

Utjecaj opterećenja na izmjerenu tvrdoću silicijeve karbidne keramike

KUI – 21/2010
Prispjelo 17. studenog 2009.
Prihvaćeno 3. veljače 2010.

L. Čurković,* V. Rede i K. Grilec

Fakultet Strojарstva i brodogradnje,
Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb

U radu je određena ovisnost izmjerene tvrdoće silicijeve karbidne keramike o primijenjenom opterećenju. Pri određivanju tvrdoće metodom po Vickersu primijenjena su sljedeća opterećenja: 4,91; 9,81; 29,43; 49,05 i 98,1 N. Rezultati pokazuju da izmjerene vrijednosti tvrdoće osjetno ovise o opterećenju. U svrhu kvantitativnog određivanja utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću primijenjena su tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka. Regresijska analiza (izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije) potvrdila je da se sva tri modela mogu primijeniti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicijeve karbidne keramike.

Dobiveni rezultati pokazuju da se izmjerena tvrdoća mijenja s promjenom opterećenja; promjene su veće što je primijenjeno opterećenje manje.

Ključne riječi: *Silicijeva karbidna keramika, tvrdoća, utjecaj opterećenja na izmjerenu tvrdoću*

Uvod

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe: silikatna, oksidna i neoksidna keramika. Silicijev karbid (SiC) pripada skupini neoksidne keramike i njezin je najvažniji predstavnik s obzirom na iznimno široku primjenu. Vrijedna svojstva silicijeve karbidne keramike su: visoka do vrlo visoka čvrstoća, korozivna postojanost na iznimno visokim temperaturama, izvanredna mehanička svojstva pri visokim temperaturama, otpornost na oksidaciju i do vrlo visokih temperatura primjene, vrlo dobra otpornost na promjene temperature, mala toplinska rastezljivost, vrlo velika toplinska vodljivost, velika otpornost na trošenje, vrlo visoka tvrdoća i poluvodička svojstva. Prema navedenim svojstvima, silicijeva karbidna keramika upotrebljava se u sljedećim područjima: strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje, za gradnju pumpi, armatura i strojeva za papir, u gradnji motora i turbina, za visokotemperaturnu primjenu poput dijelova u tehnici izgaranja, gradnje peći i dr.^{1–3}

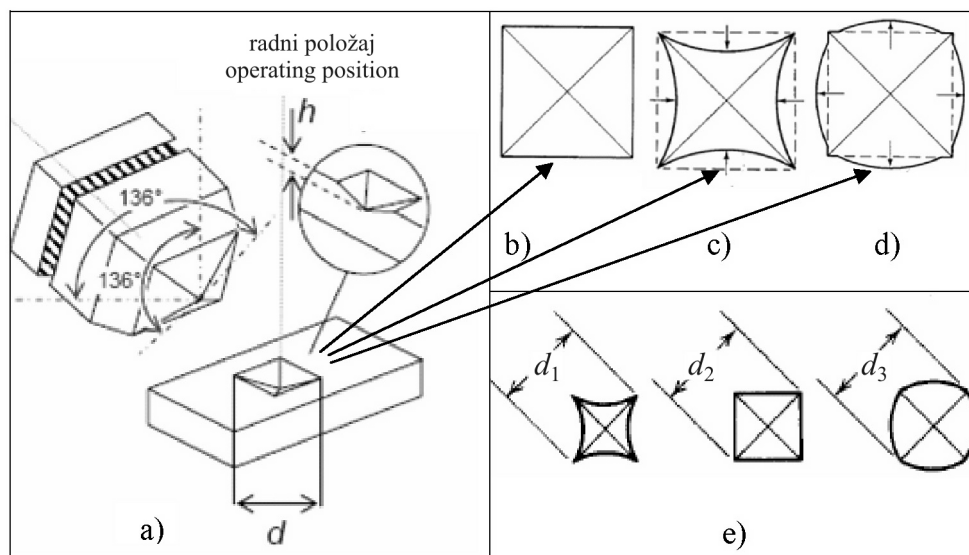
Jedno od najčešćih određivanih svojstava tehničke keramike je tvrdoća. Za određivanje tvrdoće keramičkih materijala primjenjuje se metoda po Vickersu ili po Knoopu. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu temelji se na mjerenju dimenzije otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantne piramide (penetratora) određenim opterećenjem na ispoliranu površinu uzorka. Penetrator je istostrana četverostrana piramida s kutom između stranica od 136°. Utiskivanjem dijamantne piramide u materijalu ostaje otisak oblika piramide (slika 1). Otisak koji ostavi Vickersova piramida nije uvijek savršenog oblika (slika 1b), nego dolazi do iskrivljenja zbog elastičnog utjecaja. Na slici 1c prikazan

