

Przezwyciężanie kruchości materiałów ceramicznych: elementarne idee

PROF. DR HAB. INŻ. ROMAN PAMPUCH

KATEDRA CERAMIKI I MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH W KRAKOWIE

Jeszcze w połowie ubiegłego wieku ceramika wykorzystywała prawie wyłącznie immanentne własności naturalnych skał i minerałów. Wraz z ukształtowaniem się w drugiej połowie XX w. inżynierii materiałowej, pojawiły się materiały, którym przyswaja się nowe właściwości dla poszerzenia gamy ich zastosowań. W dziedzinie ceramicznych materiałów konstrukcyjnych wymienić można przyswajanie zwiększonej odporności na kruche pękanie. W zakresie pojęcia odporności materiałów na kruche pękanie i sposobów jej podwyższania panuje jednak pewne zamieszanie i warto przypomnieć elementarne pojęcia.

Mechanika kruchego pęknięcia według Irwina i Griffitha

Dla uwypuklenia istotnych cech kruchego pęknięcia w krótkim artykule, posłużymy się możliwie najprostszym modelem cienkiej płyty nieporowatego materiału w stanie płaskiego odkształcenia, w którym w materiale wywołane zostało uśrednione naprężenie $\bar{\sigma}$, równe przyłożonemu zewnętrznemu obciążeniu. W stanie takim, określanym jako sposób I odkształcania, występuje największe ryzyko katastrofального rozprzestrzeniania się pęknięć. Wprowadzenie do płyty pęknięcia o długości a (rys. 1) powoduje przerwanie ciągłości części łańcuchów wiązań, wskutek czego trajektorie przenoszenia naprężeń skupiają się u wierzchołka pęknięcia. Z tego powodu w obu wierzchołkach pęknięcia występuje uintensywnione naprężenie w porównaniu z resztą materiału. Jak to ilustruje rys. 2, przy typowym dużym stosunku długości pęknięcia a do promienia krzywizny wierzchołka pęknięcia ρ maksymalne naprężenie rozwierające pęknięcie (tu naprężenie w kierunku x_2) osiąga wartość:

$$\sigma_{\max, x_2} = 2\bar{\sigma} (a/\rho)^{1/2} \quad (1)$$

Mnożąc obydwie strony równania (1) przez czynnik $(\pi\rho)^{1/2}$ i przekształcając, otrzymuje się:

$$(1/2)\sigma_{\max, x_2} (\pi\rho)^{1/2} = \bar{\sigma} (\pi a)^{1/2} \quad (2)$$

SŁOWA KLUCZOWE

inżynieria materiałowa, ceramika, odkształcenia sprężyste, Irwin, Griffith

KEYWORDS

material engineering, ceramics, elastic release, Irwin, Griffith

Roman Pampuch



Członek rzeczywisty Polskiej Akademii Nauk, członek założyciel Polskiej Akademii Umiejętności, doktor honoris causa AGH w Krakowie, były prezes, obecnie członek, prezydium Międzynarodowej Akademii Ceramiki, współza-

łożyciel i aktywny członek Polskiego Towarzystwa Materiałoznawczego, senior Katedry Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych WIMiC AGH w Krakowie.

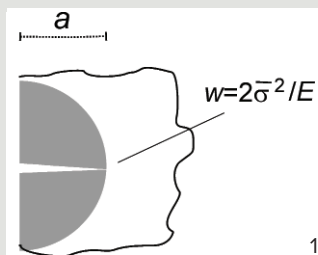
STRESZCZENIE

Relacje między szybkością wydzielania energii odkształceń sprężystych i współczynnikiem intensywności naprężeń pozwalają omówić kruche pękanie w jednolity sposób, wykorzystując zarówno ujęcie odporności na kruche pękanie według Irwina, jak i wywodzące się z bilansu energii ujęcie Griffitha. Ujednoczone ujęcie pozwala na bardziej ogólny i prostszy opis oraz przewidywanie sposobów zwiększania odporności na kruche pękanie różnorodnych typów materiałów ceramicznych, jak polikryształy, kompozyty ziarniste, pełnoceramiczne kompozyty wzmacniane włóknami i laminaty.

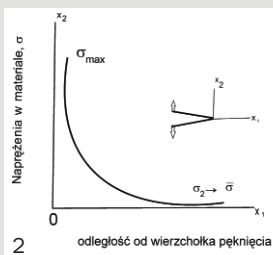
SUMMARY

Ceramics overcoming brittleness: elementary notions

Relations between the rate of elastic energy release and stress intensity coefficients permit a unified use of the Irwin's fracture toughness concept and the Griffith's energy balance-based approach based on energy balance. That this allows a simple and general description and prediction of ways of increasing fracture toughness in various types of ceramic materials (monolithic polycrystals, particulate composites, all-ceramic fibre-reinforced composites and laminates).

