

Jerzy Białoskórski¹, Jerzy Lis², Jan Piekarczyk³

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, ul. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTÓW $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych dwu materiałów zawierających głównie Ti_3SiC_2 . Próbki materiałów otrzymano przez konwencjonalne spiekanie i spiekanie pod ciśnieniem. Proszki do spiekania przygotowano metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS). Właściwości sprężyste (E , G , μ) próbek badano metodą ultradźwiękową. Odporność na kruche pękanie K_{IC} wyznaczano metodą trójpunktowego zginania belek z karbem oraz przez bezpośredni pomiar długości spękań. W tym drugim przypadku obliczenia wartości K_{IC} wykonano dla spękań Palmqvista, przy użyciu wartości twardości Knoopa wyznaczonych w zakresie obciążeń, niepowodujących spękań w materiale. Ponadto wyznaczono wytrzymałość na zginanie, ściskanie oraz udarność metodą Charpy'ego. Odporność na kruche pękanie badanych materiałów leży w zakresie od $6,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ dla próbek spiekanych bezciśnieniowo do $9,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ dla próbek spiekanych pod ciśnieniem. Stosunkowo wysoka odporność na kruche pękanie jest związana głównie ze znacznym rozwinięciem powierzchni spękań oraz złożoną lupliwością heksagonalnych ziaren Ti_3SiC_2 .

MECHANICAL PROPERTIES OF THE $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$ MATERIAL

The aim of the work is to determine the mechanical properties of Ti_3SiC_2 - based ceramic materials. The samples were prepared by pressureless sintering (S) and hot pressing of the powders obtained by the SHS method. The material consisted of Ti_3SiC_2 , TiC , TiSi_2 and Ti_2Si_3 . The phase composition was determined by X-ray diffraction and is listed in Table 1. Elastic properties (E , G , μ) of the samples were tested by the use of the pulse ultrasonic technique. The density (ρ) of the samples was determined by using the hydrostatic method. The load-independent and crack free Knoop hardness (H) values were used in the K_{IC} (BPDS) calculations according to a formula for Palmqvist crack geometry. Also, the bending of the single edge notched beam method was used for K_{IC} (ZG) determination. Moreover, the bending strength (σ_{zg}), impact strength (U) by the Charpy test and compressive strength (σ_{sc}) of the suitable specimens were determined. The fracture toughness of investigated materials ranged from $6,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ for pressureless sintered samples (S) to $9,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ for hot pressed ones (HP). Comparatively high fracture toughness is connected mainly with a formation of rough surface and steps along the cleavage face in the hexagonal Ti_3SiC_2 grains (Fig. 1). All results are collected in the Table 1.

MATERIAŁY

Węglik tytanowo-krzemowy Ti_3SiC_2 jest nowym tworzywem posiadającym interesujące właściwości łączące cechy typowych materiałów ceramicznych z metalami [1]. Próbki materiałów kompozytowych $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$ przygotowano w dwustopniowej procedurze, polegającej na przygotowaniu proszku metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS) i następnie spiekaniu proszku do postaci spieku kompozytowego [1-3]. W pierwszym etapie przeprowadzano syntezę SHS z mieszaniny węgla (sadza typu SAO produkcji Carbochem Gliwice), krzemu (mielony - $0\div 60 \mu\text{m}$ - krzem półprzewodnikowy, ZA Tarnów) i tytanu (granulacja $0\div 150 \mu\text{m}$, Koch-Light Lab.) przez zapłon (600°C) spiralą grzewczą z drutu molibdenowego. Syntezę prowadzono w reaktorze grafitowym w atmosferze argonu. Temperatura strefy reakcji wynosiła $1750\div 1830^\circ\text{C}$, zaś prędkość frontu reakcji około 1 cm/s . Produkt syntezy jest monolityczny i dlatego był rozdrabniany na proszek o powierzchni właściwej około $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Składa się on z Ti_3SiC_2 , TiC , TiSi_2 oraz Ti_2Si_3 . Tak przygotowane proszki były następnie spieka-

ne w atmosferze argonu pod ciśnieniem atmosferycznym przez 1 godzinę w temperaturze 1420°C lub pod ciśnieniem 25 MPa przez 30 minut w temperaturze 1380°C . Skład fazowy spieków otrzymanych bezciśnieniowo (S) i spiekanych pod ciśnieniem (HP) określano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Oba materiały posiadały jako podstawowe fazy Ti_3SiC_2 oraz TiC . W próbce S nie stwierdzono obecności TiSi_2 i Ti_2Si_3 , natomiast w próbce HP stwierdzono ich obecność w ilościach śladowych. Gęstość próbek określono przez ważenie hydrostatyczne. Wyniki zebrano w tabeli 1.