je oblik otiska nakon rasterećenja, koji se deformirao zbog elastičnog povrata materijala oko ravnih površina piramide (dolazi do smanjivanja – skupljanja površine otiska), a na slici 1d vidi se deformacija otiska zbog proširenja površina – povećanje površine otiska oko ravnih površina piramide. Utjecaj elastične deformacije na opsežnost otiska prikazuje slika 1e, na kojoj su shematski prikazana tri otiska jednakih dijagonala, ali različitih površina ($d_1 = d_2 = d_3; A_1 < A_2 < A_3$).

Istraživanja brojnih autora potvrđuju da tvrdoća obično ovisi o opterećenju. Pri malim opterećenjima izmjerena tvrdoća se smanjuje^{5–12} ili povećava¹³ porastom opterećenja. Kod nekih materijala izmjerena tvrdoća (“prividna”) smanjuje se porastom opterećenja (normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću), dok se kod nekih materijala izmjerena tvrdoća povećava s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću).^{5,11} Utjecaj opterećenja na izmjerenu tvrdoću je shematski prikazan na slici 2. Pri vrlo malim opterećenjima “prividna” tvrdoća je funkcija primijenjenog opterećenja, dok pri visokim opterećenjima (područje bez utjecaja opterećenja na tvrdoću) tvrdoća ima konstantnu vrijednost. Prema literaturnim podacima izmjerena tvrdoća koja ne ovisi o opterećenju odnosi se na “stvarnu” tvrdoću. Utjecaj opterećenja na izmjerenu tvrdoću zamijećen je kod metalnih materijala, anorganskog stakla i keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala.

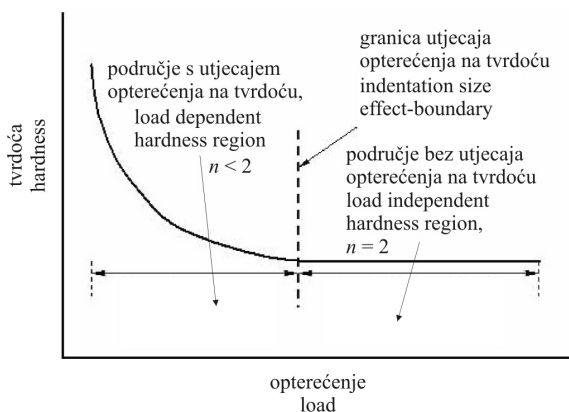
Postoji nekoliko objašnjenja o podrijetlu utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću. Najuobičajenija tumačenja odnose se na pogreške koje proizlaze iz omjera elastične i plastične deformacije tijekom formiranja otiska, kočenja gibanja dislokacija, granice zrna, kao i elastičnih pomaka nakon rasterećenja, otvrdnjavanje tijekom utiskivanja, optičku rezoluciju leća objektiva koje se upotrebljavaju, pojavu zaostalih napetosti na površini uzorka nastalih zbog brušenja i poliranja površine uzorka prije mjerenja tvrdoće, itd.^{5,7,8}

* Autor za korespondenciju: Dr. sc. Lidija Čurković
E-mail: lcurkov@fsb.hr



Slika 1 – (a) Shematski prikaz Vickersovog penetratora i mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja: (b) savršeni otisak, (c) oblik otiska nakon rasterećenja, koji se deformirao zbog elastičnog povrata materijala oko ravnih površina piramide, (d) deformacija otiska zbog proširenja površina – povećanje površine otiska oko ravnih površina piramide, (e) otisci jednakih dijagonala, ali različitih površina ($d_1 = d_2 = d_3$; $A_1 < A_2 < A_3$)⁴

Fig. 1 – (a) Schematic of a Vickers or a diamond pyramid hardness indenter distortion of diamond pyramid indentations due to elastic effects: (b) perfect indentation, (c) pincushion indentation due to the material sinking around flat faces of the pyramid, (d) barrelled indentation due to the ridging material around the faces of the indenter; (e) indentations with equal diameters but different areas ($d_1 = d_2 = d_3$; $A_1 < A_2 < A_3$)⁴



