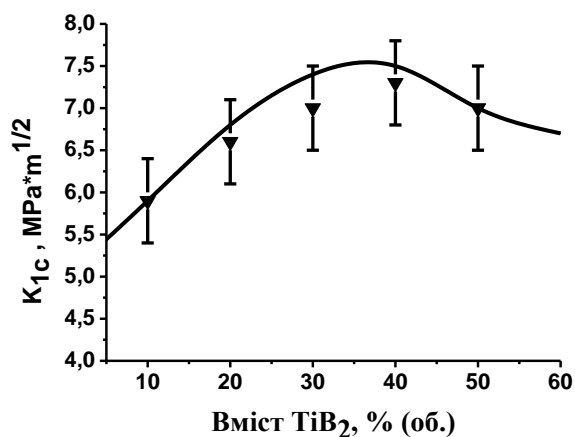


Рис. 3. Залежність коефіцієнта тріщиностійкості композитів системи SiC – TiB_2 від вмісту зерен TiB_2 . Порівняння розрахункових кривих і експериментальних даних [5]

Однак, цікавим є те, що автори [8] також досліджували систему SiC- TiB_2 і отримали максимум тріщиностійкості при 15% (об.) TiB_2 (рис. 4) на відміну від 40% в [5].

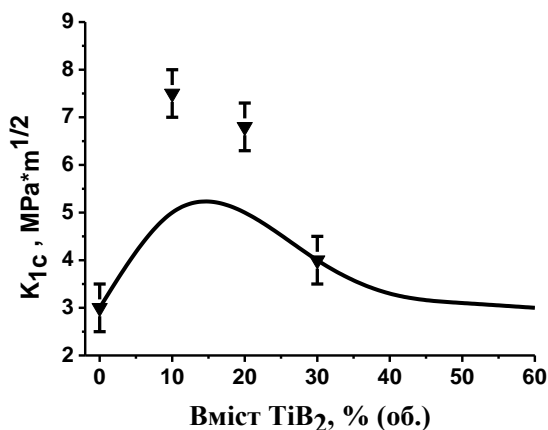


Рис. 4. Залежність коефіцієнта тріщиностійкості композитів системи SiC – TiB_2 від вмісту зерен TiB_2 . Порівняння розрахункових кривих і експериментальних даних.[8]

Спад тріщиностійкості композиту при концентрації TiB_2 на рівні 40 – 50% (об.) пояснюється в [8] з точки зору можливості спонтанного саморозтріскування при цих концентраціях внаслідок дії термічних мікронапружень, пов'язаних із різницею коефіцієнтів термічного розширення TiB_2 та SiC.

Однак, таке пояснення не відповідає експериментальним даним [5]. За допомогою розробленої в [2] моделі ми проаналізували дані [8], залишаючи незмінними механічні характеристики складових композиту та

вважаючи лише, що зерна дибориду титану вдвічі менші за зерна карбиду кремнію.

Експериментальна перевірка моделі

Виходячи з аналізу літературних даних можна було б вважати, що додавання до однофазної кераміки 2-ї фази у всіх випадках призводить до підвищення механічних характеристик матеріалу. Для спростування цього твердження було проведено аналіз модельної системи TiC- W_2B_5 , причому розмір зерен відповідних фаз було обрано таким чином, щоб додавання бориду вольфраму до карбід титанової матриці, не зважаючи на вищий модуль Юнга, не призвело до покращення механічних характеристик. Отже, розміри зерен склали:

$d(W_2B_5) = 4 \text{ мкм}$ і $d(TiC) = 15 \text{ мкм}$, в той час як теоретичні розрахунки вказують, що підвищення механічних характеристик карбиду титану шляхом додавання до нього бориду вольфраму відбудеться лише за умови великих зерен W_2B_5 та малих – TiC. В той же час, обернена ситуація не призводитиме до зміни тріщиностійкості матеріалу.

