

Размерный и зависящий от времени эффекты в нанотвердости керамик на основе ZrO_2

© Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, Б.Я. Фарбер*

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392622 Тамбов, Россия

*Zircoa Corp., Cleveland, OH, USA

E-mail: golovin@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2001 г.)

В окончательной редакции 16 апреля 2001 г.)

Усовершенствованная техника и методика динамического индентирования треугольным симметричным импульсом силы регулируемой амплитуды и длительности применены для исследования зависящих от времени упругопластических свойств керамик на основе ZrO_2 в диапазоне времен контакта 20 мс–4 с. Показано, что на величину динамической твердости существенное влияние оказывает продолжительность цикла нагружение–разгрузка: при этом изменении от 20 мс до 4 с динамическая твердость меняется на 20% при $P_{\max} = 25$ мН. Изменение коэффициента чувствительности твердости к скорости деформации m при переходе от начальной стадии внедрения индентора к последующим от $m_1 = 0.075$ до $m_2 = 0.024$ может свидетельствовать о различии механизмов массопереноса материала из-под индентора на этих стадиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16573) и Министерства образования Российской Федерации (грант № E00-34-123).

Вплоть до середины 70-х годов керамики на основе ZrO_2 не вызывали особого интереса в качестве конструкционного или технологического материала, и единственным их свойством, нашедшим практическое применение, была тугоплавкость. Только открытие возможности контроля за переходом тетрагональной структуры ZrO_2 в моноклинную с помощью стабилизирующих примесей (Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO) существенно расширило перспективы его практического применения. Керамики на основе двуокиси циркония уникальны тем, что они обладают очень высокой вязкостью разрушения K_{IC} , соизмеримой с вязкостью стали. Сочетание высокой вязкости разрушения и твердости H с химической инертностью и низким коэффициентом трения позволяет использовать данные керамики как перспективный износостойчивый материал, хотя причины их высокой износостойчивости до настоящего времени однозначно не установлены. Зачастую считают, что для этого достаточно обеспечить высокие значения K_{IC} [1]. Однако материал с высокой вязкостью разрушения, но недостаточно высокой твердостью (как, впрочем, и при обратном соотношении) может оказаться склонным к очень быстрому износу [2], так что необходима некоторая оптимальная комбинация значений K_{IC} и H . При этом, очевидно, речь должна идти не о статической, а о динамической твердости. Условия эксплуатации материалов во фрикционных парах, шаровых мельницах и т.п. могут быть с достаточной степенью приближения смоделированы посредством быстрой локальной деформации под индентором при скоростях относительной деформации $\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$ порядка 10^3 – 10^5 с⁻¹, т.е. при высокоскоростном динамическом микро- и наноиндентировании. При малых значениях глубины внедрения индентора h столь высокие значения $\dot{\epsilon}$ могут быть легко достигнуты при весьма уме-

ренных линейных скоростях погружения. Например, при $h \approx 0.1$ – 1 мкм для этого необходимы $\frac{dh}{dt} \approx 0.1$ – 1 см/с.

Метод непрерывного вдавливания индентора на глубину h порядка десятков–сотен нанометров в последние два десятилетия широко используется, в том числе и для исследования керамических материалов [3–6]. Этот метод пригоден для изучения как статических, так и зависящих от времени свойств материалов, но внимание исследователей концентрируется главным образом на медленной стадии внедрения индентора — ползучести при $\dot{\epsilon} \sim 10^{-2}$ – 10^{-5} с⁻¹ [7–11]. При временах контакта индентора с образцом порядка 10^{-3} – 10^{-2} с, приближающих условия испытания к реальным условиям контактирования при абразивном износе, все исследователи отмечают большой разброс экспериментальных данных [12–16]. В результате область миллисекундных времен контакта остается практически неисследованной. Ранее мы сообщали о возможности изучения зависящих от времени свойств материалов методом динамического индентирования в микро- и нанобъемах в условиях нагружения прямоугольным импульсом силы [17–23]. В настоящей работе усовершенствованная техника и методика динамического индентирования треугольным импульсом силы регулируемой амплитуды и длительности применены для исследования зависящих от времени упругопластических свойств тетрагональных циркониевых поликристаллических (tetragonal zirconia polycrystals — TZP) керамик на основе ZrO_2 с различной термической предысторией и размером зерна (см. таблицу) в диапазоне времен контакта 20 мс–4 с.

