3. A repedésstatisztika módszere és alkalmazása lokális belső feszültségek vizsgálatára

Az előző fejezetben említettük, hogy a beforrasztott zománc karakterisztikus mérete, vastagsága a néhányszor tíz μm tartományba esik. A vizsgálni kívánt zománcot a beforrasztás után az égőtest kerámiájából kipreparálni nem lehet. Ha nagyobb, a mm – cm tartományba eső 'makroszkópikus' olvasztmányt készítünk, akkor tapasztalataink szerint a kialakult textúra nem lesz megegyező a lámpakörülmények között kialakulttal, valamint a beforrasztásban kialakult feszültség sem lesz azonos azzal. Ha tanulmányozni akarjuk mechanikai tulajdonságait, akkor olyan módszert kell találnunk, ami képes az ilyen méretű minták vizsgálatára. A keménységméréskor vizsgált tartomány karakterisztikus mérete néhány tized μm és néhány μm között van. A keménységmérés, illetve a keménységmérővel végzett, a fejezetben ismertetendő repedésstatisztika módszere tehát alkalmasnak mutatkozik a zománcok vizsgálatára. A keménységmérés mellett szól az is, hogy olyan módszert kellett kifejlesztenünk, amely egyszerű, nem igényel drága mérőműszert, így adott esetben alkalmazható ipari környezetben. A módszert először olyan modellmintán akartuk kipróbálni, ahol szándékosan viszünk be feszültséget az anyagba. Ilyen modellmintának az ionimplantálással, illetve ioncserés eljárással feszültségessé tett vékony síküveget választottuk.

3.1. Az ionimplantáció és az ioncserés eljárás hatása az anyagok mechanikai tulajdonságaira

A különféle anyagok külső behatásokkal szembeni ellenálló képességének növelése mindig is az alkalmazott anyagtudomány kiemelt feladatai közé tartozott. Legyen szó különféle szerszámokról, gépalkatrészekről vagy hétköznapi használati tárgyakról, a cél az élettartam növelése vagy az alkalmazhatóság kiterjesztése a minél szélsőségesebb környezeti körülmények: hőmérséklet (akár a hideg, akár a meleg irányban), nyomás, agresszív kémiai környezet, mechanikai igénybevételek (dörzsölés és koptatás, ütések) felé. Az anyagok felületének módosítása jól ismert lehetőség ellenálló

képességük növelésére. Két, ilyen, széles körben elterjedt technika az ionimplantáció és az ioncserés eljárás.

Az ionimplantáció

Az elmúlt évtizedekben sokan kutatták az ionimplantáció hatását az anyagok szerkezeti és mechanikai tulajdonságaira, de ezen vizsgálatok főként a kristályos anyagokra fókuszáltak. A keményedés mechanizmusa kristályos anyagba történő ionimplantáció esetén kettős:

- az implantált ionok beépülnek a céltárgyba (szilárd oldatos keményedés)
- a sugárzás roncsolja a kristályszerkezetet, hibákat kelt benne.

Az implantált atomok, vagy az általuk okozott rácshibák akadályozzák a diszlokációk mozgását. Az implantálás eredményét, mint ötvöző és a diszlokációk közötti kölcsönhatást részletesen tárgyalja [Lendvai 1983]. Az implantálás hatására jelentősen változhat az anyag keménysége. Korábbi vizsgálatok szerint a keménység változása jó korrelációt mutat a rács sérülésével, kezdeti rendezettsége változásának mértékével [Farlow 1984, Farlow 1990]. Ugyanakkor, az implantáció dózisának emelése az eredetileg kristályos anyag amorfizálódását okozhatja, ami a keménység csökkenéséhez, az anyag felpuhulásához vezethet [Burnett 1986].

Gyökeresen más azonban a helyzet akkor, ha a kezelendő anyag már kiinduláskor amorf volt, hiszen ekkor nem beszélhetünk diszlokációk keletkezéséről, mozgásáról, vagy a diszlokációszerkezet átrendeződéséről. Bár a változások nem magyarázhatóak a kristályos szerkezet rendezetlenné válásával (az eleve rendezetlen anyag nem lesz ‘még rendezetlenebb’), Bull és Page vizsgálatai szerint az ionimplantáció a keménység megváltozását okozta alkáliüveg minta esetében [Bull 1992]. Eredményüket a szerzők az üveg mikroszerkezetének megváltozásával magyarázzák. A lágyüvegek kovalens kötésű Si-O tetraéder hálózatból és a két oxigén között elhelyezkedő szerkezetmódosító nátrium által képzett O^--Na^+-O^- hidakból állnak. A Na^+ ionok egy másik része nyitott telítetlen kötésben van. Az implantáció felszakítja a Na^+-O^- kötéseket, szabad gyököket és nem kötött Na^+ ionokat hoz létre.

Ionimplantációval történő kezelés esetére McCaughan és szerzőtársai [McCaughan 1973] egy elektronszerkezettel összefüggő folyamatot írnak le a Na-O kötések felszakítására. A nagy ionizációs energiával rendelkező Ar^+ ion az oxigén ion egy elektronjával semlegesítődik, hátrahagyván egy semleges oxigén atomot, amely már nem vesz részt ionos kötésben:

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Na + Ar^+ \Rightarrow \equiv Si\text{-}O + Na^+ + Ar$$

A nem kötött Na^+ ionok (akár a fenti elektronikus folyamat révén, akár az implantáció okozta direkt szerkezeti sugárkárosodás által keletkeztek) a minta tömbi részébe diffundálnak [Arnold 1984]. Emiatt a minta egy bizonyos rétege Na^+ ionokban szegényebb lesz a kezeletlen részhez képest. A keménységvizsgálat során, amikor a mérőfej behatol a mintába, nyírási alakváltozás lép fel és ez okozza a minta tartós deformációját a maradandó lenyomat kialakulását [Kurkjian 1995]. A kezeletlen minta esetében ez a folyamat azon síkok mentén megy végbe, ahol nagy számban találhatók szerkezetmódosító Na^+ ionok. Ezen szerkezetmódosító Na^+ ionok számának csökkentése (bizonyos határok között) több deformációs síkot tesz lehetővé, és ezért az anyag keménységének csökkenését eredményezi.. A kialakult szabad gyökök szintén segíthetik a nyírási folyamatot, például olyan mechanizmus révén, amit Witrouw írt le amorf szilícium esetére [Witrouw 1993]. A kötések felszakításához nemcsak a direkt ütközések járulnak közvetlenül hozzá, hanem a belőtt részecske mintában disszipált energiájából adódó hőmérséklet emelkedés is. Ez a folyamat tehát szintén a keménység csökkenésével jár.

A keménységet csökkentő szerkezeti változások mellett felléphetnek a keménységet növelő hatások is. Így pl. a kötések rekombinációjakor néhány ≡Si-O kötés egy új, nagyon erős ≡Si-O-Si≡ kötést hozhat létre. Ennek eredményeképp az implantáció által okozott sugárzási károsodás az üveghálózat olyan mértékű deformációját eredményezheti, ami a belső feszültségek és a létrejött kötések révén növeli a minta keménységét. Bull és Page szerint kisebb implantációs dózisoknál inkább a Na^+ ionok elvándorlása a meghatározó, míg a dózis emelése esetén a torzult hálószerkezet a jellemző. A két folyamat keménységre gyakorolt hatása ellentétes, így a keménység kis

dózis hatására csökken, de a dózis növelésével újból megközelítheti a kezeletlen minta keménységét.

Az implantáció eredményeképp a szerkezet roncsolása mellett maradó feszültség is létrejöhet az anyag felületi rétegében, ami szintén az implantált terület keménységének és szívósságának megváltozását eredményezheti. Az implantált ion ugyanis beékelődik a céltárgyba és ezáltal nyomófeszültséget idéz elő a besugárzott felületi rétegben. Az implantált ionok kitölthetik az üveg szerkezetében lévő üres helyeket is. Az atomok elmozdulása miatt bekövetkező térfogati tágulás szintén feszültség forrása lehet. Ezen hatások a keménység és a szilárdság növekedésének irányába hatnak.

Az ioncsere diffúzió révén

Üvegek esetében egy másik jól ismert szilárdságnövelő lehetőség az ioncsere eljárás (ion-exchange) [Burgaaf 1964]. Az ionimplantációhoz hasonlóan az ioncsere is nyomófeszültséget kelt az anyagban azáltal, hogy egy kisebb méretű ion helyére (többnyire a Na helyére) egy kémiailag hasonló, de nagyobb méretű iont (mint például a K) épít be. Egy ilyen eljárás eredménye átható a 3.1.a ábrán, ahol K-t diffundáltattak nátrium-aluminoszilikát üvegbe 350 C hőmérsékleten. Az ábra mutatja a tényleges K diffúziós profilt, és az általa létrehozott, a felülettől egyenletesen csökkenő feszültség profilt is [Burgraaf 1964].

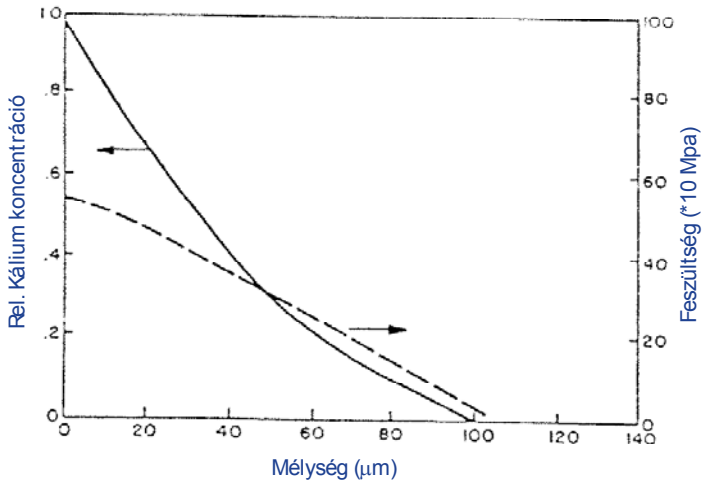
Az ioncsere által módosított réteg vastagságát megbecsülhetjük. Nátronüvegben a K atomok behatolási mélysége a

$$2*(2*D*t)^{0.5} \qquad (3.1)$$

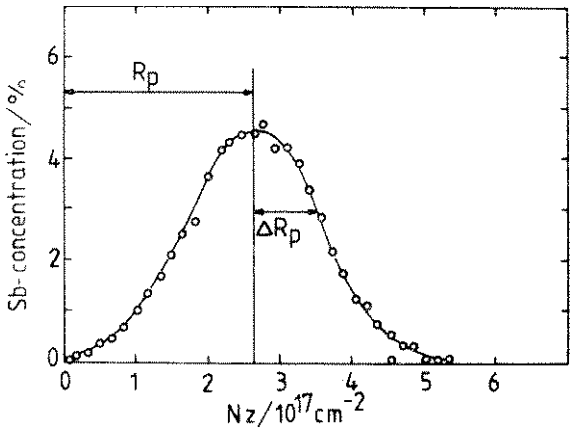
formula segítségével számítható ki, ahol D a diffúziós állandó, t a kezelés ideje. A diffúziós állandó értékét hasonló nátronüvegre Burgraaf $D=5*10^{-11}$ cm^2/s-nek találta [Burgraaf 1964].

Megfelelő ioncserés eljárással előre tervezett feszültségprofil is kialakítható. Egy ilyen tervezett feszültségprofil alkalmazásával Green és szerzőtársai megmutatták, hogy a feszültségprofil változtatásával a repedések keletkezését lehet befolyásolni [Green 1999]. Eljárásukat, melyben egy kétlépcsős ioncserés eljárással alakították ki a kívánt

feszültségprofilt, szabadalmaztatták is [US 6516634]. A többlépcsős ioncserés eljárásnak az az előnye, hogy így nem a közvetlen felületen lesz a belső feszültség értéke maximális.



3.1.a ábra: Ioncserés eljárás során kialakult diffúziós ill. feszültségprofil a felszíntől mért mélység függvényében nátrium-aluminoszilikát üvegben, 24 órás, 350 C-os kálium-nitrát fürdőben történő kezelés után [Burgraaf 1964].