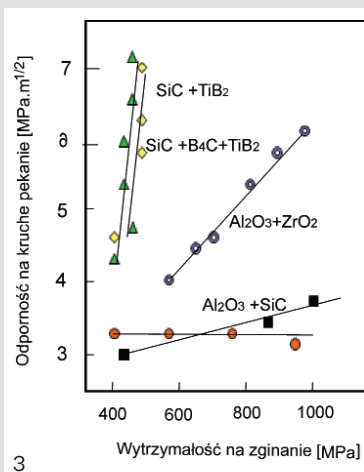


Rys. 1. Model cienkiej płyty w płaskim stanie odkształcenia; iloraz gęstości i energii odkształceń sprężystych wynosi $w = -2\bar{\sigma}^2/E$ [$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$], gdzie E jest modułem Younga; $\bar{\sigma}$ - uśrednionym naprężeniem, równym przyłożonemu obciążeniu. Utworzenie w płycie pęknięcia o długości a powoduje rozładowanie energii odkształceń sprężystych na obszarze o powierzchni $A_r \approx (1/2) \pi a^2$ (obszarze zaciemniony na rysunku)

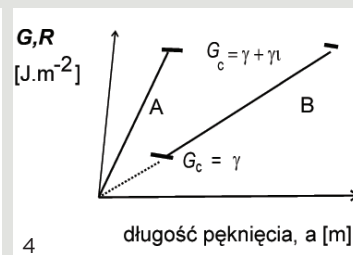


Rys. 2. Naprężenie w wierzchołku pęknięcia w cienkiej płycie w płaskim stanie odkształcenia

Rys. 3. Zależność odporności na kruche pęknięcie (K_{Ic}) i wytrzymałości na zginanie (σ) w przypadku gęstych kompozytów ziarnistych



3



Rys. 4. Efekty zwiększenia odporności materiału przez dodatkowe uptywy energii o wartości γ_1 , dla dwóch granicznych przypadków przewidywanych przez równanie (3). Uwagi: na wykresie w układzie współrzędnych $y=G\cdot R$, $x=a$ szybkość wydzielania energii odkształceń sprężystych G jest prostoliniową funkcją długości pęknięcia a , o współczynniku kierunkowym równym $(\bar{\sigma}^2/E)\pi$, tj. wprost proporcjonalnym do uśrednionego naprężenia i zewnętrznego obciążenia σ

Prawą stroną równania (2) określa się za Irwinem jako *współczynnik intensywności naprężeń* K (tu K_I). Gdy przy danym promieniu krzywizny $\rho - \sigma_{\max, x_2}$ zrównuje się z wytrzymałością wiązań atomowych na zerwanie, współczynnik intensywności osiąga krytyczną wartość K_{Ic} . Przy tej wartości współczynnika zaczyna się samorzutne, niepowstrzymane rozprzestrzenianie się pęknięcia. Stąd K_{Ic} nosi nazwę *odporności na kruche pęknięcie*:

$$K_{Ic} = \bar{\sigma}_c (\pi a_c)^{1/2} \quad (3)$$

gdzie: $\bar{\sigma}_c$ - zmierzone krytyczne obciążenie, przy którym zachodzi samorzutne rozprzestrzenianie się pęknięcia (np. kruche zniszczenie materiału na zginanie); a_c - krytyczna długość pęknięcia. Prawą stroną równania (3) mnoży się jeszcze przez współczynnik Y , zależny od kształtu i położenia pęknięcia w badanej próbce, ponieważ $Y \approx 1$ nie będzie on uwzględniany w dalszym tekście.

Dzięki temu, że współczynnik K_{Ic} można wyznaczyć na podstawie stosunkowo łatwo mierzalnych wielkości ($\bar{\sigma}_c$ i a_c), opracowano szereg metod jego oznaczania i zebrano duży materiał statystyczny. Pozwoliło to potwierdzić, że przy porównywalnej porowatości i rozmiarach ziaren równanie (3) jest spełniane zarówno w przypadku monolitycznych polikryształów, jak i ziarnistych kompozytów ceramicznych (rys. 3). Można je więc uznać za podstawowe równanie liniowej mechaniki pęknięcia.