Экспериментальная установка, прототип которой ранее был подробно описан в [20–23], была модернизирована с целью увеличения пространственного и временного разрешения. В новой системе электродинами-

Характеристики различных образцов керамики ZrO_2

Номер образца	Статическая твердость (по Виккерсу) H_V, GPa	Вязкость разрушения $K_{IC}, \text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$	Относительная потеря массы при испытании на износ $I, \%$	Размер зерна $d, \mu\text{m}$
1	11.2	7	0.4	0.3
2	10.5	7.5	0.11	0.5–0.7
3	10.6	8.5	0.6	0.5–0.7
4	9.5	>10	11	3

ческого привода использовано взаимодействие тока, протекающего по катушке, размещенной на конце штока, с полем постоянного магнита, закрепленного на массивной станине установки. Параметры нагружения (амплитуда, форма, временные характеристики, число циклов нагружения и т.д.) задавались с помощью персонального компьютера программным способом и позволяли перекрыть диапазон от 10^{-2} до 50 с по длительности нагружения при максимальной нагрузке на индентор 250 мН. Сигналы с нагружающего устройства, датчиков силы и перемещения, а также других вспомогательных измерительных устройств (всего восемь информационных каналов) преобразовывались из аналоговой формы в цифровую с помощью 10-разрядного АЦП и через устройство сопряжения подавались на персональный компьютер, с помощью которого осуществлялись управление экспериментом и обработка его результатов. Быстродействие АЦП позволяло установить в одноканальном варианте записи данных разрешение по времени $50 \mu\text{s}$, с добавлением каждого следующего канала записи информации время дискретизации автоматически увеличивалось на $50 \mu\text{s}$. Для наиболее часто используемого в работе четырехканального варианта включения АЦП разрешение по времени в пределах одного канала составляло 0.2 мс. Емкостный датчик перемещений обеспечивал возможность работы на трех пределах измерений: 10, 1 и 0.1 μm с разрешающей способностью 10, 1 и 0.1 нм соответственно, а пьезоэлектрический датчик силы обеспечивал разрешающую способность в $10 \mu\text{N}$. Экспериментально определенная податливость системы подвеса индентора составляла 10^{-1} m/N , тогда как податливость установки в целом, которая учитывалась при коррекции глубины внедрения индентора, составляла $1.567 \cdot 10^{-7} \text{ m/N}$.

Все образцы имели форму шаров диаметром $\sim 1.5 \text{ mm}$. Испытание на износ проводилось в лабораторной шаровой мельнице в течение часа в очень тяжелых условиях при угловой скорости вращения пропеллера внутри мельницы 360 s^{-1} . Для охлаждения через мельницу непрерывно прокачивался поток воды под большим давлением. Сравнительные величины потери массы $I = \Delta m/m$ разных образцов при таких испытаниях приведены в таблице. Для измерений в наноиндентометре шарики запечатывались в полимерную матрицу, затем они сошлифовывались до половины диаметра и полировались алмазной пастой.

Известно, что керамики на основе ZrO_2 практически не подвержены приповерхностному упрочнению или разупрочнению при аккуратной шлифовке и полировке. Все измерения проводились при температуре $T = 293 \text{ K}$. В качестве индентора использовалась алмазная пирамида Берковича. Результаты усреднялись по десяти измерениям для каждого времени нагружения и величины нагрузки. Измерения производились в диапазоне скоростей нагружения от 62.5 до $12.5 \cdot 10^3 \text{ mN/s}$.