3.1.b ábra: Ionimplantáció során kialakult haranggörbe-szerű mélységi koncentrációs profil. A céltárgy szilícium, a lövedék 65 keV-es Sb volt. A karakterisztikus méretek: R_P: 52 nm, ΔR_P: 18 nm. [Götz 1986]

Az ioncserés eljárásnak számos változata ismert (például mikrohullámmal segített ioncsere [US 4,872,896], és a téma aktualitását friss szabadalmak is jelzik [US 7,273,668]. A mechanikai tulajdonságok mellett az ioncserés eljárás például a kezelt anyag optikai tulajdonságait is megváltoztatja, amit optikai kábelek készítéséhez használnak fel [Paiao 2007].

A két eljárás összehasonlítása

Az alapvető hasonlóság ellenére a két eljárás több lényeges pontban különbözik. Az első említésre méltó különbség az, hogy míg az ioncseréléses eljárás során az újonnan belépő ionok csak az üveg szerkezete által megengedett helyekre épülhetnek be, addig az implantáció során a lövedék-ionok véletlenszerűen állhatnak meg az anyagban. A lövedék-ionok azután állnak meg, miután a céltárgy alkotóelemeivel ütközvén elvesztették kinetikus energiájukat. Ez máris rámutat egy másik különbségre: a két technika alkalmazása során a módosított anyag által elszenvedett szerkezetváltozás mértéke is jelentősen eltér egymástól. Az ionimplantációs technika mintegy egy nagyságrenddel nagyobb energiát disszipál a céltárgyban (melynek mértéke természetesen leginkább az implantátum energiájától függ), és mind mechanikai, mind elektronszerkezettel összefüggő változásokat okoz a céltárgyban történő lassulása során az útja mentén (természetesen ismét az adott pontbeli mozgási energiájának függvényeképp). Ugyanakkor az ioncsere eljárás csak az újonnan beépült ion közvetlen környezetében okoz változásokat. Eltérő a kialakult módosított profil is. Az ioncserés folyamat diffúziós profilt eredményez: a felülettől számítva csökkenő intenzitást mutat, amint azt a 3.1.a. ábrán már bemutattuk. Az ionimplantáció során viszont a lövedék-ionoknak először el kell veszíteniük energiájukat, így koncentrációjuk a 3.1.b.ábrán bemutatott haranggörbe-szerű profilt mutatja. Ezek a különbségek lehetőséget adnak a két technika összehasonlítására, illetve a két technika egymást követő alkalmazásának vizsgálatára, a ilyen módon kombinált technikában rejlő előnyök kiaknázására.

3.2 Mechanikai tulajdonságok meghatározása benyomódásméréssel

3.2.1. A Vickers keménység és a Young modulusz meghatározása

A keménységmérés során a minta felszínét valamilyen ismert geometriájú, szabványos, a mintánál keményebb mérőfejjel terheljük meg. Az egyik leginkább elterjedt mérőfej a tetragonális piramis alakú ún. Vickers-fej. Az adott terhelőerő által

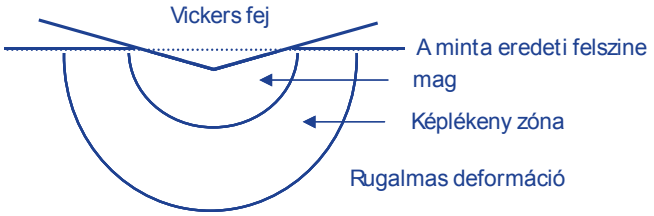
meghatározott maximális mélység elérésekor a terhelést rövid ideig fenntartjuk, majd a mintát tehermentesítjük (a mérőfejet kihúzzuk). A keményebb anyagba a fej kevésbé tud belenyomódni, így kisebb lesz a tehermentesítés után maradó lenyomat. A hagyományos Vickers-keménység értékét a maximális terhelőerő (F) és a tehermentesítés után a mintában maradt lenyomat felületének (A) hányadosa adja. Szabványos alakú Vickers fej esetén ez a

$$HV=1.8544*F/d^2 \quad (3.2)$$

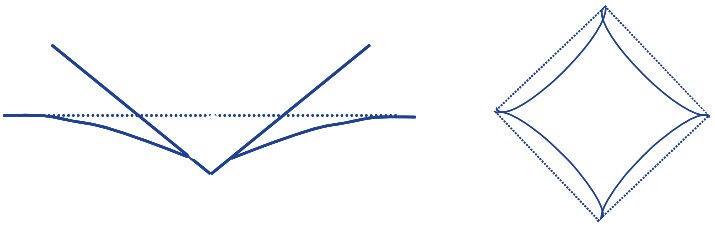
formulával számolható , ahol F a terhelőerő, d a tehermentesítés után a mintában maradt négyzet nyomátlója, amit általában optikai módszerrel mérnek. Kellően nagy terhelőerő esetén a keménység anyagjellemzőnek tekinthető. A klasszikus keménységmérési eljárások ill. a Vickers keménységmérés részletes ismertetése [Juhász , Gubicza 1997]-ben található.

A hegyes, piramis alakú fej benyomódásakor az anyag összetett inhomogén deformációt szenved, aminek pontos leírása nem egyszerű. Egyszerűsíthető azonban a probléma, ha figyelembe vesszük, hogy a fej alatt képlékenyen deformálódó zóna jó közelítéssel gömbszerű. A benyomódás során ez a zóna fokozatosan nő. Az egyszerűsített leírás során feltételezzük, hogy a fej közvetlen környezetében kialakul egy maximálisan felkeményedett anyagtartomány az ún. “mag” ami lényegében már gömb alakúnak tekinthető. A mérőfej behatolásakor ennek a magnak a kiterjedése deformálja képlékenyen a minta körülötte elhelyezkedő anyagát, ami egy képlékenyen deformált zónát eredményez. A képlékenyen deformált zóna alatt az anyag rugalmas deformációt szenved. A rugalmasan deformált rész sokkal nagyobb, mint a képlékeny deformációt szenvedett tartomány. A mérőfej behatolása addig tart, amíg a mag és a képlékenyen deformált zóna határán lévő feszültség a minta folyásfeszültsége alá csökken. A 3.2. ábra. a terhelési folyamat egy közbenső pillanatában mutatja a deformáció jellegzetes tartományait. A fej tehermentesítése során (illetve rövid idővel utána) a minta rugalmasan relaxál. Ennek során a lenyomat alakja változik, a szabványos Vickers-geometriától többé-kevésbé eltérő lesz. A nyom mélysége jelentősen csökken, a nyom jól látható és mérhető átlója azonban alig (mindössze néhány százalék) változik. Megjegyzendő, hogy

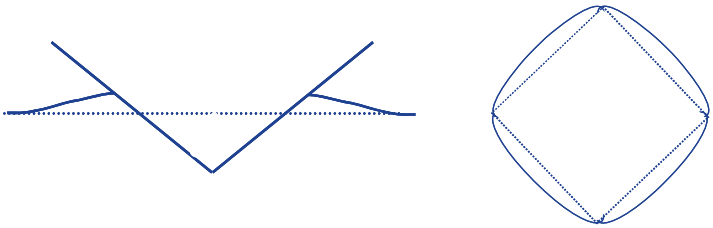
a 3.2. ábra az ideális esetet illusztrálja. Rugalmas-képlékeny minták (kerámiák, üvegek) esetén a fej szélénél az anyag rugalmas lehajlása következik be (3.3.a ábra). Ennek hatására az elméletileg négyzet alapú nyom oldalai befelé görbülnek. Kis alakítási keményedést mutató merev-képlékeny fémek esetén a fej lapjai mellett az anyag elcsúszhat és a fej mellett kitüremkedik (3.3.b. ábra), itt a nyom oldalai kifelé görbülnek. A behajlás és a kitüremkedés mind az érintkezési felületet, mind a tapasztalt nyomátlót befolyásolja, ezeket figyelembe kell vennünk a keménység értékének meghatározásakor.



3.2.. ábra: Képlékeny tartomány és rugalmas deformáció terheléskor a mérőfej közelében



3.3.a. ábra. Rugalmas lehajlás tehermentesítés közben, illetve a nyom illusztratív képe.

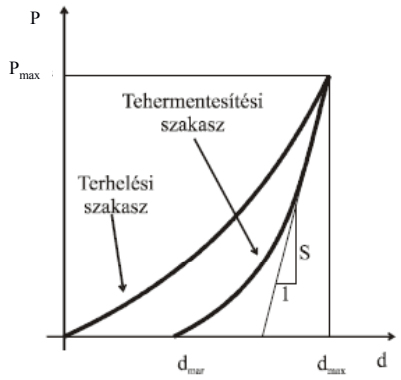


3.3.b. ábra. Vickers nyom körüli kipúposodás képlékeny anyagok esetén. Mindkét ábrán a minta eredeti felszínét a vékony szaggatott, míg a kezelés eredményeképp létrejött aktuális felszínt a vastag vonalak jelzik. Az ábra mutatja a tapasztalt nyom illusztratív képét is.

A fentiekben bemutatott klasszikus keménységmérést az utóbbi évtizedben kifejlesztett ún. “dinamikus vagy mélységérzékeny keménységmérés” váltja fel az anyagtudományban. A mérés alapelve és a mérőfejek szabványosított geometriája nem változott, de a terhelés módja és a benyomódás mértékének mérése jelentősen. A mérőfej terhelése elektronikusan szabályozott (programozható), a benyomódás mértékét a fej függőleges elmozdulását (a nyom mélységét) szintén elektronikusan mérik. A leginkább elterjedt eljárás során a terhelőerőt egyenletesen növelik (a sebesség változtatható) egy meghatározott maximális értékig, majd egy rövid idejű tartási idő után ugyanilyen sebességgel csökkentve a terhelőerőt a fejet felemelik. Ezt a programozott folyamatot nevezzük *benyomódási ciklus*nak. A ciklus során a változó terhelőerő (F) mellett folyamatosan mérjük a Vickers-fej pozícióját, azaz a minta felszínétől számított benyomódás mértékét (h) . A mért adatok alapján adódik a deformációt jellemző benyomódási görbe. A 3.4. ábra sematikus rajza jellegzetes benyomódási görbét P(h) mutat. A görbe szembetűnő módon tükrözi a ciklus három (terhelési, tartási, tehermentesítési) szakaszát. A parabolikus jellegű terhelési szakaszban a benyomódási mélység nő, minta egyszerre deformálódik rugalmasan és képlékenyen. A maximális terhelés kitartása alatt az anyag időfüggő képlékeny deformációja (kúszás) a meghatározó. A tehermentesítés során az anyag rugalmasan relaxál, miközben a lenyomat mélysége csökken. A két szakasz természetesen nem esik egybe a P(h) görbén, hiszen a teljes tehermentesítéskor is marad a mintában lenyomat (azaz a teljes tehermentesítéskor a fej még a h_0 maradó mélységben van).

Az F(h) görbe terhelési adatai alapján számolható a minta ún. *dinamikus keménysége (DHV)*, mint egy adott F terhelőértéknél fellépő h benyomódáshoz tartozó felület hányadosa. A gyakorlatban általában a maximális terheléshez tartozó dinamikus keménységet (DHV1) szokták megadni, vagy a dinamikus keménység mélységfüggvényét ábrázolják. A dinamikus keménység a minta rugalmasságát és képlékenységét együtt jellemzi. A DHV1 érték természetesen különbözik a hagyományos módon meghatározott keménység értékétől, mert előbbi tehermentesítés után, a rugalmas relaxáció bekövetkeztével mért értéket mutat, míg a dinamikus keménység értéke a minta egy adott terhelése alatti állapotára jellemző.

Különös figyelmet érdemel a görbe tehermentesítési szakasza, amely a rugalmas feszültségek relaxációjával kapcsolatos. A görbe kezdeti meredeksége alapján elfogadható pontossággal meghatározható a minta Young modulusza. A Young modulusz értékének ilyen közelítő meghatározására legelterjedtebben Olivier és Pharr [Oliver 1992] módszerét használják. Az így kapott Young modulusz csak közelítő érték, nem olyan egzakt, mint az egykristályok egytengelyű nyújtása során meghatározott érték. Az anyag rugalmas tulajdonságainak becslésére, a változások nyomonkövetésére azonban használható. Megjegyzendő, hogy a mérőfej, illetve maga a mérőberendezés sem tekinthető tökéletesen merevnek, adott esetben ezeket korrekcióba kell venni a Young modulusz becslésénél.