Ujęcie według Griffitha opiera się na niepodważalnej zasadzie zachowania energii. Pojawienie się w materiale pęknięcia umożliwia w określonym obszarze A_r (zaciemnionym na rys. 1) swobodne odkształcenie materiału, czemu towarzyszy rozładowanie energii odkształceń sprężystych, zmagazynowanej w obciążonym materiale. W rozpatrywanym tutaj modelu szybkość wydzielania energii odkształceń sprężystych przy wzroście długości pęknięcia a wynosi:

$$G_I = (\bar{\sigma}^2/E)\pi a^2 \quad [\text{J}\cdot\text{m}^{-1}] \quad (4)$$

a w przeliczeniu na jednostkę powierzchni [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$]:

$$G_I = (\bar{\sigma}^2/E)\pi a \quad (5)$$

Można zdefiniować krytyczną wartość $G = G_c$, przy której pęknięcie zaczyna się samorzutnie rozprzestrzeniać. Mianowicie:

$$G_{Ic} = (\bar{\sigma}_c^2/E)\pi a_c \quad (6)$$

gdzie: a_c jest krytyczną długością pęknięcia; $\bar{\sigma}_c$ - krytyczną wartością

uśrednionego naprężenia i zewnętrznego obciążenia, przy których rozpoczyna się samorzutne rozprzestrzenianie się pęknięcia.

W ujęciu Griffitha krytyczna wartość G osiągana jest, gdy szybkość wydzielania energii staje się równa szybkości pochłaniania energii R , zwanej *opornością materiału*. Uptywem dla energii I jest samo pęknięcie, bo przy jego rozprzestrzenianiu tworzą się nowe granice rozdziału: ciało stałe-gaz, obdarzone nadmiarową energią powierzchniową γ . Tak więc samorzutne rozprzestrzenianie się pęknięcia zaczyna się, gdy:

$$G_{Ic} \geq R = \gamma \quad (7)$$

Ujęcie jednolite

Z porównania wzorów (3) i (6) wynika, iż:

$$K_{Ic} = (G_{Ic} E)^{1/2} \quad (8)$$

gdzie: E jest modułem Younga (w przypadku trójwymiarowej próbki materiału trzeba przy I sposobie odkształcania E podzielić przez czynnik bliski 1, zależny od liczby Poissona). Tak więc zmiany G_c odzwierciedlają półilościowo także zmiany K_{Ic} a wymiar G_{Ic} [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$] upraszcza opis tych zmian w porównaniu z wymiarem K_{Ic} [$\text{J}\cdot\text{m}^{-5/2}$]. Energia powierzchniowa danego materiału nie ulega zmianom, $\gamma = \text{const}$. Zatem G_c (i K_{Ic}) materiału może wzrosnąć kiedy:

$$G_{Ic} \geq R > \gamma \quad (9)$$

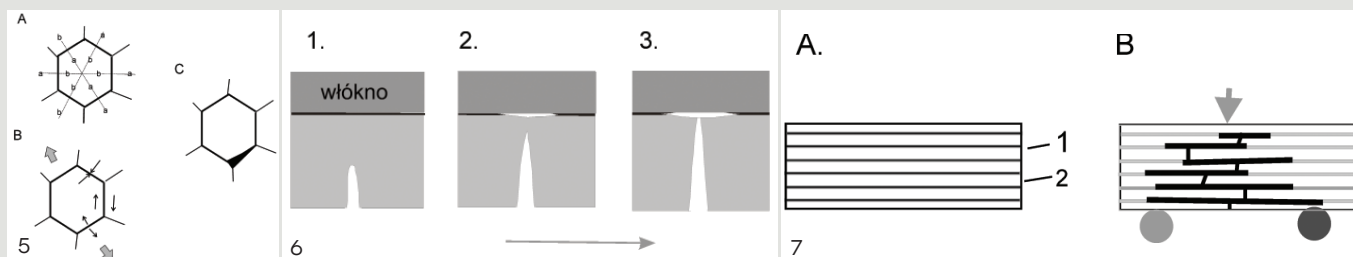
Może to zajść, gdy: rozprzestrzenianie się pęknięcia powoduje w obszarze A_r

- aktywizację lub utworzenie dodatkowych uptywów energii γ tak, że: $G_{Ic} \geq R = \gamma + \gamma_1 |_{A_r}$
- pęknięcie e rozprzestrzenia się wzdłuż dróg o niższej gęstości energii odkształceń sprężystych od reszty materiału tak, że: $(G_{Ic} - \gamma_2) \geq R = \gamma$; po przekształceniu $G_{Ic} \geq R = \gamma + \gamma_2$

Jak o tym w dalszym tekście, przypadek 1. dominuje wśród polikryształów, kompozytów ziarnistych i pełnoceramicznych kompozytów wzmocnianych włóknami, zaś przypadek 2. u laminatów i kompozytów ziarnistych o dużym udziale rozproszonych ziaren faz o znacznym współczynniku rozszerzalności cieplnej α .

