

Деформирование, сопротивление разрушению и термостойкость упругих и неупругих керамических материалов

Г. А. Гогоци

Институт проблем прочности им. Г. С. Писаренко НАН Украины, Киев, Украина
gogotsi@ipp.kiev.ua

Проиллюстрирована связь между деформационными особенностями, сопротивлением разрушению, в том числе эффекты R-кривой и R-линии, и термостойкостью керамических материалов. Показана целесообразность классификации материалов по деформационным особенностям. В качестве классификационного параметра удобно использовать меру хрупкости. Установлено, что для достоверной оценки различных керамических материалов в критериях термостойкости следует использовать не значения упругих предельных деформаций, а значения действительных предельных деформаций. Анализ результатов испытаний позволил установить характер поведения указанных материалов при разных условиях механического и термического нагружения. Описаны методики, которые применялись при получении обсуждаемых опытных данных. При проведении экспериментов использовали упругие и неупругие, оксидные и неоксидные, а также композиционные керамические материалы.

Ключевые слова: деформация, вязкость разрушения, термостойкость, мера хрупкости, сопротивление скалыванию.

Введение. Модельное твердое тело, используемое в теории упругости [1] и в линейной упругой механике разрушения (ЛУМР) [2], является линейно-упругим, гомогенным и изотропным, причем неупругость в нем допускается только вблизи вершины распространяющейся трещины при его разрушении [3]. Во многих случаях ему соответствуют металлические конструкционные материалы. Несколько иное положение имеет место при попытках использовать вышеуказанные теоретические представления при механических оценках различных керамических материалов, ориентированных на применение в технике и медицине. Это обусловлено тем, что их особенности могут значительно отличаться от таковых модельного твердого тела, используемого в ЛУМР, поэтому может быть неправомерным применение вышеотмеченных теоретических представлений при оценке поведения этих механически и термически нагружаемых материалов при разрушении. Так, нитрид-кремниевые и оксид-алюминиевые керамические материалы упруго деформируются, а многофазные и композиционные керамические материалы часто оказываются неупругими. Пренебрежение вышеизложенным послужило, например, причиной разочарований и огромных финансовых затрат при попытке создания и применения вязкой керамики типа “керамической стали” [4], которая фактически является неупругой фазотрансформирующейся [5] с необычными температурными изменениями деформационных характеристик [6].

Керамику при оценках ее механического поведения желательно классифицировать по деформационным особенностям [7], разделяя на упругую, вплоть до разрушения (хрупкая керамика) и неупруго деформирующуюся, которую можно называть относительно хрупкой, чтобы отличать от плас-

тичных металлов. В качестве классификационного параметра удобно использовать меру хрупкости χ [8, 9], которая равна отношению упругой энергии, накопленной в образце к моменту его разрушения, к общей энергии, затраченной на разрушение (рис. 1). Если эксперименты выполняются при четырехточечном изгибе прямоугольного образца с регистрацией прилагаемого к нему усилия и его прогиба, то, рассчитав напряжения в образце и соответствующие им относительные деформации, меру хрупкости χ можно выразить в виде [9]

$$\chi = \frac{\sigma_u^2}{\varepsilon_u} \cdot \frac{1}{2E \int_0^{\varepsilon_u} \sigma d\varepsilon},$$

где σ_u – предел прочности; E – модуль упругости; ε_u – предельная относительная деформация; σ и ε – текущие значения напряжений и относительных деформаций соответственно. Если $\chi = 1$, материал – линейно-упругий, если $\chi < 1$, материал – неупругий.

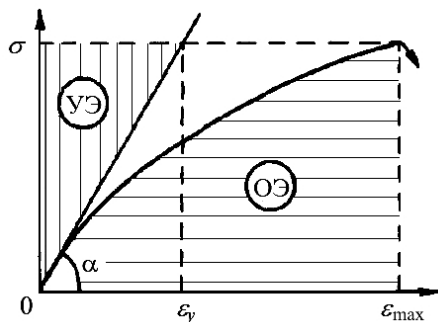


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации: σ – предельные напряжения; ε_y – упругие предельные деформации; ε_{\max} – предельные деформации; $VЭ$ и $OЭ$ – упругая и общая энергия разрушения.