При измерении твердости H к индентору прикладывался симметричный треугольный импульс силы при пяти фиксированных значениях максимальной нагрузки P_{max} : 25, 50, 75, 100 и 125 мН (см. вставку на рис. 1). В свою очередь при каждом фиксированном значении P_{max} варьировалась длительность цикла нагружение–разгрузка τ от 20 мс до 4 с. Текущие значения нагрузки P , глубины внедрения индентора h и времени t записывались непрерывно в процессе индентирования (рис. 1). Величина H затем рассчитывалась двумя способами: 1) как отношение приложенной в данный момент времени нагрузки P к площади проекции отпечатка в тот же момент времени; 2) как отношение максимальной нагрузки на индентор P_{max} к максимальной площади проекции отпечатка, вычисляемой из максимального значения h . Для образца № 3 результаты таких определений приведены на рис. 2. Оба метода получения H дают близкие результаты и свидетельствуют о наличии масштабного размерного эффекта [24–27]. При объяснении размерного эффекта обычно ссылаются на неправомерность расчета площади проекции отпечатка в предположении его идеального геометрического подобия форме и размерам внедряемого индентора [28,29] без учета его конечной остроты, особенностей заточки, а также образования навалов или провалов материала по периметру отпечатка. Величина поправок с учетом этих факторов по оценке авторов [28] не превосходит 20% при $h \geq 200\text{--}300 \text{ nm}$, тогда как наблюдаемый на рис. 2 эффект составляет для динамической твердости около 300%. Причем такая величина эффекта сохраняется при

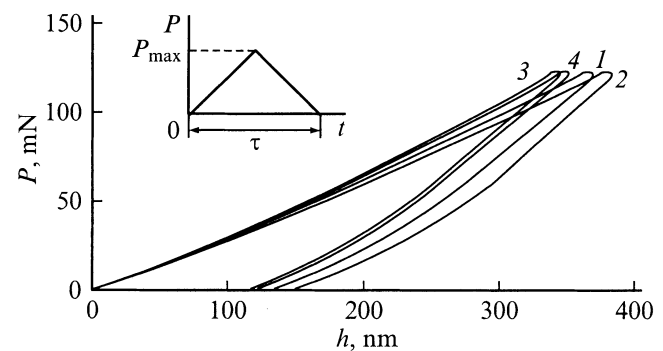


Рис. 1. Типичные кривые зависимости нагрузки P от глубины внедрения индентора h для всех образцов ZrO_2 в цикле нагружение–разгрузка при скорости нагружения $6.25 \cdot 10^3 \text{ mN/s}$ ($P_{\text{max}} = 125 \text{ mN}$, $\tau = 20 \text{ ms}$). Цифры около кривых соответствуют номеру образца в таблице.

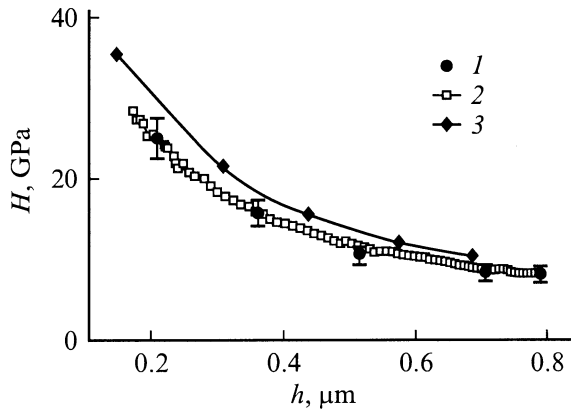


Рис. 2. Динамическая твердость в зависимости от глубины внедрения индентора в ZrO_2 (образец № 3). 1, 3 — твердость, определяемая по P_{max} при $\tau = 2$ s и 20 ms соответственно, 2 — текущие значения динамической твердости при $\tau = 2$ s.

всех скоростях нагружения, в том числе и таких, когда твердость достигает своего квазистатического значения.