Efekty wzrostu R ilustruje wykres w układzie współrzędnych $x=a$; $y=G, R$. (rys. 4). Zgodnie z równaniem (3) uwzględniono tu dwa graniczne przypadki:

- wzrost R i tym samym G_{Ic} (oraz K_{Ic}) związany ze zwiększeniem wytrzymałości mechanicznej $\bar{\sigma}_c$ przy krytycznej długości pęknięcia $a_c = \text{const}$.



Rys. 5. Powstawanie mikropełnięć w polikryształach i kompozytach ziarnistych wskutek łącznego działania: A – resztkowych naprężeń ciepłotnych i B – wzajemnego poślizgu po granicach ziaren. Uwagi: w przypadku A założono, że występują dwa współczynniki w kierunkach a i b, takie, że $\alpha_a > \alpha_b$, zaś uśredniony współczynnik rozszerzalności ciepłotnej materiału wynosi: $\bar{\alpha} = (\alpha_a + \alpha_b)/2$. Po schłodzeniu z temperatury spiekania do temperatury pokojowej o ΔT , skurcz w kierunkach a i b α dany jest przez: $\epsilon = \epsilon_0 - \bar{\alpha} \Delta T = \Delta T(\alpha_i - \bar{\alpha})$, gdzie $i = a, b$. W stanie niezrelaksowanym, powstają stąd naprężenia ciepłotne są równe: $\sigma = E \Delta T(\alpha_i - \bar{\alpha})$. Przy $\alpha_b < \alpha_a$ i $\alpha_b < \bar{\alpha}$ równoległe do kierunków ab i bb naprężenie jest ścisnąjące ($\sigma_b < 0$) jest ścisnąjące, zaś równoległe do kierunku aa – rozciągające ($\sigma_{aa} > 0$). Wskutek częściowej relaksacji w toku ochładzania naprężenia te zachowują się w polikryształach w postaci resztkowych naprężeń ciepłotnych.

Rys. 6. Powstawanie mikropełnięć w kompozytach o osnowie ceramicznej wzmocnionej włóknami ceramicznymi z reguły o słabych granicach rozdziału: włókno-osnowa.

1. Pęknięcie rozprzestrzenia się w osnowie; 2. Rozwarstwienie na granicy rozdziału pod wpływem słabszego naprężenia prostopadłego do głównej osi pierwotnego pęknięcia; 3. Pęknięcie odgałęzia się, tworząc mikropełnięcie, gdzie naprężeniem je rozciągającym jest słabe naprężenie prostopadłe do głównej osi pierwotnego pęknięcia

Rys. 7. Budowa laminatów (A); pęknięcie laminatu pod obciążeniem (B)

- wzrost G_{lc} (i K_{Ic}) uzyskany dzięki zwiększeniu krytycznej długości a_c przy $\bar{\sigma} = \text{const}$.

Zachowanie się materiałów ceramicznych mieści się między tymi ekstremami [6]. U monolitycznych polikryształów i szeregu kompozytów ziarnistych i pełnoceramicznych kompozytów wzmocnianych włóknami dominują czynniki, które wywołują wzrost G_{lc} (i K_{Ic}) związany ze zwiększeniem $\bar{\sigma}$, u laminatów zaś – wzrost związany ze zwiększeniem a_c . Zachowanie podobne do laminatów obserwuje się też u kompozytów ziarnistych o znacznych udziałach objętościowych rozproszonych ziaren faz, które mają współczynniki rozszerzalności ciepłotnej α większe od osnowy. Takich jak TiB_2 czy metale.

Przykłady dodatkowych wpływów energii

W odróżnieniu od metali, w osnowie ceramicznej niemożliwe jest pochłanianie energii odkształceń sprężystych przez ruch dyslokacji, wywołujący odkształcenie plastyczne materiału. Nawet w bardzo łatwo odkształcającym się plastycznie wskutek ruchu dyslokacji Ti_3SiC_2 , a to wskutek zbyt małej liczby niezależnych systemów poślizgu.

Wiele dotąd zastosowanych sposobów zwiększania odporności na kruche pęknięcie wykorzystuje więc dodatkowe wpływy energii, wynikają z powstawania i/lub aktywizacji sieci metastabilnych mikropełnięć.