WŁAŚCIWOŚCI SPRĘŻYSTE I ANIZOTROPIA

Wstępnie w próbkach mierzono prędkość ultradźwiękowych fal podłużnych w dwu kierunkach: wzdłuż średnicy i wysokości próbki. Prędkości różnią się w granicach 1% błędu pomiaru, stąd badane próbki można traktować jako izotropowe. Następnie wykonano pomiary prędkości ultradźwiękowych fal podłużnych c_L

^{1,3} dr, ² prof. dr hab. inż.

i poprzecznych c_T w celu wyznaczenia stałych inżynierskich (E , G , μ) według metody opracowanej specjalnie dla próbek o niewielkich rozmiarach [4]. Używano prototypowej aparatury UZP - 1 (Inco-Veritas), pozwalającej na pomiar czasu przejścia fali ultradźwiękowej z dokładnością 0,01 μ s przy stałej amplitudzie fali.

TABELA 1. Skład fazowy i właściwości mechaniczne
TABLE 1. Phase composition and mechanical properties

		S	HP
Ti ₃ SiC ₂	%	70	85
TiC	%	30	15
TiSi ₂ , Ti ₂ Si ₃		-	+
c_L	m/s	9320 $\pm$ 10	9326 $\pm$ 14
c_T	m/s	5747 $\pm$ 2	5749 $\pm$ 46
E	GPa	364 $\pm$ 3	364 $\pm$ 4
G	GPa	153 $\pm$ 1	151 $\pm$ 2
μ		0,193 $\pm$ 0,001	0,193 $\pm$ 0,001
ρ	g/cm ³	4,62	4,57
K _{IC} BPDS	MPa $\cdot$ m ^{0,5}	7,7 $\pm$ 0,7	10,0 $\pm$ 1,2
K _{IC} ZG	MPa $\cdot$ m ^{0,5}	7,3 $\pm$ 0,7	9,4 $\pm$ 2,3
γ	J/m ²	73	123
U	kJ/m ²	8,6 $\pm$ 3,2	8,9 $\pm$ 2,1
H	GPa	11,4 $\pm$ 0,7	11,7 $\pm$ 0,5
H/K	μ m ^{-0,5}	1,6	1,2
σ_{zg}	MPa	249 $\pm$ 51	350 $\pm$ 63
σ_{sc}	MPa	1256 $\pm$ 216	1120 $\pm$ 267
σ_{sc} (600°C)	MPa	665 $\pm$ 110	-

Używano dwu rodzajów przetworników. W przypadku fal podłużnych są to przetworniki o częstotliwości 10 i 12 MHz, łączone z próbką za pomocą oleju. Dla fal poprzecznych używano przetworników o częstotliwości 2 MHz, przyklejanych do próbek balsamem kanadyjskim. Pomiary prędkości stosunkowo krótkich fal podłużnych wykonywano wzdłuż wysokości próbek (5÷20 mm) i wzdłuż ich średnicy (10÷20 mm). Błąd pomiaru waha się w zakresie 0,1÷0,5%. Długość fali podłużnej w materiale leży w granicach 0,5÷1,0 mm, co pozwala traktować badane próbki jako ośrodek ciągły (3D) i obliczać stałe inżynierskie według wzorów (1)-(3). Szczegóły tej metodyki opisano w pracy [5]:

$$E = c_L^2 \cdot \rho \cdot (1 + \mu) \cdot (1 - 2\mu)/(1 - \mu) \quad (1)$$

$$G = c_T^2 \cdot \rho \quad (2)$$

$$\mu = (E/2 G) - 1 \quad (3)$$

W przypadku fal poprzecznych pomiary prędkości prowadzono wzdłuż średnicy próbek. W tym przypadku błąd pomiaru waha się w zakresie 0,05÷2,0%. Wyniki pomiarów i obliczeń zamieszczono w tabeli 1.

TWARDOŚĆ KNOOPA, ODPORNOŚĆ NA KRUCHE PĘKANIE I WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE

Badania twardości i odporności na kruche pękanie przez pomiar długości spękań wykonywano na powierzchni próbek, przygotowanej przez szlifowanie i polerowanie. Do tego celu używano papierów ściernych (gradacja 400÷1000) i past diamentowych (3,0÷0,5 μ m).

Aby wyznaczyć twardość Knoopą H , wykonywano 5÷15 wgłębień w zakresie obciążeń 2÷20 N. W ten sposób unikano spękań pojawiających się w materiałach ceramicznych podczas badania twardości Vickersa, a mogących wpływać na wartość twardości. Twardość zwykle rośnie przy małych obciążeniach (2÷10 N) [6], jednak tego zjawiska nie obserwowano w przypadku badanych materiałów. Dlatego twardość Knoopą wyznaczano jako wartość średnią w całym zakresie stosowanych obciążeń. Wyniki zamieszczono w tabeli 1.