Характерным для аномально высоких значений твердости при всех скоростях нагружения является то, что они наблюдаются в пределах времени 2–50 ms после начала внедрения индентора. При скачкообразном нагружении за это время успевает сформироваться от 50 до 90% всего объема отпечатка [30] и, возможно, смениться механизм массопереноса материала из-под индентора. Именно этот диапазон времен остается за пределами возможностей регистрации фирменными нанотестерами, в которых скорость внедрения мала (~ 1 nm/s), а временное разрешение невелико (~ 0.1 s). Процессы же, происходящие в материале под индентором на первой стадии его внедрения, сложны и малоизучены, и с большой долей уверенности можно считать процесс индентирования неавтомодельным именно на этой его стадии. С этой точки зрения описание кривой нагружения $P-h$ простым выражением классического закона Мейера $P = Ch^n$ [31], где $C = \text{const}$, а показатель степени n обычно принимается постоянным и близким к двум, едва ли соответствует истинному положению вещей при индентировании. Экспериментально наблюдаемое значение n для керамик лежит в диапазоне 1.5–2.0 [24]. Для TZP в [32] получено значение $n = 1.912$, но на начальной стадии внедрения индентора (до времен порядка 50 ms) величина n может отличаться и от этого среднего значения [33,34], т.е. изменяться в процессе измерения. В наших измерениях n скачкообразно меняла наклон на глубине от 50 до 200 nm (в зависимости от скорости нагружения) от меньших значений к большим в процессе возрастания h , что, по-видимому, может быть обусловлено сменой доминирующего механизма деформирования.

Из рис. 2 также следует, что на величину динамической твердости в ZrO_2 (образец № 3) существенное влияние оказывает продолжительность цикла нагружения–

разгрузки. Зависимость твердости от скорости в различных материалах исследовалась с начала 80-х годов [12–16], когда было установлено, что в первом приближении H линейно уменьшается с увеличением времени активного контактного взаимодействия индентора с исследуемым материалом. Однако в область времен контакта меньше 100 ms эта зависимость фактически экстраполировалась из диапазона значительно больших времен [12], или результаты носили оценочный характер из-за большого разброса экспериментальных данных [15]. На рис. 3 показана временная зависимость твердости, определенной вторым способом при $P_{max} = 125$ mN, для трех образцов керамики ZrO_2 . В полулогарифмических координатах экспериментальные данные аппроксимируются для всех образцов линейной зависимостью в пределах 10% погрешности. Количественно зависящие от времени свойства твердости принято оценивать величиной коэффициента m , характеризующего чувствительность твердости к скорости деформации $m = d(\ln H)/d(\ln \dot{\epsilon})$, т.е. фактически из наклона графика $H = f(\dot{\epsilon})$ в двойных логарифмических координатах [13,34]. На рис. 4 приведена зависимость динамической твердости от скорости деформации для всех исследованных образцов при двух глубинах внедрения индентора: верхняя группа кривых соответствует $h_1 = 200$ nm, а нижняя — $h_2 = 650$ nm.

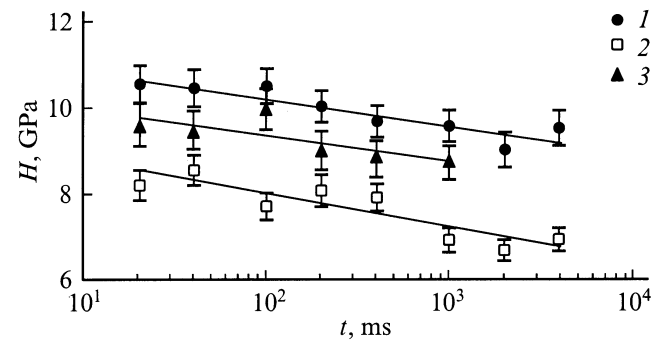


Рис. 3. Временная зависимость твердости, определяемой при $P_{max} = 125$ mN, для образцов № 1–3 керамики ZrO_2 .