W monolitycznych polikryształach sieć ta jest skutkiem złożonych efektów resztkowych naprężeń ciepłotnych i poślizgu na granicach ziaren przy obciążaniu materiału. Decyduje o tym różna orientacja struktury ziaren o anizotropii współczynników rozszerzalności ciepłotnej α i modułów Younga E (Na wykresie takim, szybkość wydzielenia energii odkształceń sprężystych G jest prostoliniową funkcją długości pęknięcia a , o współczynniku kierunkowym równym $= (\bar{\sigma}^2/E)\pi$, tj. wprost proporcjonalnym do uśrednionego naprężenia i zewnętrznego obciążenia σ rys. 5).

W przypadku otrzymywanych podobnie jak polikrystały kompozytach ziarnistych różnice współczynników rozszerzalności ciepłotnej i modułów Younga rozproszonych ziaren i osnowy są większe, co powoduje wzrost tendencji do zwiększenia gęstości sieci mikropełnięć.

Zwiększoną gęstość mikropełnięć można też założyć w przypadku polikryształicznych roztworów stałego dwutlenku cyrkonu, gdzie obserwuje się szczególnie wysoką odporność na kruche pęknięcie. Jest to najprawdopodobniej skutkiem występującej tu pod obciążeniem przemiany martenzytycznej: tetragonalny r.s. ZrO_2 – jednoskośny r.s. ZrO_2 w otoczeniu wierzchołka rozwijającego się pęknięcia (w tzw. strefie procesowej).

Sieć metastabilnych mikropełnięć tworzy się również w obciążonych pełnoceramicznych kompozytach wzmocnianych włóknami (rys.

6). Są one też nazywane odwróconymi kompozytami. Nie można tu uzyskać wzmocnienia przy silnym powiązaniu włókien z osnową, co ma miejsce w kompozytach o osnowie polimerowej; konieczne jest tu wykształcenie słabych granic rozdziału włókno-osnowa.

Rozprzestrzenianie się pęknięć wzdłuż dróg o niskiej gęstości naprężeń sprężystych

Ten sposób zwiększania odporności na kruche pęknięcie dominuje w laminatach. Laminaty składają się typowo (rys. 7A) z cienkich warstw fazy 1 o niskiej wytrzymałości i module Younga, E_1 , i bardziej wytrzymałych warstw fazy 2 o wysokim module Younga, E_2 . W tych pierwszych występują niższe naprężenia niż w warstwach fazy 2, bo przy identycznym odkształceniu sprężystym ($\epsilon_1 = \epsilon_2$):

$$\sigma_1/\sigma_2 = E_1/E_2 \quad (10)$$

gdzie: ϵ – odkształcenie względne; E – moduł Younga. Niższa wytrzymałość warstw fazy 1. sprawia, że pęknięcie rozwija się wzdłuż nich (rys. 5B). Wskutek występującego niższego naprężenia szybkość wydzielenia się energii odkształceń sprężystych jest obniżona w stosunku do pozostałych części materiału i spełniana jest nierówność (9) oraz osiągnięta jest zwiększona długość krytyczna pęknięcia a_c . Takie skanalizowanie drogi rozprzestrzeniania się pęknięcia obserwuje się także w kompozytach ziarnistych o dużych udziałach objętościowych rozproszonych ziaren faz, które mają współczynniki rozszerzalności ciepłotnej α większe od osnowy. Ziarna takie z rozwarstwowanymi granicami rozdziału tworzą wraz z granicami ziaren osnowy linie o obniżonej wytrzymałości mechanicznej, wzdłuż której rozwija się pęknięcie (rys. 7B).

LITERATURA

- Aveston G., Cooper G.A., Kelly A. (1971), Single and multiple fracture, *The Properties of Fibre Composites*, Conference Proceedings National Physical Laboratory, pp. 15–26
- Evans A.G., Heuer A.H.R. (1980), „REVIEW—Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields”, *J. Am. Ceram. Soc* 63, 241–248
- Griffith A.A. (1921), *The phenomena of rupture and flow in solids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A221: 163–198
- Irwin G. (1957), *Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate*, *Journal of Applied Mechanics* 24, 361–364
- Pampuch R. (2014), *An Introduction to Ceramics*, Springer Verlag, Heidelberg, New York, London
- Pampuch R. (2005), *Współczesne materiały ceramiczne*, Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków
- Wnuk M., (1981) *Podstawy mechaniki pęknięcia*, Wydawnictwa AGH, Kraków