Odporność na kruche pękanie wyznaczano dwoma metodami. Pierwsza z nich polega na bezpośrednim pomiarze długości spękań (BPDS), pojawiających się wokół wgłębień Vickersa. Geometria tych spękań, a zatem i sposób obliczenia wartości K_{IC} , zależy głównie od rodzaju materiału i wielkości obciążeń. Tu obciążenie (294 N) dobrano tak, aby wystąpiły spękania Palmqvista w czystej formie. W takim przypadku stosunek długości spękań do połowy przekątnej wgłębienia Vickersa nie powinien przekraczać wartości 1,5 ($l/a < 1,5$) [6]. Wgłębienia Knoopą, jak i Vickersa wykonywano (czas 15 sekund), stosując twardościomierz Zwick 3212000. Długości wgłębień Knoopą, przekątne wgłębień Vickersa (2a) oraz długości spękań l mierzono za pomocą mikroskopu do światła odbitego, przy powiększeniu 500÷1000. Wartości K_{IC} obliczano według wzoru Nihaary dla spękań Palmqvista [7]

$$(K_{IC} \phi H a^{0,5}) (H/E \phi)^{0,4} = 0,035 (l/a)^{-0,5} \quad (4)$$

gdzie ϕ - stała o wartości ~ 3 .

Zwykle przyjmuje się, że odporność na kruche pękanie jednofazowych gęstych materiałów ceramicznych, wyznaczona wyżej opisaną metodą, może być niższa od wartości uzyskiwanych w testach zginania (ZG), a w szczególności podczas trójpunktowego zginania belek z karbem. Nie można mieć jednak co do tego pewności w przypadku badań kompozytów. Dlatego przeprowadzono równoległe badania tą drugą metodą. Badano 5÷7 próbek o polerowanej powierzchni z karbem o głębokości $a = 0,5 h$ i $l/h = 4$, gdzie h jest wysokością próbki, a l jest odległością pomiędzy podpórkami maszyny wytrzymałościowej. Przesuw belki maszyny podczas zginania odbywał się z prędkością 0,1 mm/min.

Odporność na kruche pękanie wyznaczano z pomiaru maksymalnej siły P łamiącej próbkę:

$$K_{IC} = 3YPl a^{0,5}/2bh^2 \quad (5)$$

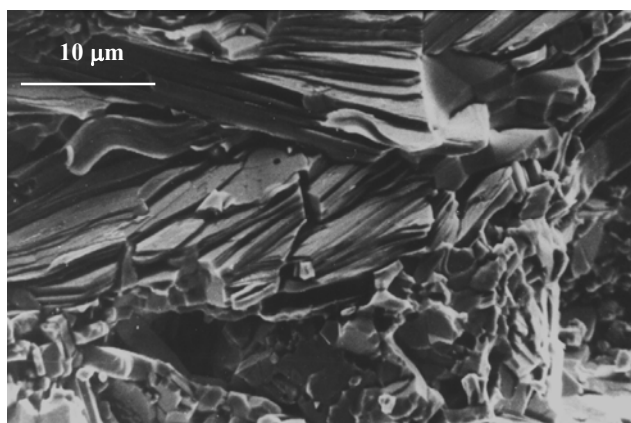
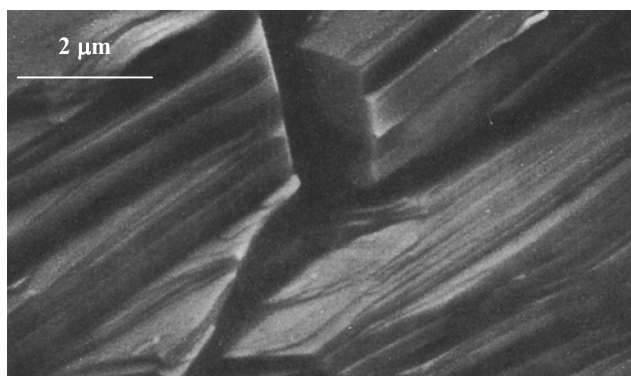
$$Y = A_0 + A_1(a/h) + A_2(a/h)^2 + A_3(a/h)^3 + A_4(a/h)^4 \quad (6)$$

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
$l/h = 4$	1,93	-3,07	14,53	-25,11	25,80

Wartości K_{IC} uzyskane obydwoma metodami (BPDS i ZG) zamieszczono w tabeli 1. Wartości średnie nie różnią się istotnie na poziomie istotności $1 - \alpha = 0,95$, niemniej są one nieco wyższe dla metody polegającej na pomiarze długości spękań. Może to być związane z bardziej skomplikowanym rozwojem spękań w kompozycie w porównaniu z materiałami jednofazowymi.