Slika 2 – Shematski prikaz utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću¹³

Fig. 2 – Schematic plot of the indentation size effect (ISE) behavior¹³

U ovom radu ispitana je ovisnost izmjerene tvrdoće silicijeve karbidne keramike o primijenjenom opterećenju, metodom po Vickersu. Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću primijenjena su tri matematička modela: Mayerov zakon, model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka.⁵⁻¹³

Eksperimentalni dio

Sva ispitivanja su provedena na uzorku silicijeve karbidne keramike (SiC) iz poduzeća Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, SAD. Prema deklaraciji tvrtke Applied Ceramics ispitivana silicijeva karbidna keramika ima sljedeća svojstva:

- boja: crna
- gustoća: 3,00 – 3,20 g cm⁻³
- savojna čvrstoća pri sobnoj temperaturi: 375 – 634 MPa
- tlačna čvrstoća: pri sobnoj temperaturi: 7125 – 2500 MPa
- tvrdoća 23,0 – 28,5 GPa
- maksimalna temperatura uporabe: do 1400 °C
- otpornost na toplinske šokove ($\Delta T/^\circ\text{C}$): 300 – 500¹⁴

Tvrdoća SiC-keramike mjerena je metodom po Vickersu. Tvrdoća je mjerena na uređaju Zwick. Na poliranom uzorku određena je tvrdoća metodama HV0,5; HV1, HV3, HV5 i HV10 uz sljedeća opterećenja: 4,91; 9,81; 29,43; 49,05 i 98,1 N. Za navedena opterećenja izmjerene su dijagonale otiska (d_1 i d_2). Za svako opterećenje izmjereno je 30 otisaka, pri sobnoj temperaturi uz vrijeme utiskivanja od 15 s.

Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću primijenjena su tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka.

Rezultati i rasprava

Tvrdoća Vickersovom metodom određuje se iz jednadžbe:

$$HV = \frac{F}{S} \quad (1)$$

gdje je:

F – primijenjena sila, N

S – površina šuplje piramide nastale u materijalu, mm²

Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale (d_1 , d_2) baze piramide otisnute u materijalu (slika 1a), a tvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \alpha \times \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

gdje je:

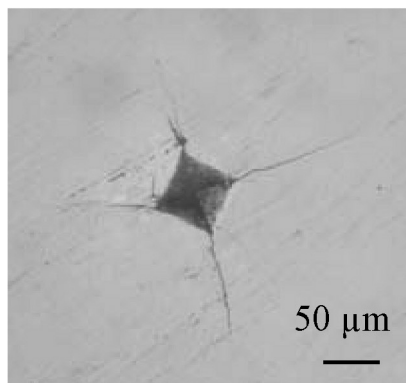
F – primijenjena sila, N

d – srednja vrijednost dijagonala

baze piramide, $\bar{d} = \frac{d_1 + d_2}{2}$, mm

$\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator.

Na slici 3 prikazan je otisak dijamantne piramide u SiC-keramici nakon mjerenja tvrdoće metodom HV5.



Slika 3 – Otisak dijamantne piramide snimljen optičkim mikroskopom nakon mjerenja tvrdoće metodom HV5

Fig. 3 – Optical micrograph of indent induced at 49,1 N (HV5)

Na slici 4 prikazane su izračunate srednje vrijednosti tvrdoće Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za SiC-keramiku. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja te da raspon vrijednosti tvrdoća raste sa smanjenjem opterećenja.

Prema literaturnim podacima najuobičajenije tumačenje utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću izravno je povezano sa strukturnim faktorom materijala. Meyer je predložio empirijsku vezu između primijenjenog opterećenja (F) i dimenzije dijagonale (d) baze piramide otisnute u materijalu Vickersovim indenterom. Meyerov zakon je prikladan za prikazivanje eksperimentalnih podataka mjerenja tvrdoće različitih vrsta keramike. Prema literaturnim podacima vrijednosti Meyerova indeksa, n , kreću se u rasponu od 1,5 do 2,0.⁹