Для выяснения связи между деформационными и другими характеристиками механического поведения керамики предлагается рассмотреть результаты исследований упругих и неупругих, а также фазотрансформирующихся керамических материалов.

Материалы и методики испытаний. Значения пределов прочности, вязкости разрушения и меры хрупкости определяли при испытаниях на четырехточечный изгиб образца с использованием универсального блока CeramTest (Gobor LTD, Украина), который установлен на универсальной испытательной машине и снабжен жестким динамометром, и а также автономной системой регистрации усилия, прилагаемого к образцу, и прогиба образца [10] (рис. 2). Нагружающая опора этого блока (рис. 2,а) обеспечивает свободное перемещение поверхности образца при испытаниях, а также расположение его оси строго перпендикулярно по отношению к нагружающим роликам [11]. При четырехточечном изгибе образцов расстояние между опорными роликами равно 40 мм, между нагружающими роликами – 20 мм. При трехточечном изгибе образца расстояние между опорными роликам состав-

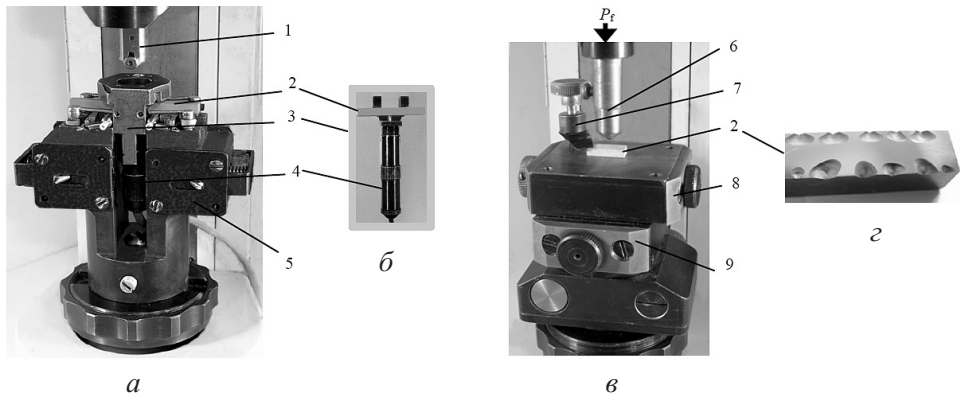


Рис. 2. Нагружающая опора для трехточечного изгиба (*a*) и прогибомер с индуктивным датчиком (*б*), а также двухкоординатный столик и перемещающийся штوك (*в*) с испытанным образцом нитрид-кремниевой керамики (*z*): 1 – нагружающий шток; 2 – образец; 3 – прогибомер; 4 – индуктивный датчик; 5 – нижняя нагружающая опора; 6 – индентор; 7 – прижим образца; 8 – верхняя подвижная плита; 9 – нижняя подвижная плита.

ляет 20 мм. Для испытаний при высокой и низкой температурах использовалась аналогичная экспериментальная установка, что позволяло обеспечить регистрацию зависимости прогиба образца от прилагаемой к нему нагрузки при температурах до 1400°C [12]. Значения критических коэффициентов интенсивности напряжений K_{Ic} (вязкость разрушения) керамики определялись согласно [13]. При изучении сопротивления керамики разрушению при скалывании кромки образца [14] в этом блоке устанавливался двухкоординатный столик, а индентор Роквелла крепился в перемещающемся штке (рис. 2, *в*). Во время испытаний регистрировалась нагрузка P_f , которая обеспечивала скалывание кромки образца, а затем с помощью бинокулярного микроскопа VX51M Olympus ($\times 50$ –1000) с использованием компьютерной программы QuickPhotoMicro 2.3 измерялось расстояние L от кромки образца до крайней точки образующегося скола. Критерием разрушения (сопротивление скалыванию F_R) служило среднее значение $F_R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{P_{fi}}{L_i}$ [15]. На

основании результатов опытов строились R -линии (подобны R -кривым [2]), соответствующие трехмерному распространению трещины.