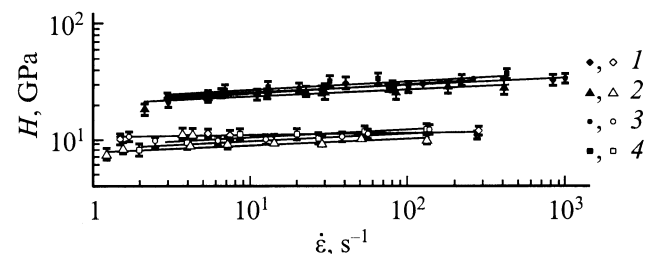


Рис. 4. Динамическая твердость в зависимости от скорости деформации (в двойных логарифмических координатах) для керамик ZrO_2 на начальной (для верхней группы кривых $h_1 = 200$ nm) и заключительной (для нижней группы кривых $h_2 = 650$ nm) стадиях активного нагружения. Цифры (1–4) — номера образцов. Темные значки соответствуют h_1 , светлые — h_2 .

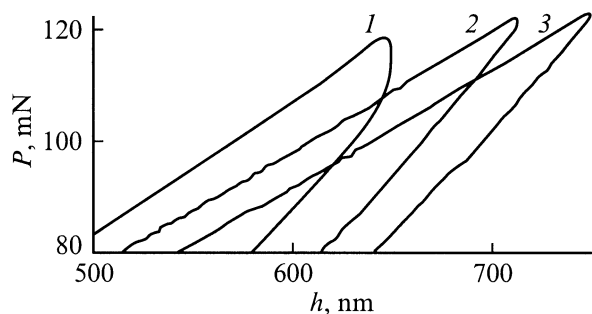


Рис. 5. Изменение формы и остроты вершины P - h -диаграммы (образец № 2) при разных длительностях приложения нагрузки (1 — 20 ms, 2 — 200 ms, 3 — 2 s) и одинаковой амплитуде нагрузки $P_{\max} = 125$ mN.

Наклон этих кривых весьма близок в пределах каждой группы, при этом для верхней группы кривых $m_1 = 0.075 \pm 0.03$, а для нижней $m_2 = 0.024 \pm 0.03$. Такое существенное различие коэффициентов m для разных h (причем $\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{h_1}{h_2}$) также может быть следствием смены доминирующих механизмов пластической деформации материала при переходе от начальной стадии внедрения индентора к последующим.

Графики зависимости $H = f(\dot{\epsilon})$ в двойных логарифмических координатах не проходят через начало координат, а отсекают от оси ординат отрезки $H'_0 = 20.2 \pm 0.25$ GPa и $H''_0 = 8.0 \pm 0.3$ GPa соответственно, что позволяет разделить зависящую и не зависящую от времени компоненты твердости. Экстраполяция этих зависимостей в область значений $\dot{\epsilon} \sim 10^6$ s $^{-1}$, характерных для условий эксплуатации в шаровых мельницах, дает рост H по сравнению со статическим значением примерно на 60% при $h = 200$ nm и почти на 20% при $h = 650$ nm. Кроме того, зависимость твердости от скорости может быть определена и непосредственно из вида P - h -диаграммы. Для этого достаточно сравнить остроту вершины P - h -диаграммы вблизи P_{\max} при разных скоростях нагружения (рис. 5) и одинаковых предельных нагрузках. Чем меньше длительность цикла нагружение-разгрузка, тем больше эквивалентный радиус закругления вершины P - h -диаграммы и тем меньше положение h_{\max} соответствует максимальной нагрузке на индентор.

Таким образом, настоящее исследование керамик ZrO_2 позволило выделить две компоненты твердости: зависящую и не зависящую от времени. Определен коэффициент чувствительности твердости к скорости деформации в диапазоне $\dot{\epsilon} = 1-10^3$ s $^{-1}$. Также показано, что на начальной стадии внедрения индентора (длительностью 5–50 ms) сложнопластическое состояние материала под индентором невозможно описать в рамках простейших моделей, оперирующих строго квадратичной зависимостью между нагрузкой и глубиной внедрения индентора.