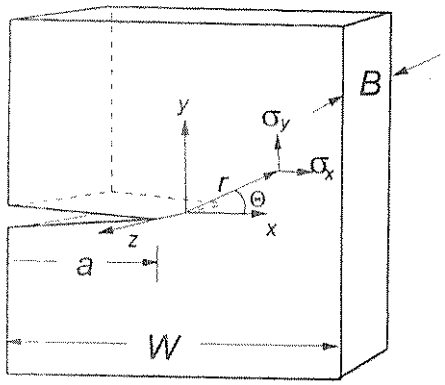
3.4.ábra. Terhelési-tehermentesítési P(h) görbe dinamikus keménységmérés esetén. A vízszintes tengelyen a behatolási mélység, a függőlegesen a terhelés szerepel. S/l a relaxációs görbe kezdeti szakaszának meredeksége, ami a Young modulusz kiszámításánál lényeges.

A benyomódás érzékeny elektronikus szabályzása és a mélység igen pontos mérése nagy előnyt jelent a hagyományos, súlyterheléses mérésekhez képest. Lehetőség van ugyanis a terhelőerő és ezáltal a vizsgált mélység csökkentésére. Mikrokeménység tartományban a terhelőerő értéke tipikusa 1 mN és 1-2 N között változik, a behatolási mélység tipikus érzékenysége 20 nm körüli. Ennél kisebb terheléseknél, illetve behatolási mélységeknél már nanokeménységmérésről beszélünk. A kisebb terhelőerő egyúttal azt is jelenti, hogy kisebb térfogatot vizsgálunk, egyre inkább a minta felszíni tulajdonságai dominálnak a mérésben. Ilyen módon felületi filmek, vékonyrétegszerkezetek vizsgálata válik lehetővé.

A mélységérzékeny keménységmérésről és alkalmazásairól jó összefoglalók találhatók külföldi és hazai szerzőktől [Gubicza 1997, Juhász].

3.2.2. Rideg anyagok törési (repedési) tulajdonságainak vizsgálata: A Kritikus Törési Szívósság és a Látszólagos Törési Szívósság

A rideg anyagok megfelelően nagy terhelésre hirtelen töréssel reagálnak . Az ilyen anyagok terhelhetőségét a töréssel szemben mutatott ellenállásuk határozza meg. Törésmechanikai tapasztalat, hogy a törés kiindulópontja mindig az anyagban lévő, feszültségkoncentrációt okozó hiba, mikrorepedés. A mintában általában ellenőrizhetetlenül és mindig találhatók mikrorepedések A klasszikus törésmechanikai vizsgálatok során az előre bemetszett és fárasztott mintákon három-, vagy négypontos hajlító-méréseket végeznek. Megterhelt mintában keltett feszültségek a repedések csúcsánál megsokszorozódnak. A repedések gyors kiterjedése és a törés szempontjából a repedésre merőleges húzófeszültség a kritikus. A repedés közeli feszültségeloszlás leírására hagyományosan a lineáris-képlékeny törésmechanika módszereit használják. Ezt illusztrálja a 3.5. ábra. A vízszintes repedést tartalmazó B vastagságú lemez-mintát függőleges húzófeszültség terheli (ezt szokás I. terhelési módnak nevezni). A feszültségállapotot a repedés csúcsához igazított koordináta rendszerben az ábra mellett megadott formulák írják le [Munz 1999].



$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\frac{\Theta}{2}\left(1 - \sin\frac{\Theta}{2}\sin\frac{3\Theta}{2}\right)$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\frac{\Theta}{2}\left(1 + \sin\frac{\Theta}{2}\sin\frac{3\Theta}{2}\right)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \sin\frac{\Theta}{2}\cos\frac{\Theta}{2}\cos\frac{3\Theta}{2}$$

3.5. ábra: A Feszültség intenzitás faktor értelmezése: élrepedést tartalmazó minta geometria jellemzői, a feszültség leírásához használt koordináta rendszer és a feszültségösszetevők [Muncz 1999] 3.1 ábrája

A formulákban szereplő K_I az úgynevezett *feszültség koncentrációs faktor* (stress intensity factor). Értéke függ az alkalmazott terheléstől (amely σ feszültséget alakítana ki a repedést nem tartalmazó mintában), a minta és a repedés geometriájától (amelyet az Y geometriai tényező tartalmaz) és magától a repedés méretétől (a):

$$K_I=\sigma*a^{0.5}*Y(a/W) \quad (3.3)$$

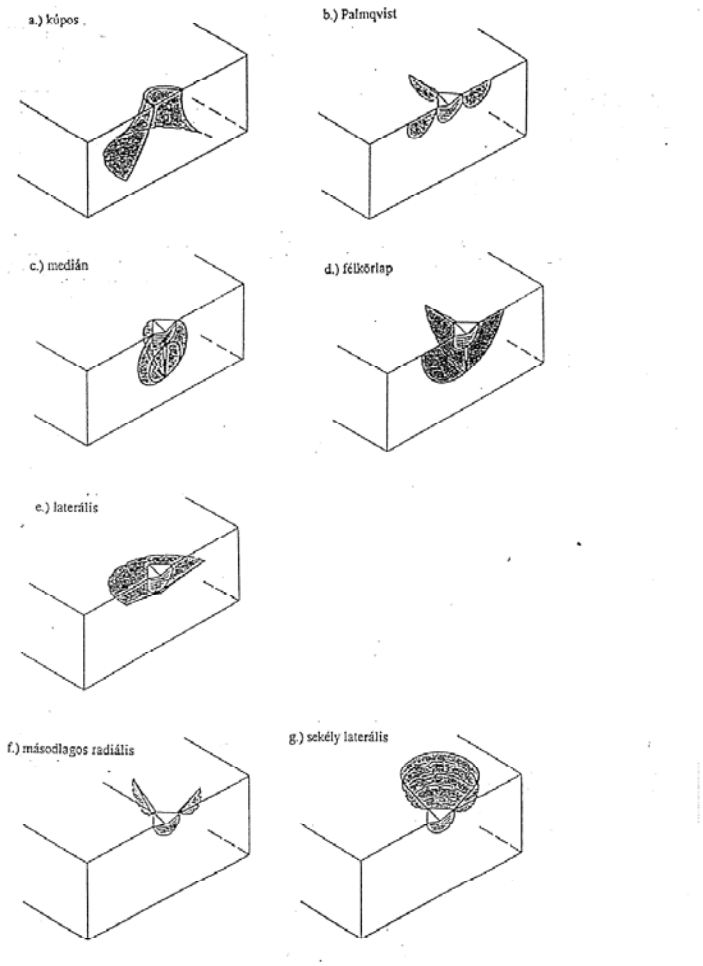
A képletet célszerű úgy átírni, hogy a feszültséget két tagra bontjuk: a mintában terheletlen állapotban is meglévő maradékfeszültség (σ_m) és a terhelés következtében fellépő terhelési feszültség (σ_t) összegére:

$$K_I=(\sigma_m+\sigma_t)*a^{0.5}*Y(a/W) \quad (3.4)$$

A repedésterjedés szintén ettől a faktortól függ. A minta terhelését növelve nő a feszültség koncentrációs faktor értéke is. Egészen addig tud nőni a repedés terjedése nélkül, amíg értéke el nem ér egy kritikus értéket. Amint ezt elérte, a gyors repedésterjedés megindul, ami végül a minta makroszkópikus töréséhez is vezethet. Ezt a határértéket hívjuk *Kritikus Törési Szívósság*nak (Critical Fracture Toughness), szokásos jelölése K_{IC}. Értéke már független az anyagban lévő repedéstől, kísérletileg meghatározható anyagjellemző. K_{IC} meghatározására, makroszkópikus méretű mintán használt mérési módszerek részletes leírása található [Munz 1999]-ben.

Keménységméréskor a fej körül összetett inhomogén feszültségtér ébred. Rideg anyagokban a benyomódáskor kialakult húzófeszültségek miatt, gyakran jól látható (ilyen értelemben makroszkopikusnak tekinthető) repedések keletkezhetnek a keménységnyom környezetében. Cook és Pharr behatóan tanulmányozta a benyomódás okozta repedések kialakulását üvegekben és kerámiákban [Cook 1990]. Az általuk megkülönböztetett és leírt repedés típusokat a 3.6.a-g ábra mutatja Éllel rendelkező mérőfejet (Vickers piramist, Berkovits- vagy Knoop-fejet) nyomva rideg anyagba általában ún. *„radiális-, vagy Palmquist repedések*” keletkeznek. Ezek a repedések a Vickers nyom sarkából indulnak ki és mintegy folytatásai a lenyomat éleinek, így pl. a Vickers-nyom átlójának.

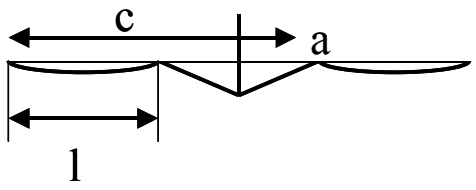
A repedések felülete párhuzamos a terhelés irányával, azaz merőleges a minta szabad felszínére. Lágyüvegek esetén nem túl nagy csúcsterhelésnél (P_{max}<40 N) a repedések a tehermentesítéskor keletkeznek és teljes méretüket a fej kiemelése után több-kevesebb idővel érik el. Részletes vizsgálatok mutatják, hogy a "makroszkopikus", jól látható repedések általában fej alatti a deformált zóna határán lévő mikrorepedésekből indulnak ki, a repedésnövekedés hajtóereje a képlékenyen deformált zóna és az azt körülvevő



3.6.a-g ábra. Vickers nyom körüli repedéstípusok. [Cook 1990] 1. ábrája nyomán, elrendezés és magyarosítás [Gubicza 1997] 13. ábrája.

rugalmasan deformált zóna között kialakult feszültség. A Palmquist típusú repedés oldalnézeti metszetét mutatja a 3.7. ábra. A repedéstípusnak van egy fontos módosulata: a 3.6.f ábrán mutatott másodlagos radiális repedés, amely nem a lenyomat sarkából, hanem ahhoz közel annak a nyom éléből indul ki.

A mérőfej terhelését megnövelve változnak a repedések. Kialakulásuk már a terhelési szakaszban megtörténik és formájuk is módosul, 3.6.c. ábrán látható ún. *medián repedések* lesznek. Ez szintén párhuzamosan terjed a terheléssel, kör alakú, és a képlékenyen deformált zóna alatti rugalmas – képlékeny határon keletkezik és mérete a terhelés befejeztéig növekszik. Tehermentesítéskor kiterjednek a felületre és félkörlap (fél-penny) alakú nyomot hagynak a minta felszínén. Ilyen repedésképet látva azonban elképzelhető az is, hogy eredetileg Palmquist típusú repedés lefelé terjedésével és összeérésével van dolgunk. Igen nagy csúcsterhelésnél a 3.6.e. ábra szerinti laterális, a terhelésre merőleges, a felszín alatt futó repedés is keletkezhet. (A 3.6.a ábra szerinti kúpos repedés általában golyó alakú mérőfej jön létre, de [Cook 1990] vizsgálatában kvarcüveg esetén Vickers fej is létrehozott ilyen nyomot, mégpedig már a terhelési ciklus kezdetén, egészen kis, mintegy 0.4 N terhelésnél, és növekedésük folytatódott a terhelés során).