При проведении экспериментов использовали материалы, полученные в разных странах мира. Поскольку их механическое поведение нами ранее изучалось, в настоящем исследовании не наблюдали неожиданных эффектов. Такими материалами, например, являются композит ZTA на основе Al_2O_3 , содержащий 16% ZrO_2 (Central Institute of Physics of Solids and Materials Science, Германия), диоксид-циркониевая керамика, частично стабилизированная оксидом магния Mg-PSZ (NILCRA Ceramics, Австралия), и другие, характеристики которых приведены в табл. 1.

Анализ результатов испытаний диоксид-циркониевой керамики, частично стабилизированной оксидом иттрия Y-PSZ, и ZTA композита показывает, что это линейно-упругие материалы, мера хрупкости которых $\chi = 1$ (рис. 3). Такой же является плотная мелкозернистая однофазная керамика Si_3N_4 , SiC,

Характеристики исследованной керамики

Керамика	χ	ρ , г/см ³	σ_u , МПа	ε_u , %	E , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
ZTA	1,00	3,70	314	0,097	336	3,50
Y-PSZ	1,00	6,02	713	0,385	185	4,80
Y-TZP	1,00	6,02	1021	0,494	205	5,60
Mg-Al-ZrO ₂	0,72	4,82	170	0,160	134	3,00
Силон+30%BN	0,70	2,62	160	0,160	137	3,80
Коордиерит	0,60	2,26	40	0,096	76	1,93
Mg-PSZ	0,44	0,41	506	0,460	204	12,0
Al ₂ O ₃ +6%ZrO ₂	0,36	0,36	23	0,720	88	1,17
La _{0,2} Ca _{0,8} CoO ₃	0,25	0,25	140	0,240	148	2,25

Примечание. ρ – плотность.

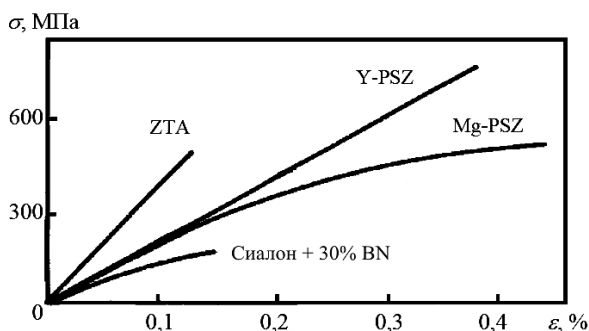


Рис. 3. Диаграммы деформирования упругой (ZTA, Y-PSZ) и неупругой (Mg-PSZ, силон + 30% BN) керамики.

Al₂O₃, Y₂O₃ и др. Однако, например, композит на основе силона, содержащий нитрид бора (силон + 30% BN), и фазотрансформирующаяся Mg-PSZ керамика – это неупругие материалы ($\chi < 1$). Для этих материалов регистрируются остаточные деформации на диаграммах напряжения – относительные деформации при разгрузке нагруженных образцов (рис. 4,а). Для них также характерна непрерывная акустическая эмиссия (рис. 4,б), сопровождающая процесс нагружения этих образцов, которая обусловлена микроразрушениями материала в поле растягивающих напряжений. Упругая керамика Y-PSZ при нагреве становится неупругой (рис. 5,а), а неупругая (например, коордиеритовая) с изменением температуры вначале становится упругой, а затем начинает неупруго деформироваться (рис. 5,б). Температурные изменения деформационных свойств керамики можно записать в виде температурных зависимостей меры хрупкости, что представляет интерес, так как определяются температурные зоны, в которых могут также изменяться и другие механические характеристики изучаемого материала. Полезной в таких случаях может быть нормализованная мера хрупкости $\bar{\chi}$, рассчитываемая как [16]