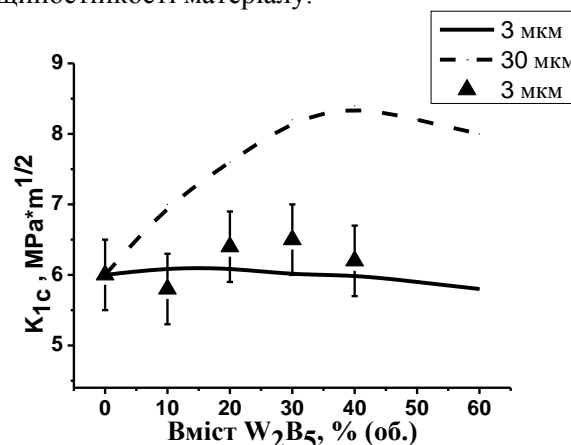


Рис. 5. Залежність коефіцієнта тріщиностійкості композитів системи TiC- W_2B_5 від вмісту зерен W_2B_5 . Порівняння розрахункових кривих і експериментальних даних.

З графіка (рис. 5) залежності тріщиностійкості композиту системи TiC- W_2B_5 , від вмісту зерен W_2B_5 ми можемо зробити висновок, що теоретична крива розрахована за використовуваною моделлю добре відображає якісну картину експерименту.

Якщо ж розглянемо криву отриману при розрахунку системи TiC- W_2B_5 , з розмірами зерен матриці 3 мкм, а зерен включення 30 мкм, то отримаємо максимум, що відповідає приблизно 40% вмісту W_2B_5 .

Висновки

1. Аналіз достовірності моделі для прогнозування тріщиностійкості двохфазних композиційних матеріалів вказує, що теоретичні криві як якісно, так, в більшості випадків, і кількісно відповідають експериментальним залежностям тріщиностійкості від фазового складу композитів $Al_2O_3-TiB_2$, $SiC-TiB_2$, взятим з літератури, дозволяючи з єдиних позицій пояснити суттєві розбіжності вказаних залежностей для системи $SiC - TiB_2$ у різних авторів.

2. Залежність тріщиностійкості композиційного матеріалу системи $TiC-W_2B_5$, синтезованого шляхом гарячого пресування відповідних порошків, не залежить від вмісту бориду вольфраму, що, з огляду на досліджувану модель, пояснюється малим розміром зерен високомодульної фази.

3. Теоретичний та експериментальний аналіз тріщиностійкості двофазних керамік різних систем підтверджує необхідність врахування співвідношення між розмірами зерен для оптимізації фазового складу щодо механічних характеристик композиційних матеріалів матричної структури.

Список використаних джерел

1. *Popov O.Yu., Kazo I.F., Makara V.A.* Two phase composite destruction energy estimating model // *Functional Materials*. – 2005. – Vol. 12, №3. – P. 432 – 436.
2. *Popov O. Yu., Chornobuk S. V., Makara V. A.* Two-phase matrix composite destruction

- energy estimating model. *Deformation and Fracture of Materials*. – 2009, №1. – P. 23 – 27. (in Russian)
3. *Cherepanov G.P.* Composite material fracture mechanics. – M: Science, 1983. – 296 p. (in Russian)
4. *Deng Jianxin, Cao Tongkun, Liu Lili.* Self-lubricating behaviors of Al_2O_3/TiB_2 ceramic tools in dry high-speed machining of hardened steel // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. - №25. – p. 1073-1079.
5. *Ordanjan S.S., Vihman S.V.* Structure and properties of $SiC-TiB_2$ materials // *Powder metallurgy*. - 2002 - №1/2. - P.48-52. (in Russian)
6. *Ordanjan S.S., Dmitriev A.I.* $SiC - TiB_2$ system – as a base of hard and wear resistant materials // *Powder metallurgy*. – 1987. - №5. – P. 32-37. (in Russian)
7. *Andrievsky N.A.* Refractory compounds. – M: Science, 1988. – 460 p. (in Russian)
8. *Grigoriev O.N., Gogotsi G.A., Gogotsi Ju.G.* Obtaining and properties of $SiC - B_4C - MeB_2$ ceramics // *Powder metallurgy*. – 2000. – №5/6. – P. 29 – 42. (in Russian)

Надійшла до редколегії 13.09.13