3.7. ábra. Palmquist típusú repedés oldalnézeti metszete. ‘a’ a nyomátló fele, ‘c’ a nyomátló közepétől mért repedéshossz, ‘l’ a repedés hossza

Cook és Pharr a repedések keletkezését a terhelő erő függvényében értelmezte [Cook 1990], A keménységmérő fej körüli feszültségteret a Yoffe modellel írták le [Yoffe 1982]. Ez a modell fej körüli rugalmas feszültségteret két feszültségtér összegeként állítja elő. Az első az úgynevezett Bossinesq tér, ami a felületre pontszerű nyomást kifejtő terhelés során jön létre. Értéke a minta egy adott pontjában csak a terhelő erőtől függ,

nagysága a terhelési ponttól távolodva $1/r^2$-el csökken. A másik komponens abból adódik, hogy a keménységmérő fejnek az anyagba való behatolása miatt a minta anyagának rugalmas alakváltozást kell elszenvednie. Értéke egy adott pontban a terhelés nagysága mellett a keménységmérő fej alakjától, a vizsgált anyag képlékeny deformációjától, a minta porozitásától is függ. Értéke $1/r^3$-el csökken, így a nyomtól nagyobb távolságban inkább a Bossinesq mező ad lényeges járulékot. Angol neve blister tér (utalva esetleg a mérőfej behatolásakor a merev-képlékeny anyagok esetén a mintának a fej mellett történő kitüremkedésére). A blister tér fontos jellemzője az f-el jelölt faktor, ami az anyag sűrűsödési tulajdonságát jelzi (nevét az angol „densification" szószerinti fordításából vettük át). Ez arra utal, hogy a szerkezetekben a képlékeny alakváltozás gyakran úgy megy végbe, hogy az atomok közti szabad térfogat csökken – amit sűrűség növekedést jelent. Az f faktor értéke 0, ha a fej behatolásakor az anyag sűrűsödéssel és rugalmas feszültség ébredése nélkül reagál, illetve értéke 1, amennyiben egyáltalán nincs sűrűsödés. Mivel esetünkben csak Palmquist típusú repedések keletkeztek, ezért csak az erre vonatkozó képletet közöljük. A többi repedésfajta leírására a [Cook 1990], illetve [Gubicza 1997]-re utalunk. A Palmquist típusú repedést a repedés síkjára merőleges húzófeszültség indikálja. A mérőfej behatolásakor kialakult feszültség (σ^P) keménységre normált értéke terhelési szakaszban:

$$\sigma^P/H=-0.159+0.146*f*E/H \quad (3.5)$$

ahol H a keménység, E a Young modulusz és f az imént említett sűrűsödési paraméter, A P jelölés a Palmquist repedésre utal. A feszültség független a terhelő erőtől. Sűrűsödő anyagok esetén a második tag (a blister tér húzófeszültséget adó járuléka) elhanyagolható, a feszültség értéke negatív lesz, azaz az első tagból (Bossinesq) adódó nyomófeszültséggel állunk szemben. Ahogy egyre kevésbé sűrűsödő anyagokkal van dolgunk, úgy lesz a második tag egyre jelentősebb, s ha elég nagy lesz, akkor a feszültség értéke pozitív (húzófeszültség) lesz, és ha ez a húzófeszültség elég naggyá válik, akkor megindíthatja a feszültségtérben lévő mikrorepedés terjedését, azaz magát a repedést. A tehermentesítéskor a kialakuló feszültség már függ a pillanatnyi terhelés (P) és a maximális terhelés (P_{max}) hányadosától.

$$\sigma^P/H=-0.159*P/P_{max}+0.146*f*E/H \quad (3.6)$$

Látható, hogy itt a tehermentesítés megkezdésekor a negatív tagot (nyomófeszültséget) adó tag még nagy, azonban fokozatosan csökken a tehermentesítéskor és marad a blister tér húzófeszültsége, ami a fenti módon elindítja a repedést. Ez okfejtés megmagyarázza a kísérletileg tapasztalt repedéskeletkezési szekvenciát (nincs repedés a terhelési szakaszban, csak a tehermentesítésiben). A nyomófeszültségből húzófeszültségbe való nullaátmenetnek a fenti képlet szerint f*E/H=1.09 értéknél kellene bekövetkezni. A szerzők nátronüveg esetére az f értékét 1-nek veszik (az f*E/H tagot 11.9-nek), még a tipikusan sűrűsödő kvarc esetére is f=0.85-t jeleznek. A modell sok esetben jól leírja a tapasztalt repedéskeletkezéseket, de vannak hiányosságai is. A legszembetűnőbb, hogy nem veszi figyelembe a Vickers piramis éleit, amiknek pedig jelentős szerepük kell legyen a repedések keletkezésében. Nem veszi figyelembe azt sem, hogy a keletkezett repedés módosíthatja a kialakult feszültségteret. Kristályos anyagok esetén a krisztallográfiai orientáció függést sem tartalmazza a modell. A tapasztalt mintegy nagyságrendi különbséget a repedéskeltéshez szükséges f*E/H értékben még a blister feszültségtér valójában kisebb értékével is magyarázzák.

További vizsgálatainkhoz a modell, hiányosságai ellenére is alkalmas. Tegyük fel, hogy a mintában a mérőfej által generált feszültségtől különböző feszültség is van!. A repedéskeltéshez szükséges feszültség így három tagból tevődik össze: a mindig nyomó járulékot adó Bossinesq mezőéből, a húzójárulékot adó blister mezőéből, illetve a mintában lévő külsőleg bevitt maradó feszültségből. Fogadjuk el a modell alapján, hogy az első tag P/P_{max}-al arányos, és értéke elég kicsire csökken a tehermentesítés során. Szintén fogadjuk el a modell alapján, hogy a blister tér az f*E/H járuléktól függ. Ha tehát a repedések keletkezésének változását tapasztaljuk, akkor elég megvizsgálni, hogy változott-e az alkalmazott kezelés során a minta sűrűsödési hajlama, Young modulusza, vagy keménysége. **Ha az f*E/H értékben számottevő változást nem tapasztalunk, akkor megállapíthatjuk, hogy a minta benyomástól független feszültségállapotában következett be változás.** A minta feszültségállapotában bekövetkező változás mellett

azonban figyelembe kell venni a mintában lévő mikrorepedések, mint a makroszkópikus repedések magjának eloszlását, illetve ezek változását is az alkalmazott kezelések során.

A repedések hossza lehetőséget ad a kritikus törési szívósság meghatározására. A Palmquist repedések esetére Niihara formulája használható [Niihara 1982]:

$$K_{IC}=0.0193*l^{-0.5}*HV*a*(E/HV)^{2/5} \quad (3.7)$$

, ahol *l* a repedés hossza, a pedig *a* Vickers nyom félátlója (3.7. ábra). Félkör alakú repedésekre más formula érvényes [Antsis 1981]. (A repedésekből történő kritikus törési szívósság mérésének továbbfejlesztése található [Gubicza 1997]-ben.) Itt jegyezzük meg, hogy a repedés hosszának és a nyom átlóhosszának arányából következtessünk arra, hogy Palmquist típusú, vagy félkörív alakú „half penny" –repedésről van szó (felülnézetben mindkét repedés hasonló vonalú) [Muncz 1999] szerint $c/a<3.5$ értéknél általában Palmquist típusú repedések képződnek, míg a félkörív alakú repedések keletkezése esetleg $c/a>2.5$ értéknél képzelhető el.

Különös óvatossággal kell eljárni akkor, ha a vizsgált mintában nagy feszültséggradiens van. Ilyenkor a Palmquist repedések mellett tipikusan megjelennek a két réteg határfelületéből kiinduló, a minta felületére laposan kijutó laterális repedések is Ez jellemző a hordozóra felvitt vékonyrétegek esetén. Az általunk alkalmazott felületi implantáció és a diffúziós ionkicserélés szintén feszültséggradienst hoz létre a mintában, de a gradiens kisebb mértékű, mint egy hordozóra vitt réteg esetében.

Feszültséget tartalmazó anyagok esetén a keletkezett repedések hossza lehetőséget ad a mintában lévő feszültségek kiszámítására is. Zheng és Rowcliff a következő formulát adta meg a feszültség kiszámítására:

$$\sigma=K_{IC}*(1-(c_o/c_1)^{1.5})/(P*c_1)^{0.5} \quad (3.8)$$

ahol K_{IC} a kritikus tőrési szívósság (egész pontosan a $K_{I,A}$ látszólagos törési szívósság), c_o a repedés hossza a feszültségmentes mintában, míg c_1 a repedés hossza a feszültséget tartalmazó esetben.

3.4. Kísérleti vizsgálatok felületmódosított szilikátüvegeken

3.4.1. A vizsgált minták és az alkalmazott kezelések

Kísérleteinkhez kereskedelmi forgalomban kapható egyszerű lágyüveg lemezeket (12% Na_2O tartalmú mikroszkóp tárgylemezeket) használtunk. A kezeletlen mintákat tekintettük *referencia mintának.*

A minták egy részét $2.5x10^{16}$ ion/cm^2 dózisú, 68 keV energiájú Ar^+ ionokkal történő implantációnak vetettük alá. (az implantációk a KFKI laboratóriumában készültek) A következők során ezt a mintacsoportot fogjuk *implantált mintának* nevezni.

A minták egy másik csoportján ioncserés eljárás végeztünk. Ennek során a mintákat 370 C^o –os KNO_3 sóolvadékban tartottuk 30, illetve 60 perces időtartamokig. A minták ezen csoportját a továbbiak során *ioncserélt mintáknak* fogjuk hívni.

Az ioncserés eljárást követően a mintákat két részre osztottuk és az egyik részt a fentiekkel megegyező ionimplantációnak vetettük alá. Ezt a harmadik csoportot, amely az ioncsere után implantáláson esett át *kettős, vagy kombinált kezelést kapott mintának* fogjuk nevezni.

A kezelések összefoglalását és a minták jelölését a 3.1. táblázat tartalmazza.

	Implantálás (ioncsere előtt)	Ioncsere	Implantálás (ioncsere után)
Referencia	nem	nem	nem
Implantált	igen	nem	nem
K30	nem	30 perc	nem
K60	nem	60 perc	nem
Kar30	nem	30 perc	igen
Kar60	nem	60 perc	igen

3.1. táblázat. A különböző minták kezelése és jelölése

3.4.2. Benyomódásmérések

A minták mikrokeménységét a Shimadzu DUH 202 típusú dinamikus ultramikro-keménységmérővel vizsgáltuk. A benyomásokhoz gyémánt Vickers fejet használtunk. A maximális terhelőerő 10 mN, a terhelési és tehermentesítési sebesség 2.9 mN/s, a tartási idő 1 s volt. A mérések során meghatároztuk a Vickers keménységet (HV). A Young modulusz (közelítő) értékét a benyomódási ciklus tehermentesítési szakaszából Oliver és Pharr formulája alapján számítottuk a Shimadzu DUH 202 berendezéshez fejlesztett célprogrammal.

A benyomódás keltette repedések esetében a 3.7. ábra szerinti c/a arány minden esetben 1.8 és 2.4 közé esett, ami mindenképp Palmquist repedésre utal. Ezt metallográfiai módszerrel is ellenőriztük, ill. igazoltuk. A minta felületének gondos, lassú lecsiszolásával ugyanis különbség ehető a Palmquist- ill. a "half penny" repedés között különbség tehető. A felület csiszolásával a Vickers fej nyoma kisebb lesz és Palmquist repedés esetén elválik a felületi repedésektől. Esetünkben mindig Palmquist repedéseket tapasztaltunk, így az erre érvényes (3.7) formulát használtuk a kezeletlen (referencia) minta törési szívósságának meghatározására. Ugyanezt a formulát használtuk a kezelt minták esetében a látszólagos törési szívósság (Apparent Fracture toughness, $K_{I,A}$) meghatározására is. A látszólagos törési szívósság az érték, amit a K_{IC} értékére kapnánk, amennyiben a mintában lévő makroszkópikus felületi maradófeszültséget elhanyagolnánk. [Green 1986]. A mintabeli feszültség értékét a 3.8. formula segítségével számoltuk. Ebben a formulában a feszültség kiszámításához szükség van a feszültségmentes mintára, illetve az abban mért repedéshosszra is. Mivel mi a kezelések hatására voltunk kíváncsiak, ezért feszültségmentes állapotnak a referencia üvegen mért eredményt vettük.

A K_{1C} értékek meghatározásához szükséges keménység értéket, mivel a repedéskeltés terhelésszükséglete meghaladta a dinamikus ultrakeménységmérő műszerünk erőhatárát, hagyományos, súlyterheléses Durimet Leitz-Wetzlar mikrokeménységmérővel is meghatároztuk. A terhelést 2 és 6.8 N között változtattuk. Az vizsgált mintáknál ily módon is meghatároztuk a relaxált nyom mélységéből számítható Vickers keménység értékeket is.

Az alábbiakban eredményként közölt HV, E, és K_{1C} adatokat legalább 10 egyedi mérés átlagaként kaptuk, a különböző kezelést kapott minták közötti eltérés statisztikai szignifikanciáját t-próbával ellenőriztük.