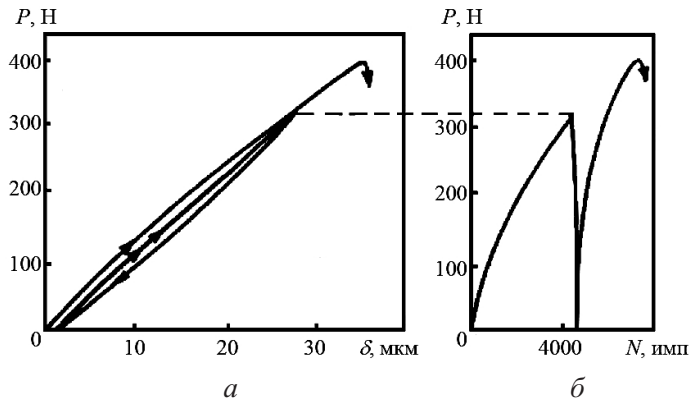


Рис. 4. Циклическое нагружение неупругой Mg-PSZ керамики: диаграмма деформирования (а) и акустограмма (б): N – суммарный счет акустической эмиссии; δ – прогиб образца.

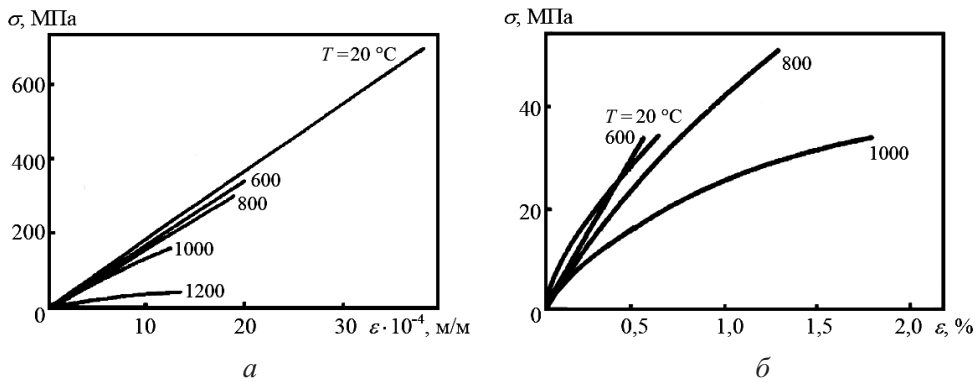


Рис. 5. Диаграмма деформирования упругой Y-PSZ (а) и неупругой координеритовой (б) керамики при различных температурах.

$\bar{\chi} = [(\chi_T - \chi) / \chi] \cdot 100\%$, где χ_T – значение меры хрупкости при заданной температуре (рис. 6).

Следует отметить, что различие в чувствительности керамики к концентрации напряжений также связано с ее деформационными свойствами. Например, в табл. 2 приведены результаты определения значений K_{Ic} при изгибе образцов с U- и V-образными надрезами по известным методикам испытаний на вязкость разрушения SENB и SEVNB [13]. Видно, что чем меньше значения величины χ , тем меньше разница между величинами K_{Ic} , полученными существенно различающимися методами. Поэтому ранее [13] было введено понятие коэффициента концентрации напряжений $\varphi = K_{Ic}^{SEVNB} / K_{Ic}^{SENB}$, по значению которого можно судить о деформационных особенностях керамики (чем больше этот коэффициент, тем более упругим является оцениваемый материал). Коэффициент φ представляет интерес, поскольку он определяется по результатам испытаний, которые проводятся на более простом испытательном оборудовании, чем используемое при оценке меры хрупкости (не требуется измерение прогиба образца, что не предусматривается при обычных испытаниях на прочность и вязкость разрушения).