Meyerova jednadžba glasi:

$$F = K d^n \quad (3)$$

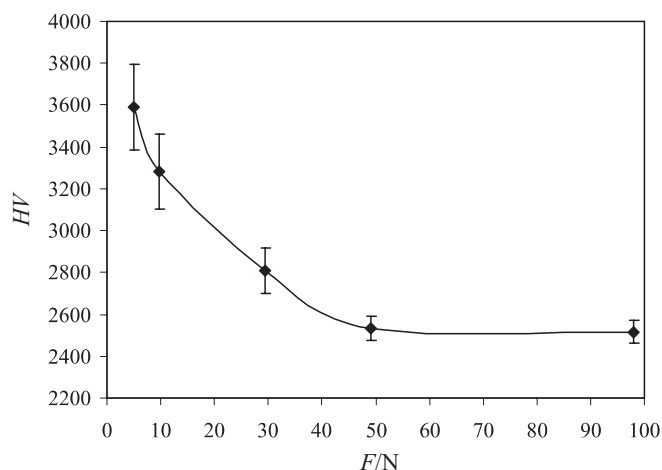
gdje je:

F – primijenjena sila u njutnima, N

K – konstanta za pojedini materijal, N mm⁻ⁿ

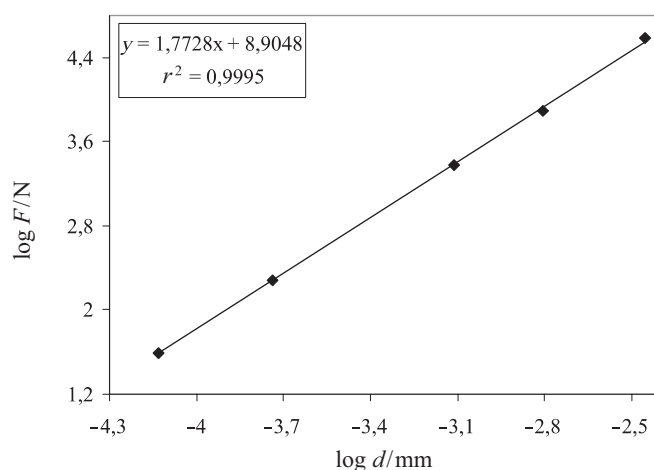
n – Meyerov indeks (ili broj).

Mjera za utjecaj opterećenja na izmjerenu tvrdoću je n . Ovi parametri dobiveni su iz grafičkog prikaza ovisnosti $\log F$ o $\log d$ (slika 5), nagib pravca je vrijednost Meyerovog indeksa (n), a odsječak na osi ordinata predstavlja $\log K$.



Slika 4 – Vrijednosti tvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za keramiku SiC

Fig. 4 – Vickers hardness as a function of the applied load for SiC ceramics



Slika 5 – Vrijednosti Vickersove tvrdoće keramike SiC prema Meyerovom zakonu

Fig. 5 – Vickers hardness data on SiC ceramics according to the Meyer Law

Dobivene vrijednosti parametara K i n iz jed. (3), koje su određene linearnom regresijskom analizom, prikazane su u tablici 1. Dobivena linearna ovisnost $\log F$ o $\log d$ i izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ($r^2 = 0,9995$) ukazuju da je tradicionalni Meyerov model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću silicijeve karbidne keramike. Eksperimentalno dobivena vrijednost Meyerovog indeksa (n) manja je od 2 i iznosi $n = 1,7728$, a to ukazuje na to da primijenjeno opterećenje utječe na izmjerenu tvrdoću.

Tablica 1 – Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu

Table 1 – Regression analysis results of experimental data according to a Meyer Law

Uzorak Sample	n	$\log K$	Koeficijent korelacije (r^2) Correlation coefficient (r^2)
SiC-keramika SiC ceramics	1,7728	8,9048	0,9995

Često se u opisivanju utjecaja opterećenja na tvrdoću primjenjuje i model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka kojeg su razvili *Li i Bradt*:⁸

$$F = a_1 d + a_2 d^2 \quad (4)$$

gdje je:

a_1 – koeficijent vezan uz prividnu tvrdoću (elastičnost), N mm^{-1} ,

a_2 – koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću (plastičnost), N mm^{-2} .

Jednadžba (6) može se transformirati u:

$$\frac{F}{d} = a_1 + a_2 \cdot d \quad (5)$$

Vrijednosti parametra a_1 i a_2 iz jednadžbe (5) dobivene su linearnom regresijskom analizom ovisnosti F/d o d , gdje je vrijednost a_2 nagib pravca, a vrijednost a_1 je odsječak pravca na ordinati (slika 6, tablica 2). Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ($r^2 = 0,9977$) ukazuje na to da je model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću silicijeve karbidne keramike.