3.4.3. Az implantációval illetve ioncserével módosított felületi réteg jellemzése

Az fent közölt paraméterekkel végzett implantáció esetén az implantációs mélység - TRIM kóddal történő becslés szerint - 90 nm -nek adódott, ami nagyságrendileg illeszkedik [Burnett 1985] ill. [Bull 1992] irodalomban talált és [Götz 1984] 3.1.b. ábrán bemutatott eredményéhez. Burnet 45 és 90 keV-es N^+ ionokat implantált nátronüvegbe, és 130 nm-es, illetve 260 nm-es behatolási mélység-paramétert kapott. [Bull 1992] 300 keV-es Ar^+ ionokkal implantált nátronüveget, és az ionok maximális koncentrációjának mélységére (R_p) 256 nm-t kapott. Tekintvén, hogy az általunk hasznát energia kisebb volt, ezen adatok nagyságrendileg szintén jól egyeznek az általunk végzett TRIM becslés 90 nm-es értékével. Ne feledjük azonban, hogy az implantált ionok koncentrációja a mélység függvényében erős szórást mutat (3.1.b. ábra), így a módosított réteg mélységbeli kiterjedését körülbelül 120-130-nm-nek tekinthetjük. Az implantált ionok eloszlása azonban nem föltétlen egyezik meg az általuk okozott szerkezeti hibák (a minta atomjainak elmozdulása az eredeti pozíciójukhoz képest) eloszlásával. A hibaeloszlás szintén haranggörbe jellegű, maximális mélysége (X_D) a roncsolási tartomány, félérték-szélessége ΔX_D [Bull 1992]. Bull a már idézett munkájában 300 keV-es nátronüveg implantációra gyakorlatilag egyező értékeket kapott a két eloszlásra (256 nm illetve 213 nm R_P és X_D paraméterek, 67 nm illetve 77 nm a félértékszélességek), Erre hagyatkozva a továbbiakban feltételezzük, hogy a két eloszlás közt esetünkben sincs lényeges különbség.

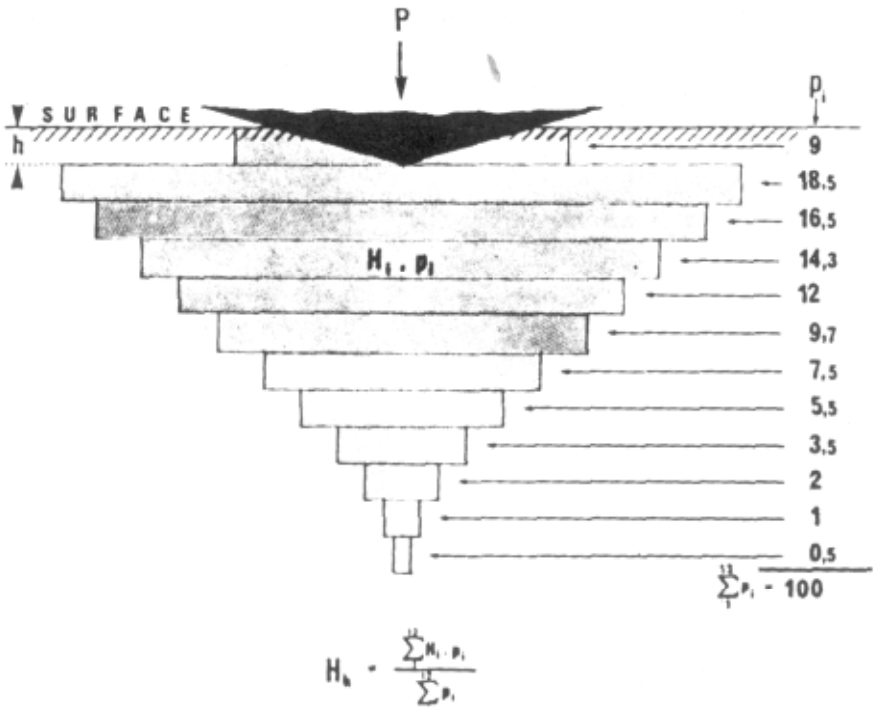
A nagy energiájú ion rugalmatlan ütközések révén úgynevezett elektronikus károsodását is tud okozni a céltárgyban. Mivel az elektronikus fékezés hatáskeresztmetszete nagyobb energiáknál nagyobb, ezért a lövedék mintának történő energiaátadása akkor effektívebb, amikor az ion még kevés energiát vesztett a céltárgy atomjaival történő direkt ütközések során. Azaz az elektronikus folyamatok mélységi eloszlása a felületen a legnagyobb és fokozatosan csökken a mintába befelé haladva.

Félértéke kissé korábban található, mint a szerkezeti károsodás mélységi eloszlásának a maximuma, de a két eloszlás nullára való csökkenése nagyságrendileg azonos mélységben következik be. Mivel, mint látni fogjuk, a keménységmérő a legkisebb terhelések esetén is ezen rétegvastagságok 2-3-szoros mélységére hatol, a két folyamat által módosított tartományt nem kell megkülönböztetnünk. Az ionimplantáció által módosított felületi réteg tehát összességében 120-130 nm-es vastagságúnak becsülhető.

A diffúziós mechanizmussal történt ioncsere során a változó szerkezetű réteg vastagsága a fentebbi 3.1. pontban foglaltak alapján 9 μm a rövidebb, illetve 12 μm a hosszabb időtartamú kezelések során. Összehasonlítva a kétféle eljárással módosított rétegek vastagságát, látható, hogy az ioncserés eljárással módosított réteg vastagsága mintegy két nagyságrenddel nagyobb, mint az implantált réteg vastagsága.

A mikrokeménységmérések maximális terhelését 10 mN értékben határoztuk meg, ami körülbelül 300 nm behatolási mélységet jelent. Ez körülbelül 2-3-szor nagyobb, mint az ionimplantáció maximális mélysége, viszont az ioncserélt réteg (9-13 μm) vastagságának csak a felső részére terjed ki. A keménység hagyományos terheléses keménységmérővel történő mérésénél a becsült benyomódási mélység 4-7 μm, azaz körülbelül egy nagyságrenddel nagyobb, mint a becsült ionimplantációs mélység és mintegy fele az ioncserélt réteg vastagságának(de legalábbis nagyságrendileg hasonlóak). A rétegmódosítások hatását a keménység értékének változására a 3.8. ábra alapján becsülhetjük meg. Bückle a mérőfej alatti térrészt a mérőfej behatolási mélységének megfelelő vastagságú rétegekre osztotta fel (az ábrán ‘h’-val jelölve) [Bückle 1973]. Az ábra jobb oldali oszlopa mutatja, hogy az adott réteg mekkora súllyal van hatással a keménységre. A legfelső réteg, ahová a mérőfej fizikailag behatol, mintegy 9%-ot tesz ki. A következő, közvetlenül a mérőfej alatti réteg van a legnagyobb hatással, értéke duplája a legfelső réteg hatásának (18.5 %). Az ezután következő rétegek súlya ezután monoton csökken. A mérőfej behatolási rétegének 10 szeres mélysége már csak 1-2%-ban járul hozzá a mért értékhez, a 13-szoros behatolási mélység alatti mintatérfogat hatása gyakorlatilag már nem látszik a mért keménység értékében. A mikrokeménységmérés eredményei tehát alkalmasak a módosított szerkezetű felületi rétegek és a referencia-minta mechanikai tulajdonságainak összehasonlítására, bár – különösen az

ionimplantáció esetén - a mért keménység értékek alulbecslik a legfelső rétegben valójában bekövetkezett változást.



3.8. ábra. A mérőfej alatti rétegek relatív hatása a keménység mért értékére

3.4.4. Repedésstatisztikai vizsgálatok mikrokeménységmérővel

A Vickers keménységmérés közben keletkezett repedések a rideg anyagok törési sajátságinak statisztikus vizsgálatára is módot adnak. A mérnöki gyakorlatban régóta tudott, hogy a törés mindig egyedi esemény, körülményeinek pontos megadása csak valószínűségi értelemben történhet. Azonos anyagú és geometriájú próbatestek a látszólagos teljes hasonlóság ellenére különböző terheléseknél törhetnek el. A törés bekövetkezésére Weibull svéd mérnök adott empirikus alapon statisztikus leírást. Az ún. Weibull-statisztika azt adja meg, hogy az egyforma mintákból álló sorozat egyes próbái milyen valószínűséggel bírnak ki különböző mértékű megterhelést. A Weibull eloszlás egyik paramétere a skálapararaméter, értéke az a terhelés, aminél a törés nélküli túlélés esélye 1/e, azaz 0.63. A statisztika másik paramétere –ezt nevezik Weibull-modulusznak vagy alakparaméternek- a ténylegesen várható törésértékek skálaparaméter körüli

szórására utal. A Weibull-féle törési statisztika hátterében a minták véletlenszerűnek tekinthető belső hibaszerkezete áll. A törést okozó repedés ugyanis mindig egy belső hibából, mikrorepedésből indul. A lokális húzófeszültségre merőleges helyzetű és hosszú mikrorepedések a kritikusak. Annak ellenére, hogy a párhuzamos minták törése során jelentős lehet a szórás, a statisztikai jellemzői a különböző anyagoknak igen eltérőek lehetnek, így a Weibull statisztika bizonytalansága ellenére is az anyagok törékenységének fontos jellemzője. A Weibull statisztika bővebb leírása, használata az anyagok mechanikai tulajdonságainak tesztelésében, illetve különféle termékek élettartam meghatározásában megtalálható például [Abernethy 1998]-ban, vagy [Reliasoft]-ban.

A keménység nyomból kiinduló repedés , bár nem vezet a minta makroszkopikus töréséhez, a törési statisztika vonatkozásában azzal lényegében egyenértékű. A nyom körüli repedés azért áll meg kisebb-nagyobb távolság után, mert a lenyomat körüli feszültségtér a távolsággal rohamosan csökken.

A rideg anyagokon végzett Vickers-keménységmérések tapasztalata, hogy a terhelés növekedésével egyre nagyobb számban jelennek meg a nyom sarkaiból kiinduló repedések

Radiális repedések estén a Vickers lenyomat négy sarka négy lokális kitterjedésű törés-tesztnek felel meg. A szimmetria miatt a terhelt piramis sarkainál hasonló a mechanikai feszültségállapot, a repedések mégsem egyszerre jelennek meg. Az a sarok, amelynek környezetében véletlenül van kedvező mikrorepedés az anyagban bereped már viszonylag kis terhelés esetén, míg ahol ilyen nincs nem reped, esetleg még jelentősen nagyobb terhelés esetén sem. Különböző terhelésekkel végzett nagy számú lenyomat sarkaiban a repedések megjelenését vizsgálva lehetséges az anyag repedékenységének statisztikus értelmű jellemzése.

Az eljárás lényege az, hogy növekvő terheléseket alkalmazva mindig azonos N számú (ez a szám kellően nagy kell legyen) Vickers lenyomatot nyomunk az anyagba. A fej eltávolítása után mikroszkóp alatt megvizsgáljuk, hogy a különböző terhelésekkel készített nyomok sarkai milyen arányban repedtek be. Egy-egy adott terhelésnél a repedési arányt a

$$P_F = \frac{n}{4N} \qquad (3.9)$$

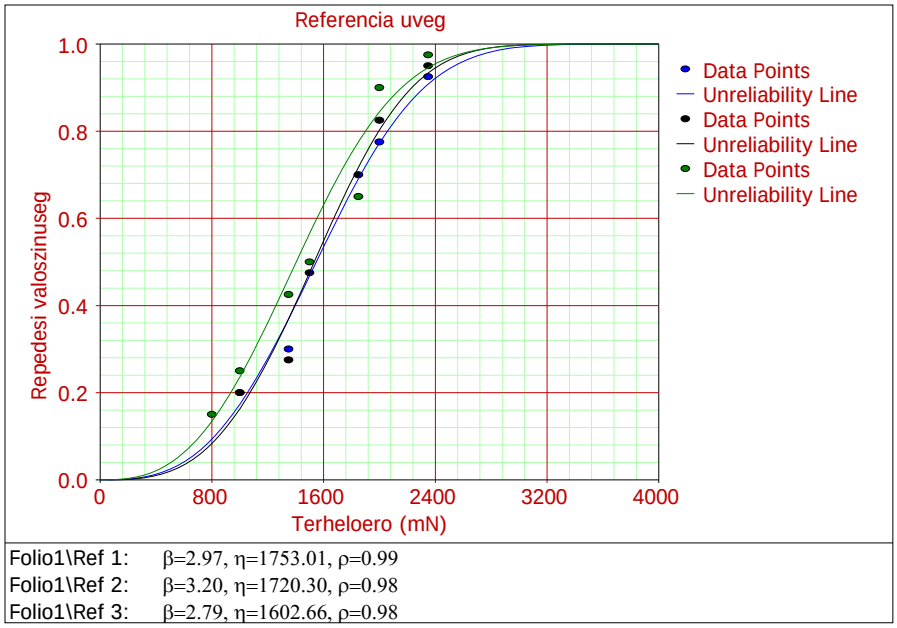
kifejezés adja, ahol n a repedések összesített száma, N az adott terheléshez tartozó nyomok száma. Kellően nagy N értékek esetén a formulával kapott repedési hányad a sarok berepedési valószínűségét adja adott terhelés mellett.