Вязкость разрушения исследованных материалов

Материал	χ	K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}		φ
		SEVNB	SENB	
Обычное стекло	1,00	0,66	1,18	0,562
Y-PSZ	1,00	5,14	9,54	0,538
Si ₃ N ₄	1,00	5,17	9,12	0,567
TS-grade	0,49	9,04	10,33	0,880
La _{0,2} Ca _{0,8} CoO ₃	0,25	2,20	2,20	1,000

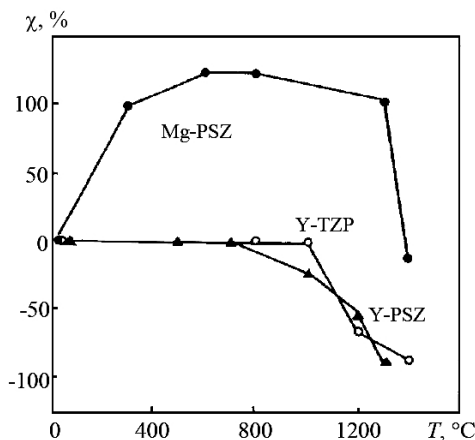


Рис. 6. Температурная зависимость нормализованной меры хрупкости.

По деформационным особенностям керамики определяется ее способность сопротивляться распространению трещин. Например, R -кривая диоксидциркониевой упругой Y-PSZ керамики – плоская (рис. 7), однако у диоксидциркониевой неупругой Mg-PSZ керамики она оказывается нелинейно возрастающей (рис. 7, K_I^R – коэффициент интенсивности напряжений) [5]. Таким же примерно является различие в способности керамики тормозить распространяющиеся трещины, что наблюдается при скалывании кромки образца [12, 13] (см. рис. 8, на котором приведена R -линия диоксидциркониевой неупругой Mg-PSZ керамики [5]). Это практически очень значимо, так как определение R -кривых методами ЛУМР технически сложно осуществить при обычных испытаниях. Следует также заметить, что если рассматривать результаты испытаний при скалывании кромки образца не только различной керамики, но и кварцевого стекла, а также стекла тяжелый флинт, то видно, что экспериментальные точки упругих материалов соответствуют или ложатся выше базовой линии, а неупругих материалов – ниже нее (рис. 9). Под базовой линией подразумевается прямолинейная зависимость значений характеристики сопротивления разрушению при скалывании кромки образца и величин критических коэффициентов интенсивности напряжений керамики, соответствующей модельному твердому телу линейной упругой механики разрушения [14].

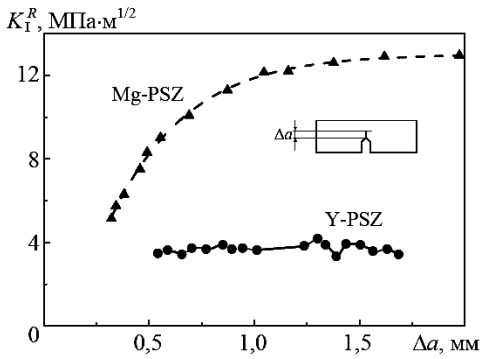


Рис. 7

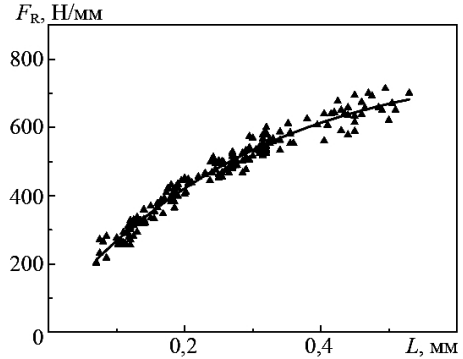


Рис. 8

Рис. 7. R -кривые диоксид-циркониевой неупругой Mg-PSZ и упругой Y-PSZ керамики (Δa – приращение длины трещины, распространяющейся при изгибе образца).

Рис. 8. R -линия неупругой Mg-PSZ керамики.