Список литературы

- [1] R.H. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3, 461 (2000).
- [2] P. Kallas. *Wear* **198**, 1, 77 (1996).
- [3] T.F. Page, W.C. Oliver, C.J. McHargue. *J. Mater. Res.* **7**, 2, 450 (1992).
- [4] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger. *Thin Solid Films* **290–291**, 216 (1996).
- [5] M. Sakai. *Acta Metal. Mater.* **41**, 6, 1751 (1993).
- [6] С.И. Бульчев, В.П. Алехин. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. *Машиностроение*, М. (1990). 224 с.
- [7] B.N. Lucas, W.C. Oliver. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **239**, 337 (1992).
- [8] B.N. Lucas, W.C. Oliver, G.M. Pharr, J.L. Loubet. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **436**, 233 (1997).
- [9] B.N. Lucas, W.C. Oliver, J.E. Swindeman. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **522**, 3 (1998).
- [10] A.L. Yurkov. *J. Mater. Sci. Lett.* **12**, 10, 767 (1993).
- [11] V. Raman, R. Berriche. *J. Mater. Res.* **7**, 3, 627 (1992).
- [12] C.J. Fairbanks, R.S. Polvani, S.M. Wiedhorn, B.J. Hockey, B.R. Lawn. *J. Mater. Sci. Lett.* **1**, 4, 391 (1982).
- [13] B.N. Lucas, W.C. Oliver. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **356**, 645 (1995).
- [14] D.S. Stone, K.B. Yoder. *J. Mater. Res.* **9**, 10, 2524 (1994).
- [15] P. Grau, G. Berg, H. Meinhard, S. Mosch. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 6, 1557 (1998).
- [16] B.N. Lucas, W.C. Oliver. *Metall. Mater. Trans.* **A30**, 601 (1999).
- [17] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 10, 722 (1994).
- [18] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *ФТТ* **38**, 6, 1812 (1996).
- [19] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *Кристаллография* **40**, 5, 884 (1995).
- [20] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *Материаловедение* **1**, 14 (2001); **2**, 10 (2001).
- [21] И.Ю. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. *Письма в ЖТФ* **23**, 16, 15 (1997).
- [22] И.Ю. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. *ЖТФ* **70**, 5, 82 (2000).
- [23] И.Ю. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. *Изв. вузов. Материалы электрон. техники* **2**, 29 (2000).
- [24] J. Gong, J. Wu, Z. Guan. *Mater. Lett.* **38**, 2, 197 (1999).
- [25] A. Iost, R. Bigot. *J. Mater. Sci.* **31**, 3573 (1996).
- [26] H. Li, R.C. Bradt. *J. Mater. Sci.* **28**, 4, 917 (1993).
- [27] G. Farges, D. Degout. *Thin Solid Films* **181**, 12, 365 (1989).
- [28] K.W. McElhane, J.J. Vlassak, W.D. Nix. *J. Mater. Res.* **13**, 5, 1300 (1998).
- [29] C.-J. Lu, D.B. Bogy. *Int. J. Solids Struct.* **32**, 12, 1759 (1995).
- [30] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *ФТТ* **42**, 10, 1818 (2000).
- [31] A.E. Giannakopoulos, S. Suresh. *Scripta Mater.* **40**, 10, 1191 (1999).
- [32] J. Gong, J. Wu, Z. Guan. *J. Europ. Ceram. Soc.* **19**, 2625 (1999).
- [33] G.M. Pharr, W.C. Oliver. *J. Mater. Res.* **4**, 1, 94 (1989).
- [34] M.J. Mayo, R.W. Siegel, A. Narayanasamy, W.D. Nix. *J. Mater. Res.* **5**, 5, 1073 (1990).