A definícióból következik, hogy P_F értéke csak 0 és 1 közé eshet. Megismételvén a fenti méréssorozatot különböző, egyre növekvő terhelések esetén megkapjuk a valószínűségeket a terhelő erő függvényében, az úgynevezett törési valószínűségi függvényt. A függvény különböző lesz a különböző repedékenységi tulajdonságokkal rendelkező anyagokra. A görbe elfogadhatóan leírható a klasszikus Weibull statisztikával analóg kifejezéssel

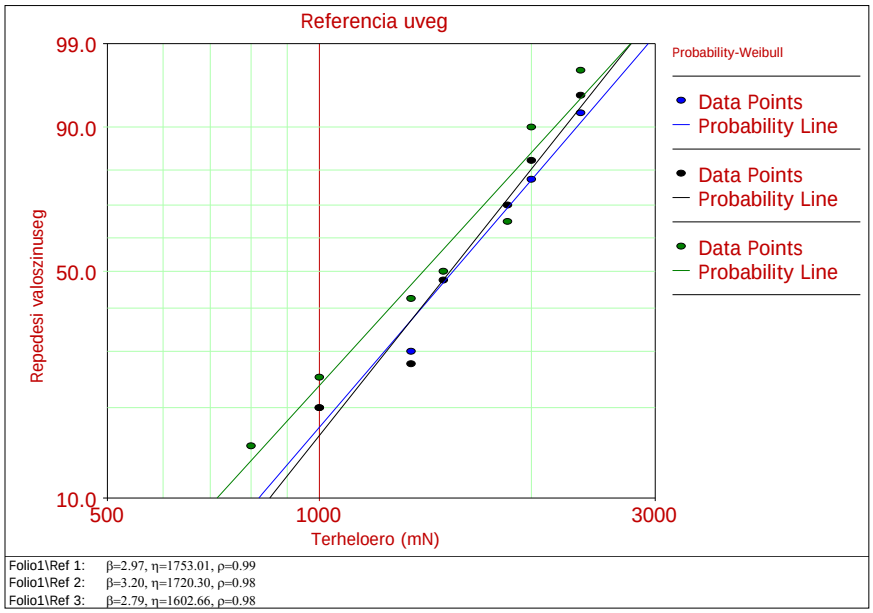
$$P(F) = 1 - e^{-\left(\frac{F}{F_0}\right)^m} \qquad (3.10)$$

ahol F a terhelőerő, F_0 és m az anyag repedékenységét jellemző. F_0 a skálaparaméter, mint fent utaltunk rá az $1/e \approx 0.63$ repedési valószínűséghez tartozó terhelőerő, neve repedési ellenállás (*crack resistance force*), míg m a görbe meredekségét leíró Weibull modulusz (alakparaméter).

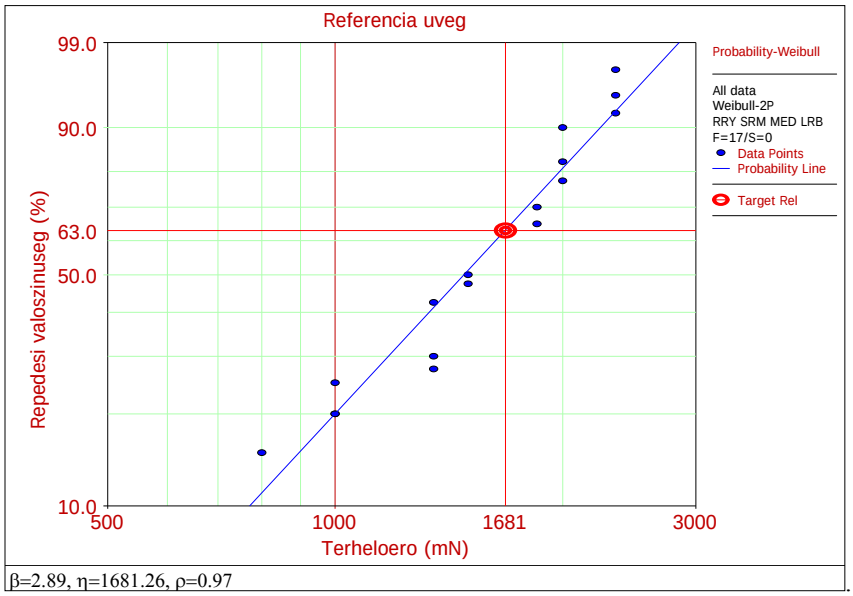
A módszerrel kapcsolatban fel kell hívni a figyelmet a klasszikus Weibull-mérés és a repedésstatisztikai vizsgálat közti lényeges elvi különbségre. Lényeges különbség, hogy a míg a klasszikus Weibull-vizsgálat mindig azonos anyagtérfogatra vonatkozik, lényegében ennek a térfogatnak a hibaszerkezetét teszteli, addig esetünkben a terhelés növekedése a feszültségtér kiterjedése nő, azaz a statisztikus mikrorepedések szempontjából fontos tartomány a méréssorozat során változik. Az elvi különbség ellenére a két statisztika hasonló jellegű. Ennek illusztrálására mutatjuk be a 3.9.a-c. ábrán síküveg lemezen többször is megismételt méréseink eredményét. Minden esetben jó korrelációt találtunk a mérések és a Weibull statisztika szerinti illesztés között. Ugyancsak jónak mutatkozott a három különböző mérés közötti egyezés is, a vizsgálat megismételhetősége megfelelő.



3.9.a. ábra. A repedési statisztika Weibull illesztéssel referencia üveg esetén. A három vonal a három különböző mérés eredményét mutatja. A mérések statisztikai hibahatáron belül kiválóan egyeznek. (Az élettartam kiértékeléseknél használt jelölési konvenció szerint az általam használt Weibull++ program az általunk m-el jelölt Weibull paramétert η-val (skálaparaméter), míg az F_0 repedési ellenállást β-bal (alakparaméter) jelöli. Ezt a jelölésmódot kell alkalmaznunk a további ábrákon is.)



3.9.b. ábra. A fenti repedési statisztika Weibull illesztéssel linearizálás után



3.9.c. ábra. A 3.9.b ábrán szereplő három mérés összevonása egyetlen satisztikává, linearizálás után. A piros pont a repedési ellenálláshoz (F_0) tartozó 63%-os repedési valószínűséget szemlélteti.

Lényeges különbség a két statisztikus vizsgálat közt a kapott moduluszok értékének eltérése. A repedésstatisztikából adódó "Weibull-modulusz" nem azonos a klasszikus hajlítóvizsgálatok során kapott Weibull-modulusszal. A Weibull eloszlás ugyanis a szélsőérték eloszlások egy esete, azaz a vizsgált tárgy viselkedését valamilyen tulajdonságának szélsőértéke, legkisebb vagy legnagyobb értéke fogja megszabni. Esetünkben a vizsgált térfogatban lévő legnagyobb repedés előtt koncentrálódik legjobban a feszültség, azaz a leggyengébb láncszemek eloszlása határozza meg az anyag viselkedését. Ismét igaz azonban, hogy a terhelés növelésével nő a vizsgált térfogat, tehát változhat a vizsgált térfogatban repedések eloszlása és maximális értéke is. Figyelembe veendő, hogy itt is igaz az, amit a kritikus törési szívósság esetében említettünk a mintában lévő nagy feszültség gradiensről. Ha ilyen van a mintában, akkor a keletkező laterális repedések hamissá tehetik a repedési statisztika módszerét is. Különösen igaz ez akkor, ha a mintában két réteg határán másfajta repedések képződnek. Később látni fogjuk, hogy a keménységmérő fej oldalánál is képződhetnek kúpos, repedések, Ezeket sem szabad a repedésstatisztika számításánál figyelembe venni. Gondot kell fordítani a minta befogására is. Ha ugyanis a befogáskor a mintát megfeszítjük (az általunk használt

téglalap alakú, vékony mikroszkóp tárgylemezzel könnyű ezt a hibát elkövetni), akkor az így a mintába vitt feszültség meghamisíthatja az eredményeket. A Vickers fej által keltett radiális repedések a felszín közelben futnak. Amennyiben a minta tömbi tulajdonságaira vagyunk kíváncsiak, akkor ezt a felületi réteget, illetve a benne esetlegesen felhalmozódott feszültséget el kell távolítani. Ez történhet a minta felszínének óvatos lecsiszolásával, vagy hőkezeléssel (amennyiben az relaxálja a feszültségeket).

3.5 Kísérleti eredmények

3.5.1. Mechanikai tulajdonságok

A vizsgált minták keménység (HV) és Young modulusz (E) értékeit a 3.2.a. táblázat mutatja. A kezeletlen mintákra kapott értékek jó egyezést mutatnak az irodalomban fellelhető adatokkal [Kurkjian 1995, Gong 2001, Warren 1995]. A táblázat tartalmazza mind a mikrokeménységmérés, mind pedig a hagyományos keménységmérővel végzett mérések eredményeit. A kétféle keménységmérési módszer között a minták többségénél a hagyományos keménységmérés a mikrokeménységmérőhöz képest 10-20%-kal kisebb értéket ad. Ennek legfőbb oka, hogy a 3.8. ábra alapján a mikrokeménységmérő a kisebb behatolási mélység miatt nagyobb súllyal veszi figyelembe a módosított rétegek hatását. Ezt az eredményt megerősíti Suszynska és szerzőtársai eredménye is, akik hasonló jelenséget tapasztaltak szintén K ioncserés eljárás után nátrium tartalmú lágyüvegekre [Suszynska 2001]. Ők a terhelőerő növekedtével szintén a keménység csökkenését tapasztalták, amit a mérőfej keltette repedéseknek tulajdonítottak. További okok lehetnek a két módszer közötti eltérések: a nem teljesen egyforma terhelési sebesség, az eltérő mérési mód (behatolási mélység kontra nyomátmérő), illetve az erősen inhomogén rétegek hatásának már említett változó aránya, esetleg a nagyobb nyomóerő miatti eltérő képlékeny deformációk. Az egyetlen jelentősebb eltérés a két keménység érték között a 60 perces ioncserés kombinált kezelést kapott minta esetében mutatkozott. Itt az eltérés megközelítette a 30%-ot. Ennek oka valószínűleg az, hogy ez a minta tartalmazhatja a leginhomogénebb réteget. Mivel minket

elsősorban a felületi réteg érdekel, ezért a mikrokeménységmérővel mért eredményekre koncentrálunk. A kétfajta mérésből levonható következtetések azonosak.

Minta	Vickers keménység (mikrokeménységmérő) (Gpa)	Vickers keménység (hagyományos keménységmérő) (Gpa)	Young modulusz (Gpa)	E/H
Referencia	5.7 ±0.3	5.1 ±0.4	76 ±10	14.9
Implantált	5.7 ±0.4	5.1 ±0.3	79 ±7	15.5
K30	6.7 ±0.4	5.6 ±0.4	75 ±6	13.4
K60	7.2 ±0.4	5.7 ±0.5	83 ±10	14.6
Kar30	5.9 ±0.3	5.3 ±0.3	72 ±8	13.6
Kar60	7.3 ±0.4	5.2±0.6	77 ±10	14.8

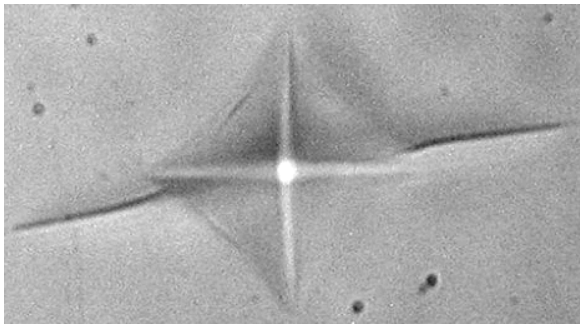
3.2.a. táblázat. A különbözőképpen kezelt minták keménység és Young modulusz értékei, illetve a Young modulusz és a keménység hányadosa

Minta	Látszólagos törési szívósság (MPa*m^0.5)	Weibull modulusz (m)	Repedési ellenállás (F0)	Weibull illesztés korreláció	Feszültség (Mpa)
Referencia	1.04 ± 0.05	2.9	1681	0.97	-
Implantált	1.14 ± 0.05	4.2	4123	0.98	13
K30	1.53 ± 0.09	3.4	3866	0.98	130
K60	1.69± 0.14	5.6	3778	0.93	173
Kar30	1.34 ± 0.14	3.7	2836	0.93	70
Kar60	1.50 ± 0.14	4.1	6637	0.99	109

3.2.b. táblázat. A különbözőképpen kezelt minták $K_{I,A,}$ repedési statisztika és a kezelés hatására létrejött nyomófeszültség értékei.