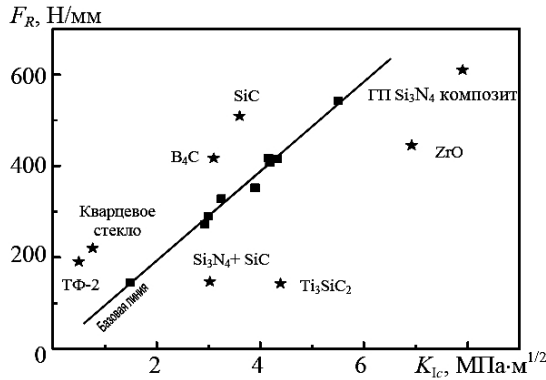


Рис. 9. Базовая диаграмма с результатами испытаний различной керамики и стекла.

Вышеизложенное относится к конструкционной керамике, т.е. к такой, которая должна, не разрушаясь, выдерживать механические нагрузки. Однако изучение деформационных особенностей таких материалов также важно при изготовлении изделий, которые эксплуатируются при термических нагрузках (например, элементы проточной части газовой турбины или металлургические огнеупоры). Рассматривая огнеупорную керамику, которая должна противостоять действующим в ней растягивающим термическим напряжениям, можно предположить, что чем больше ее предельная деформация ε_u при прочих равных условиях, тем лучше она сопротивляется термическим деформациям. Такое предположение соответствует первому критерию термостойкости [17, 18] $R' = \sigma_u / E\alpha$, который фактически содержит величину предельной относительной деформации ε_{el} , рассчитываемую в соответствии с законом Гука ($\varepsilon_{el} = \sigma_u / E$), и коэффициент линейного термического расширения α . Однако если керамика неупругая, то чем меньше величина меры хрупкости χ , тем больше разница между значением ε_{el} и действительной предельной относительной деформацией ε_u (рис. 1). Поэтому, чтобы обеспечить достоверную оценку сопротивления неупругих термически нагружаемых материалов разрушению, критерий термостойкости следует записать в виде $R'_r = \varepsilon_u / \alpha$ [19].

Рассматривая второй (энергетический) критерий термостойкости [18, 20] $R'' = \gamma E / \sigma_u^2$, где γ – эффективная поверхностная энергия [2], также необходимо учитывать деформационные особенности материала. При этом становится ясно, что чем меньше мера хрупкости, тем больше ошибка в определении энергии (σ_u^2/E), накапливаемой в материале к моменту разрушения, так как в этом случае также учитывается только предельная упругая относительная деформация. Следовательно, для достоверных оценок сопротивления материала разрушению при термическом нагружении этот критерий должен быть представлен в виде $R'' = \gamma / \varepsilon_u \sigma_u$ [20].

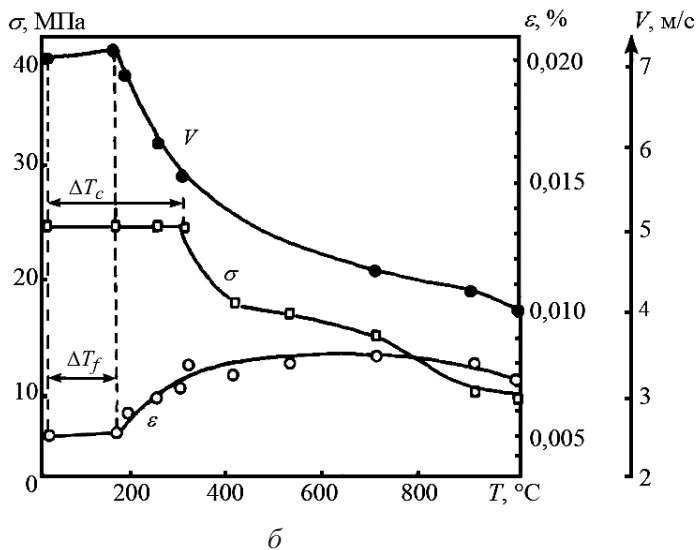
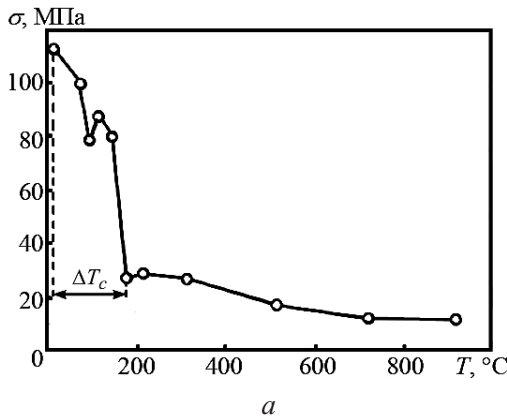