Przy użyciu tak wyznaczonych wartości twardości Knoopa H i odporności na kruche pękanie K_{IC} (tab. 1) obliczono wskaźnik kruchości H/K , a także obliczono energię pękania γ , używając wzoru

$$\gamma = K_{IC}^2 / 2E \quad (7)$$



Rys. 1. Przełom próbki $\text{TiC-Ti}_3\text{SiC}_2$ (HP)

Fig. 1. Fracture surface of $\text{TiC-Ti}_3\text{SiC}_2$ (HP)

Jak widać, odporność na kruche pękanie jest wyższa dla materiału HP. Przy podobnej twardości jak dla materiału S powoduje to obniżenie kruchości. Potwierdza to stosunkowo wysoka energia pękania, szczególnie dla materiału spiekanego pod ciśnieniem HP. Może to być spowodowane jego złożonym pękaniem. Wokół wgłębień pojawiają się spękania boczne oraz rozgałęzienia, rozchodzące się w strefie i poza strefą odkształceń plastycznych. Spękania przechodzą przez ziarna oraz wzdłuż granic ziarnowych. Obserwuje się też tworzenie stopni i mikrospełkań (rys. 1). Jest to zapewne związane

z warstwową, heksagonalną budową ziaren Ti_3SiC_2 [1]. Badania wytrzymałości na zginanie σ_{zg} wykonano na belkach o wymiarach podobnych do tych użytych w badaniach K_{IC} . Wyniki znajdują się w tabeli 1.

UDARNOŚĆ I WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE

Badania udarności (U) wykonano dla określenia odporności na zniszczenie przy zginaniu w warunkach obciążeń dynamicznych. Badania za pomocą młota Charpy'ego wykonano dla co najmniej 10 próbek o wymiarach $10 \times 6 \times 50$ mm. Wyniki zamieszczono w tabeli 1.

Pomiary wytrzymałości na ściskanie σ_{sc} przeprowadzono na sześciennych próbkach o długości boku 6 mm. Próbki były szlifowane pastą diamentową ($40 \mu\text{m}$) na tarczy metalowej, aby uniknąć wpływu defektów powierzchni na wartość wytrzymałości. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej (Tiratest 2300, prędkość odkształceń $0,1$ mm/min), umieszczając próbki pomiędzy płytami stalowymi z typowym smarowaniem olejowym. Pomiary w temperaturze podwyższonej do 600°C (Instron, prędkość odkształceń $0,2$ mm/min) wykonywano, używając przekładek z gęstego węgla krzemu. Podczas wzrostu obciążenia próbek można słyszeć charakterystyczne trzaski, związane z odłupywaniem części próbek wzdłuż krawędzi. Takie zachowanie powoduje załamania na krzywych obciążenie-odkształcenie, co jednak nie może być przypisane odkształceniom plastycznym próbek. Wyniki zamieszczono w tabeli 1.

WNIOSKI

1. Niezależnie od sposobu przygotowania próbek obydwie badane materiały (S, HP) mają izotropowe właściwości. Ich właściwości sprężyste są podobne, choć materiały różnią się składem fazowym.
2. Odporność na kruche pękanie, wyznaczona przez bezpośredni pomiar długości spękań lub przez zginanie belek z karbem, jest wyższa dla materiału spiekanego pod ciśnieniem (HP). To powoduje, że wskaźnik kruchości (H/K) jest dla tego materiału niższy i nie odbiega od typowych wartości dla kompozytów ceramicznych. Podwyższona wartość K_{IC} jest związana ze złożonym mechanizmem pękania polikryształu zawierającego heksagonalne ziarna Ti_3SiC_2 .

Pracę wykonano w oparciu o grant KBN 7T00A 005 12 oraz o fundusz badań własnych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej, numer umowy 10 160 314.

LITERATURA

- [1] Lis J. i in., New ceramics based on Ti_3SiC_2 , *Ceramics Intern.* 1993, 19, 219-222.
- [2] Lis J. i in., Ti_3SiC_2 - based materials prepared by HIP-SHS techniques, *Mater. Lett.* 1995, 22, 163-168.
- [3] Lis J. i in., Reaction sintering phenomena of self-propagating high-temperature synthesis-derived ceramics powders in the Ti-Si-C system, *Solid State Ionics* 1997, 101-103, 59-64.
- [4] Piekarczyk J., Optymalne wymiary próbek do badań ultradźwiękowych, *Inż. Mater.* 1992, 13, 72-73.
- [5] Piekarczyk J. i in., On determining the elastic constants of porous zinc ferrite materials, *cfi/Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 1982, 59, 227-232.
- [6] Białoskórski J., Piekarczyk J., Właściwości sprężyste, twardość i energia pękania materiałów ceramicznych, *Prace Kom. Nauk. Ceram., PAN O/Kraków, Ceramika* 1997, 54, 287-292.
- [7] Nihaara K. i in., Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *J. Mater. Sci. Lett.* 1982, 1, 13-16.

Recenzent
Katarzyna Pietrzak