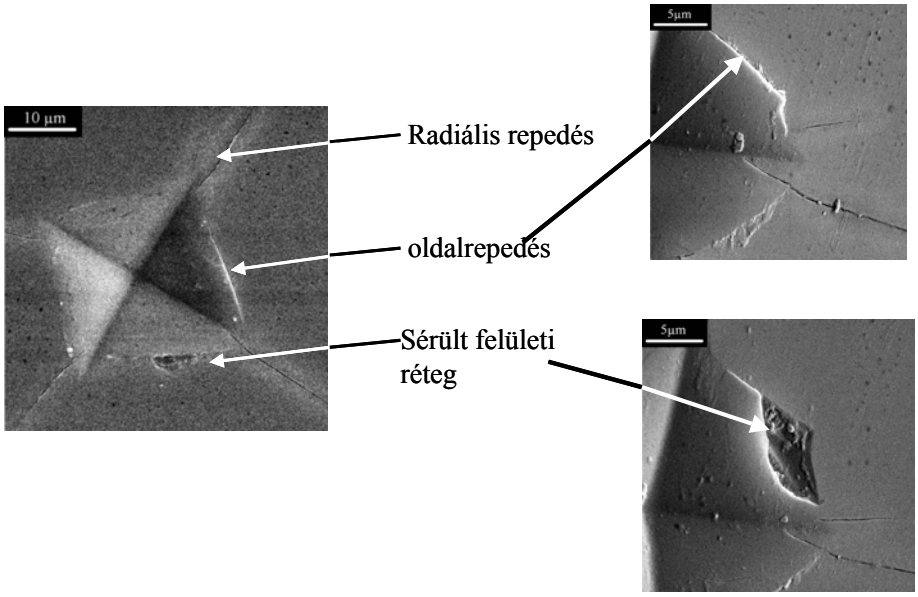
Az ionimplantáció önmagában nem okozott kimutatható szignifikáns változást a Vickers keménység értékében. A hosszabb ideig történő ioncsere azonban statisztikusan szignifikánsan növelte a keménység értékét. A 30 perces ioncserét követő ionimplantáció csökkentette a keménységet az implantálatlan, csak ioncserélt mintához képest. Másfelől viszont a hosszabb, 60 perces ioncserés kezelést követő ionimplantáció nem okozott keménységváltozást. A Young moduluszt illetően az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között sem a 30 perces, sem pedig a 60 perces ioncserés kezelés nem okozott kimutatható változást. Hasonlóan, az ion implantáció sem változtatta meg a Young moduluszt.

3.5.2. Törési szívósság és Repedésstatisztikai eredmények



3.10. ábra. Palmquist és másodlagos radiális jellegű repedés referenciaüvegen

A 3.10. ábra az ioncserés eljárással módosított üvegben a Vickers-nyom sarkainál keletkezett repedések mikroszkópi képét mutatja. A bemutatott repedések ún. másodlagos radiális repedések. Amíg a radiális repedések esetén a repedés a nyom sarkából indul és egyenes folytatása a nyom átlójának, addig a másodlagos radiális repedés a sarkok mellől indul és néhány fokkal eltér az ideális iránytól. A 3.11 ábra az ionimplantált üveg repedéseit mutatja.

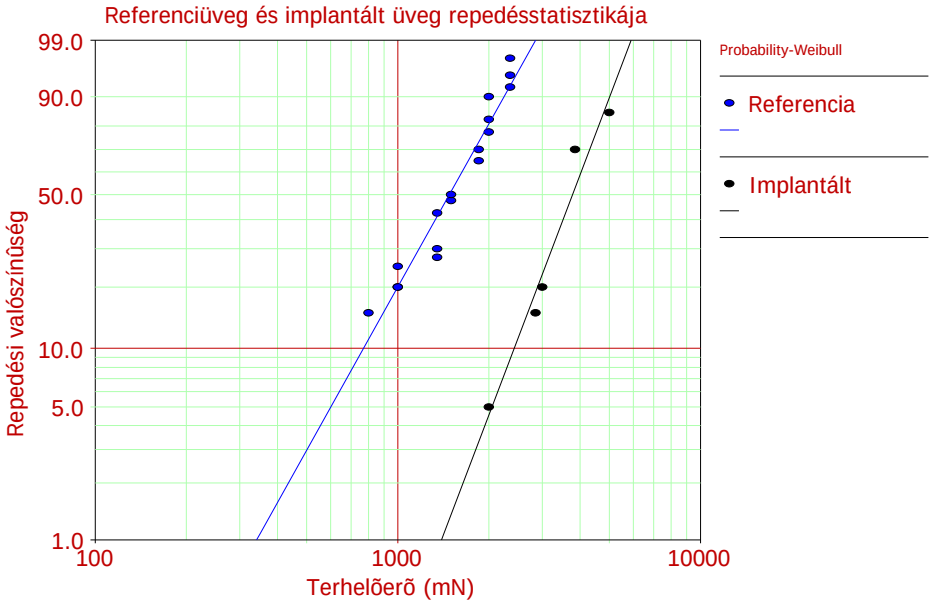


3.11. ábra. Ionimplantált mintán tapasztalt repedések

A radiális repedések mellett az ionimplantált mintánál a Vickers nyom oldalánál is megjelentek repedések. Megjelenésük az inhomogén feszültségű felületi rétegnek tulajdoníthatóak. [Cook 1990] az ilyen kúpos jellegű repedéseket anomálisan viselkedő (sűrűsödő) kvarcüvegen figyelte meg. Magyarázatként szerkezeti okokat adtak meg. Néhány esetben a felület sérülését, kipattanását is tapasztaltuk. A kipattant anyag elenyésző, mind mennyiségében, mind pedig a Vickers nyom és a minta érintkezési felületéhez viszonyítva, ezért hatását elhanyagolhatjuk. A kipattanás mélysége a kép alapján mélyebbnek tűnik, mint az implantált réteg vastagsága, elképzelhető, hogy a repedés mélyebbre hatolt. Az általunk tapasztaltakhoz hasonlóan a felületi réteg lepattanását figyelte meg Malzbender és szerzőtársai is [Malzbender 2000] is. Ők üveg felületére optikai célzattal elhelyezett rétegek hatását vizsgálták Berkovich indentációval. A rétegvastagság az általunk implantációval módosított rétegvastagsághoz (0.1 μm) képest nagy, 3-20 μm között volt. Már viszonylag kicsi, 250 mN terhelésnél is a nyom mindhárom oldalán nagy kiterjedésű, gyakorlatilag összeérő kör alakú laterális repedéseket tapasztaltak, és néhány esetben egy-egy ilyen kör kipattant. A kipattanás az alkalmazott réteg és a hordozó határán történt. Bár esetünkben a repedés mélyebbre hatolt, mint a rétegvastagság, valószínű, hogy a keletkezésében szerepe van az implantációval módosított réteg határának, azaz az inhomogén felületi réteg szerepet játszik a repedések keletkezésében.

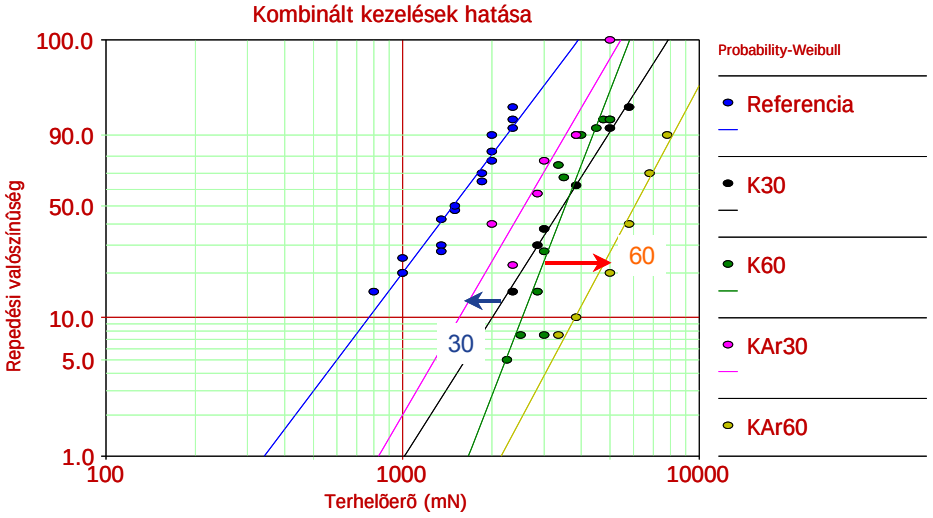
A 3.2.b. táblázatban összefoglaltuk a látszólagos törési szívósság ($K_{I,A}$), a Weibull modulusz (m) és repedési ellenállás (F_0) értékeit, a Weibull illesztés korrelációját, valamint a mintában lévő, (3.8) alapján számolt feszültséget a különböző kísérleti körülményekre. A legfontosabb linearizált Weibull illesztések a 3.12.a.-b. ábrán láthatóak.

Az általunk alkalmazott kezelések során az ionimplantáció mintegy 10%-os változást okozott $K_{I,A}$ értékében. Ugyanakkor mind a 30, mind pedig a 60 perces ioncserés eljárás ettől nagyobb mértékben emelte meg azt. Bár a látszólagos törési szívósság értéke a 60 perces ioncserés eljárás után statisztikusan szignifikánsan nagyobb, mint a 30 perces kezelést követően, a dupla idejű kezelés mindössze 10%-al emelte meg $K_{I,A}$ értékét. **Mind az ionimplantáció, mind pedig az ioncserés eljárás növelte a törékenységre jellemző karakterisztikus erőt (F_0).**



Folio1\All data: β=2.89, η=1681.26, ρ=0.97
Folio1\Impl: β=4.24, η=4123.28, ρ=0.98

3.12.a. ábra. Referenciaüveg és implantált üveg összehasonlítása



Folio1\All data: β=2.89, η=1681.26, ρ=0.97
Folio1\K30: β=3.44, η=3865.80, ρ=1.00
Folio1\K60: β=5.63, η=3777.74, ρ=0.93
Folio1\Kar30: β=3.74, η=2836.21, ρ=0.93
Folio1\Kar60: β=4.08, η=6636.73, ρ=0.99

3.12.b ábra. A kombinált kezelések hatása a repedési statisztikára

A kombinált kezelés, az ioncserét követő ionimplantáció hatása már kevésbé egyértelmű. A 30 perces ioncserét követően a karakterisztikus erő értéke csökkent, bár

statisztikusan szignifikánsnak a változást csak 90%-os konfidencia szinttel nevezhetjük. A 60 perces ioncserét követő ionimplantáció után viszont 90%-os konfidenciaszinttel a karakterisztikus erő növekedését tapasztaltuk. A Weibull paraméter (m) értéke csak csekély mértékben változott. A 60 perces ioncserés eljárást leíró paraméter értéke a vártnál magasabbnak mutatkozott, ami a többinél kicsit kevésbé jó illesztésnek tudható be.

A repedéshosszakból számolt feszültségértékek az ioncserén átesett minták esetében jó egyezést mutatnak a 3.1.a ábra értékeivel. A 3.1.a. ábrán használt üveg Na tartalma mintegy kétszerese volt a mi által használt mintáénak, várható tehát, hogy a feszültség legnagyobb értéke esetünkben legföljebb körülbelül a fele legyen a 3.1.a ábra szerinti legnagyobb, felszín közeli értékének, azaz körülbelül 250 MPa. Valójában ettől is kisebb érték várható, mert mi 30, illetve 60 perces kezelést használtunk a 3.1.a. ábra szerinti 24 órás kezeléssel szemben. Amennyiben föltesszük, hogy 3.1. formula alapján a diffúzió és így a feszültség is a kezelési idő négyzetgyökével arányos, akkor a feszültség várt minimális értéke a 30 perces ioncserés kezelés esetében körülbelül 35 MPa. A mért érték – 130 MPa – a várt legkisebb és legnagyobb érték között van. A dupla idejű ioncserés kezelés a várakozásnak megfelelően növelte a mintabeli feszültség értékét.

Az ionimplantált minta esetében a repedések kiterjednek az implantáció által már nem módosított rétegbe is. A tapasztal érték - 13 MPa - emiatt a felszíni, módosított réteg feszültségének alulbecslése.