Рис. 10. Диаграммы повреждения образцов при термоударном нагружении керамики Sc_2O_3 (а) и огнеупорной керамики $Al_2O_3+ZrO_2$ (б). (V – скорость ультразвука.)

Деформационные особенности керамики следует учитывать при ее испытании на термостойкость при закалке образцов в воде с последующим определением их остаточной прочности при изгибе [21, 22]. При таких испытаниях образцы квадратного сечения помещаются в вертикальную трубчатую

печь, нагреваются до заданной температуры и сбрасываются в водяную ванну [21]. После закалки определяется их прочность при четырехточечном изгибе, а способность керамики сопротивляться термическому воздействию оценивается по величине разности температур (ΔT_c) между печью и закалочной ванной, которой соответствует существенное изменение прочности керамики при изгибе (рис. 10,а) [21]. Если материал упругий, достаточно информации о его остаточной прочности после закалки, что обычно делается на практике [23] и рекомендовано в [24, 25]. Если материал неупругий ($\chi < 1$), эта информация оказывается недостаточно исчерпывающей (рис. 10,б), так как значение ΔT_c не является сравнительной характеристикой материала [26]. При таких испытаниях с повышением интенсивности закалки увеличивается структурное повреждение материала, что обуславливает уменьшение несущей способности изделий из него. Поэтому в этих случаях имеет значение температурный перепад ΔT_f , регистрируемый, например, при измерении скорости ультразвука V , распространяющегося в образце после закалки, или изменение ее деформационной способности ε (рис. 10).

Заключение. Показано, что деформационные особенности керамики контролируют ее сопротивление разрушению при механических и термических воздействиях. Это необходимо учитывать при выборе материалов для изготовления высоконапряженных керамических изделий, а также при использовании в ортопедическом и стоматологическом протезировании. Механические характеристики керамики и предельную деформацию следует рассматривать как важные механические характеристики керамических материалов. Нелишним является также решение проблемы классификации конструкционной керамики по ее деформационным особенностям, дополнив, например, стандарт [27].

Резюме

Проілюстровано зв'язок між деформаційними особливостями, опором руйнуванню, у тому числі ефекти R -кривої й R -лінії, та термостійкістю керамічних матеріалів. Показана доцільність класифікації матеріалу за деформаційними особливостями. Як класифікаційний параметр зручно використовувати міру крихкості. Установлено, що для достовірної оцінки різних керамічних матеріалів у критеріях термостійкості необхідно використовувати не значення пружних граничних деформацій, а значення дійсних граничних деформацій. Аналіз результатів випробувань дозволяє установити характер поведінки указаних матеріалів за різних умов механічного і термічного навантаження. Описано методики, які використовували при отриманні експериментальних даних. При проведенні експериментів використовували пружні і непружні, оксидні і неоксидні, а також композиційні керамічні матеріали.

1. Тимошенко С. П., Гудьер Дж. Теория упругости. – М.: Наука, 1975. – 576 с.
2. Брок Д. Основы механики разрушения. – М.: Высш. шк., 1980. – 368 с.
3. Irwin G. R. Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate // J. Appl. Mech. – 1957. – 24. – P. 361 – 364.