Tablica 2 – Rezultati linearne regresijske analize prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka

Table 2 – Regression analysis results of experimental data according to a proportional specimen resistance model

Uzorak Sample	$a_1 / \text{N mm}^{-1}$	$a_2 / \text{N mm}^{-2}$	Koeficijent korelacije (r^2) Correlation coefficient (r^2)
SiC-keramika SiC ceramics	123,19	11766	0,9977

*Li i suradnici*¹⁵ zaključili su da se ovaj model uspješno može uporabiti za različite materijale pri opisivanju utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću.

*Gong i suradnici*⁹ modificirali su model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka uzimajući u obzir utjecaj strojne obrade (brušenje i poliranje) na pojavu zaostalih napetosti na ispitnoj površini. Modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka prikazan je sljedećom relacijom:

$$F = F_0 + a_1 d + a_2 d^2 \quad (6)$$

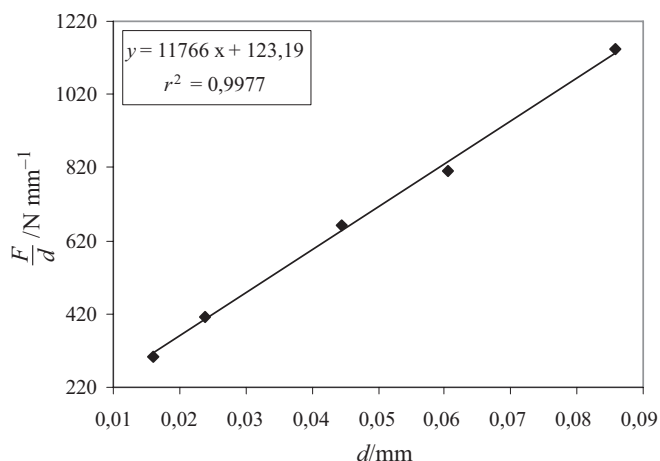
gdje je:

F_0 – konstanta koja se odnosi na zaostale površinske napetosti nastale zbog brušenja i poliranja površine ispitnog uzorka,

a_1 i a_2 su isti kao i u jed. (4).

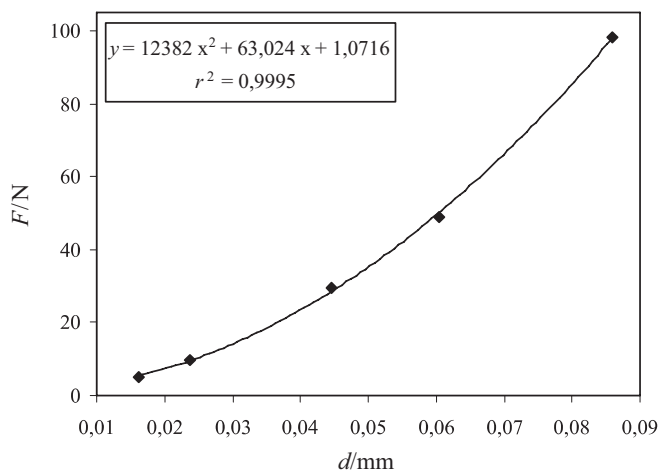
Slika 7 prikazuje grafičku ovisnost F o d za silicijeve karbidnu keramiku. Polinomnom regresijskom analizom prema jednadžbi (6) dobivene su vrijednosti parametara F_0 , a_1 i a_2 , koji su prikazani u tablici 3.

Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ($r^2 = 0,9995$) ukazuje na to da je modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka također prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću silicijeve karbidne keramike.



Slika 6 – Vrijednosti Vickersove tvrdoće keramike SiC prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka

Fig. 6 – Vickers microhardness data on SiC ceramics according to a proportional specimen resistance (PSR) model



Slika 7 – Grafički prikaz ovisnosti F o d za keramiku SiC prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka

Fig. 7 – The applied load versus indentation size according to the modified PSR model for SiC ceramics

Tablica 3 – Parametri F_0 , a_1 i a_2 modela prema jed. (6) za keramiku SiC

Table 3 – Parameters F_0 , a_1 and a_2 of the MPRS model according to eq. (6) for SiC ceramics

Uzorak Sample	F_0 / N	$a_1 / \text{N mm}^{-1}$	$a_2 / \text{N mm}^{-2}$	Koeficijent korelacije (r^2) Correlation coefficient (r^2)
SiC-keramika SiC ceramics	1,0716	63,024	12382	0,9995

Zaključak

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja ($HV_{0,5} = 3592$; $HV_1 = 3280$; $HV_3 = 2808$; $HV_5 = 2534$ i $HV_{10} = 2517$). Promjene izmjerene tvrdoće su veće što je primijenjeno opterećenje manje.

Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću primijenjena su tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka.

Izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije ukazuju na to da se sva tri modela mogu primijeniti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicijeve karbidne keramike, s tim da je nešto bolje slaganje postignuto s Meyerovim zakonom i modificiranim modelom otpornosti razmjernim svojstvima uzorka.

ZAHVALA

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta "Istraživanje strukture i svojstava tehničke keramike i keramičkih prevlaka", provedenog uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

Popis simbola List of symbols

- HV – tvrdoća po Vickersu
– Vickers hardness
- F – primijenjena sila, N
– applied load, N
- S – kontaktna površina između indentora i uzorka, mm^2
– contact area between the indenter and the sample, mm^2
- \bar{d} – srednja vrijednost dijagonala baze piramide, mm
– arithmetic mean of the two diagonal length, mm
- α – koeficijent $\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator
– coefficient $\alpha = 0.1891$ for Vickers indenter
- r^2 – koeficijent korelacije
– correlation coefficient

- K – konstanta za pojedini materijal (Meyerov model), N mm^{-n}
– constant parameter for a given material (Meyer's model), N mm^{-n}
- n – Meyerov indeks (ili broj)
– Meyer's index (or number)
- F_0 – zaostale napetosti u ispitnom materijalu
– residual stresses in the test specimen
- a_1 – koeficijent vezan uz "prividnu" tvrdoću, N mm^{-1}
– coefficient related to the "apparent" hardness, N mm^{-1}
- a_2 – koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću, N mm^{-2}
– coefficient related to the "true" hardness, N mm^{-2}

Literatura References

1. R. E. Chinn, *Ceramography Preparation and Analysis of Ceramics Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH, 2002.
2. T. Filetin, I. Kramer, *Tehnička keramika*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
3. J. B. Wachtman, *Mechanical Properties of Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
4. <http://bama.ua.edu/~mwear/courses/MechBeh/M02a.pdf>.
5. H. Li, A. Ghosh, Y. H. Han, R. C. Bradt, *J. Mater. Res.* **8** (5) (1993) 1028.
6. J. Gong, Z. Guan, *Mater. Lett.* **47** (2001) 140–144.
7. X. J. Ren, R. M. Hooper, C. Griffiths, J. L. Henshall, *J. Mater. Sci. Lett.* **22** (2003) 1105.
8. H. Li, R. C. Bradt, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 917.
9. J. Gong, J. Wu, Z. Guan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 2625.
10. H. Kim, T. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 1437.
11. U. Kolemen, *J. Alloys Compd.* **425** (2006) 429.
12. O. Sahin, O. Uzun, U. Kolemen, N. Ucar, *Mater. Characterization* **58** (2007) 197.
13. S. Sebastian, M. A. Khadar, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 1655.
14. <http://www.aceramic.com>.
15. H. Li, Y. H. Han, R. C. Bradt, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 5641.

SUMMARY**Indentation Size Effect on the Hardness of Silicon Carbide Ceramics**

L. Čurković, V. Rede, and K. Grilec

The Vickers hardness of CVD SiC ceramics is determined as a function of the indentation load. Vickers hardness pyramid-shaped sharp diamond indenter with angle between opposite faces at an angle of 136° was used to apply five indentation loads of 4.91; 9.81; 29.43; 49.05 and 98.1 N. Care was taken to make indentations only on those areas which had no visible pores. The load was applied at ambient room temperature and dwell time of 15 s. At each indentation load level, 30 perfect indentation were made for CVD SiC ceramics.

The results show that the measured hardness depends crucially on the load, which indicates the influence of the indentation size effect (ISE). The load dependence of hardness is analyzed by using the traditional Meyer Law; a proportional specimen resistance (PSR) model and a modified proportional specimen resistance (MPSR) model. The best correlation between measured values and used models is achieved by using the Meyer Law and the modified PSR model. The Meyer index n obtained experimentally is less than 2 (1.7728), which indicates that hardness is dependent on test loads.

*Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture,
University of Zagreb, Ivana Lucica 5, 10 000 Zagreb,
Croatia*

*Received November 17, 2009
Accepted February 3, 2010*