4. *Garvie R. C., Hannink R. H. J., and Pascoe R. T.* Ceramic steel? // *Nature*. – 1975. – **258**. – P. 703 – 704.
5. *Gogotsi G. A.* Fracture behaviour of Mg-PSZ ceramics: Comparative estimates // *Ceram. Int.* – 2009. – **35**. – P. 2735 – 2740.
6. *Gogotsi G. A.* Elastic-inelastic and inelastic-elastic transitions in ZrO₂ materials // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1997. – **17**. – P. 1213 – 1215.
7. *Гогоци Г. А.* К вопросу о классификации малодеформируемых материалов по особенностям их поведения при нагружении // *Пробл. прочности*. – 1977. – № 1. – С. 77 – 79.
8. *Гогоци Г. А.* Об оценке хрупкости огнеупоров, испытываемых на термостойкость // *Там же*. – 1973. – № 10. – С. 26 – 29.
9. *Gogotsi G. A.* The use of brittleness measure (χ) to represent mechanical behavior of ceramics // *Ceram. Int.* – 1989. – **15**. – P. 127 – 129.
10. *А.с. 1419294 СССР*, МКИ4 G 01 N 3/20. Устройство для испытания образцов при изгибе / Н. Н. Радин, Г. А. Гогоци, Ю. А. Кузема. – Опубл. 22.04.88.
11. *А.с. 1224551 СССР*, МКИ4 G 01 B 5/30. Устройство для измерения прогиба образца / Г. А. Гогоци, В. П. Завада, В. И. Нероденко. – Опубл. 15.04.86.
12. *Gogotsi G. A. and Ostrovoy D. Yu.* Deformation and strength of engineering ceramics and single crystals // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1995. – **15**. – P. 271 – 281.
13. *Gogotsi G. A.* Fracture toughness of ceramics and ceramic composites // *Ceram. Int.* – 2003. – **29**. – P. 777 – 784.
14. *Гогоци Г. А.* Сопротивление керамики разрушению: базовая диаграмма и R-линия // *Пробл. прочности*. – 2006. – № 3. – С. 60 – 74.
15. *Gogotsi G. A.* Criteria of ceramics fracture (edge chipping and fracture toughness) // *Ceram. Int.* – 2013. – **39**. – P. 3093 – 3300.
16. *Gogotsi G. A., Drozdov A. V., Zavada V. P., and Swain M. V.* Comparison of the mechanical behavior of zirconia partially stabilized with yttria and magnesia // *J. Austr. Ceram. Soc.* – 1991. – **27**. – P. 37 – 49.
17. *Kingery W. D.* Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1955. – **38**. – P. 3 – 15.
18. *Hertzberg R. W.* Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials. – John Willey&Sons, 1996. – 779 p.
19. *Gogotsi G. A.* Deformation behavior of ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1991. – **7**. – P. 87 – 92.
20. *Hasselmann D. P. H.* Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1969. – **52**. – P. 600 – 604.
21. *Gogotsi G. A.* Thermal stress behaviour of yttria, scandia and AlN ceramics // *Ceram. Int.* – 1980. – **6**. – P. 31 – 35.
22. *Gogotsi G. A.* Festigkeitsprobleme von keramischen Werkstoffen // *Silikattechnik*. – 1988. – **39**. – S. 25 – 28.

23. Zimmermann J. W., Hilmas G. E., and Fahrenholtz W. G. Thermal shock resistance and fracture behavior of ZrB₂-based fibrous monolith ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – **92**. – P. 161 – 166.
24. ASTM C1525-04. Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics by Water Quenching. – Philadelphia, 2009.
25. ISO 28703. Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) – Test Methods for Thermal-Shock Resistance of Porous Ceramics. – Switzerland, 2011. – 10 p.
26. Gogotsi G. A. The significance of non-elastic deformation in the thermal shock fracture of heterogeneous ceramic materials // Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics / G. Schneider and G. Petzow (Eds.). – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. – 1993. – P. 279 – 291.
27. ISO 15165. Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) – Classification System. – Switzerland, 2001. – 79 p.

Поступила 17. 07. 2012