Összegzésképp megállapíthatjuk, hogy a kezelésektől függően a repedési ellenállás jelentős növekedése érhető el.

3.6. Az eredmények értelmezése

3.6.1. A Vickers keménység változása

Implantáció esetében első látásra meglepőnek tűnik, hogy a kezelés nem volt hatással a keménység értékére. A 3.1. fejezetben láttuk, hogy az ionimplantáció direkt szerkezeti sugárkárosodás révén és elektronátmenettel összefüggő változtatások útján változtathatja meg a minta szerkezetét. A szerkezeti változások az összetétel megváltozásával is járhatnak, amik szintén hatással vannak a minta keménységére. A Na^+

ionok számának csökkenése szabadabb elmozdulási lehetőséget eredményez az üvegben, emiatt csökkenti a minta keménységét. Ugyanakkor a kötések rekombinációjakor néhány ≡Si-O kötés egy új, nagyon erős ≡Si-O-Si≡ kötést hozhat létre, ami viszont a keménység növekedéséhez vezet. Bull és Page szerint kisebb implantációs dózisoknál inkább a Na^+ ionok elvándorlása okozta keménység csökkenés a jellemző folyamat, míg a dózis emelése az utóbbi, a sugárzási károsodás okozta folyamatokkal összefüggő változásokat helyezik előtérbe és végül a minta keménysége a kezeletlen mintáéhoz közeli érték lesz. Az általunk alkalmazott implantációs dózis ebben a tartományban van (a referencia és az implantált minta Vickers keménysége között eltérés nem mutatható ki), jó egyezésben van az említett szerzők eredményével.

A referencia és az implantált minta keménységének mélységfüggését hasonlítja össze a 3.13.a. ábra. A mérés kezdeti szakaszában mindkét minta keménysége magas értéken indul és rohamosan csökken, bár az implantált üveg keménysége kisebb, mint a referencia minta keménysége. A mindkét esetben megfigyelhető keménységcsökkenés Vickers piramis csúcsának véges görbületével magyarázható. Mivel a Vickers fej csúcsa nem ideálisan pontszerű, hanem tompa, a fej behatolása a felületbe csak nagyobb terheléseknél indul meg, a keménységet kalkuláló program viszont ideális geometriát rendel a mélységhez, így az erő osztását a ténylegesnél sokkal kisebb felülettel végzi el, ami látszólagos keménységnövekedést eredményez. A hasonló jellegű csökkenés ellenére az implantált minta keménysége egyértelműen kisebb, mint a kezeletlen üvegé.

A keménység kb. 150 nm-es benyomódási mélységnél minimális, majd kicsit növekszik és 200nm körül állandósul. Ezen a szakaszon már nincs különbség a két minta között. A jelenség az üvegekre általánosan jellemző korrózió felületgyengítő hatásával magyarázható. A korrózió oka a légkör vízpára tartalma.: A víz ugyanis képes megbontani a felületen lévő mikrorepedések csúcsán a kötéseket, és ezáltal gyengíti a szerkezetet. Az üveg felületi rétegének keménysége tehát általában kisebb, mint a belsőbb tartományoké. Az implantálás a felület felületi réteget – bár nagyon vékony rétegben, de tovább roncsolta.

A minimumérték után a görbe állandósul. A kezdeti, körülbelül 100 nm-es tartomány éppen az, ahol a direkt szerkezeti változás a legnagyobb értékét veszi fel, az elektronszerkezettel összefüggő pedig körülbelül a felénél van. Ebben a tartományban az

implantált görbe a referencia görbe alatt fut. Ez utalhat arra, hogy az implantálás elsősorban a felülettől csökkenő tendenciát mutató elektronátmenettel összefüggő változás révén csökkenti a felületi réteg keménységét. Elképzelhető az is, hogy ez a változás a leginkább korrodált felületi rétegre vonatkozik. Elképzelhető azonban az is, hogy a felületi réteg változása az ionporlasztás okozta roncsolásnak, illetve az általában redukáló hatású preferenciális porlasztás okozta felületi összetétel-változásnak A keménységmérés eredménye összhangban van a mikroszkópi megfigyelésekkel is. A 3.10. ábra szerint a piramis lenyomatának oldalai enyhén befelé görbülnek, míg a 3.11. ábrán ez nem figyelhető meg . Ez a 3.3. ábra alapján azt mutatja, hogy az implantálás után a minta felülete képlékenyebb lett, jobban idomult a benyomófejhez. Ez egyezésben van a keménység tapasztalt csökkenésével. A referencia és az ionimplantált minta görbéje a korrodeált rész után gyakorlatilag nem különbözik egymástól.

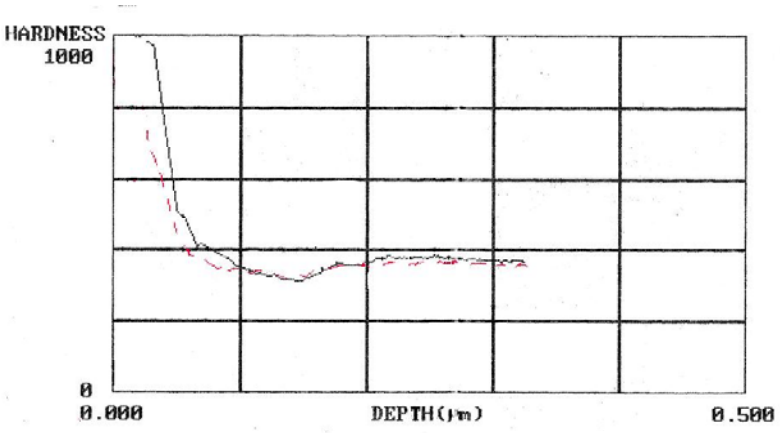
A 3.13 b. ábra a 60 perces diffúziós ioncserén átesett és az ioncsere után még implantált dinamikus keménységének mélységfüggését mutatja.. A nagyon kis benyomódások tartományában itt is megfigyelhető a csúcs tompaságából adódó látszólagos keménységváltozás. Az implantáció keménységcsökkentő hatása kevéssé, de a legfelső, 100 nm-es rétegben mégis érzékelhető. A 3.13.a. ábra grafikonjaival összehasonlítva szembetűnő, hogy nem figyelhető meg az üveg korróziójával magyarázott keménység-minimum. **Ez arra utal, hogy a meleg alkáli-só fürdőben végzett ioncsere regenerálta a szerkezet korrózió okozta hibáit**.

Megállapíthatjuk, hogy az implantálás okozta hatás a minta felületének közvetlenül roncsolt rétegére koncentrálódik, a mélyebb rétegeket is érintő, makroszkópikus keménységre való hatás nem kimutatható.

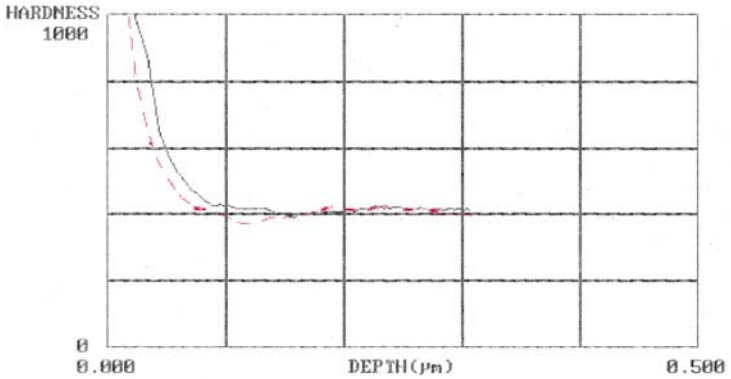
Az ioncserés folyamat során a Na^+ ionokat K^+ ionokra cseréljük, ami – a K^+ ionok nagyobb méretének köszönhetően – nyomófeszültséget eredményez a minta érintett részében. A feszültség okozta keménységnövekedést megbecsülhetjük a 3.11. formula segítségével:

$$\Delta HV \sim 3 * \sigma \quad (3.11)$$

ahol ΔHV a σ feszültség okozta keménységnövekedés.



3.13.a. ábra. A referencia (folytonos vonal) és az implantált minta (szaggatott vonal) keménységének mélységfüggése



3.13.b. ábra. A 60 perces ioncserén (folytonos vonal) az azt követő implantáción átesett minta (szaggatott vonal) keménységének mélységfüggése

Tételezzük fel a 3.1.a. ábra szerinti, jó közelítéssel lineárisan csökkenő feszültségprofilt. A 60 perces ioncserés kezelés esetén az átlagos behatolási mélység (1.3 μm) két oldalán 4-4 darab 0.3 μm vastag réteg található, amiben a feszültség lineárisan csökken, az ettől mélyebb rétegekben már nem várható számottevő feszültségnövekedés. A 3.8. ábra szerinti összegzése a rétegek okozta hatásnak mindössze körülbelül 300 MPa feszültségnövekedést jósol, szemben a tapasztalt ~1500 MPa-al. Ez a puszta mérethatás melletti egyéb, a minta képlékeny nyírási tulajdonságait befolyásoló folyamatokra utal. A

kombinált kezelést illetően várakozásaink szerint az elektronszerkezettel összefüggő folyamatok K->Na cserét követő ionimplantáció során kevésbé lesznek hatékonyak. Egyrészt a K^+ ion kevésbé elektronnegatív, mint a Na^+ ion, az elektron jobban kötődik az oxigénhez, így az oxigénből az implantált ionba történő elektronátmenet kevésbé valószínű. Másrészt a K^+ és Na^+ ionok együttes jelenlétében fellép az úgynevezett kevert alkáli effektus, ami az említett ionok üvegbeli mobilitásának és diffúziójának csökkenéséhez vezet (A K nagyobb mérete önmagában is nehezebb diffúziót jelent) [Scholze 1991]. Ugyanakkor a sugárzási károsodás okozta hatás és a felszakított kötések erősebbé válása ugyanolyan hatékonysággal kell működjön mind az ioncsere nélküli, mind pedig az ioncserét követő ionimplantációs kezelés esetében (sőt a K^+ még kevésbé tudja a Si-O kötéseket felszakítani, tehát a keménységcsökkentő hatás még gyengébb lesz). Tapasztalataink megfelelnek a várakozásainknak. Az ioncserélt minta ionimplantáció során bekövetkező relatív keménységváltozásának (az ioncserét követő ionimplantáció utáni érték és az ioncsere utáni érték különbségének) növekedni kell a minta kálium tartalmának az értékével, azaz az ioncsere időtartamával. A 30 perces ioncserés kezelés esetében az ionimplantáció csökkentette a keménység értékét. Ez azt jelenti, hogy az elektronszerkezettel összefüggő változások aktívak. A hosszabb, 60 perces ioncserés (és emiatt a kezelt minta nagyobb kálium tartalmát eredményező) kezelés esetében a keménység értékének változását nem tapasztaltuk, az elektronszerkezettel összefüggő hatás – mint vártuk – kevésbé működik.

A keménységet illetően megállapíthatjuk, hogy a kombinált – ioncserét követő ionimplantációs kezelés – az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között nem eredményezte a keménység értékének növekedését egyik önálló kezeléshez képest sem. Akár az implantáció egyszerű, akár kombinált kezelés során történő változásait is akarjuk kihasználni a jövőben üvegek mechanikai tulajdonságainak javítására, sajnos figyelembe kell venni bizonyos relaxációs folyamatokat. Bull és Page az implantálás után két évvel vizsgálta meg a mintákat és a kezeletlen mintával megegyező értéket kapott. Ez az implantáció okozta hatások relaxálódására utal. Egy ilyen relaxációs folyamat kötődhet például nátrium ionok fokozódott diffúziójának többlépcsős folyamatához [Célarié 2007]. A hosszútávú feszültségrelaxációs folyamatok vizsgálata, illetve kapcsolatuk az általunk

alkalmazott kombinált kezelésekkel ígéretesnek mutatkozik egy különálló, új vizsgálatsorozat indításához.

3.6.2. A repedések keletkezése és a repedésekkel szembeni ellenállás

A repedések keletkezésének vizsgálatához érdemes felidézni először a 3.3.2. fejezetben mondottakat. Feltettük, hogy ha az f*E/H értékben számottevő változást nem tapasztalunk, akkor a tapasztalt változásokért a mint feszültségállapotában bekövetkezett változás a felelős. vizsgáljuk meg f, E és H értékeit! Az f paraméter a minta sűrűsödését mutatja. Kurkijan nátronüveg esetén szobahőmérsékleten a képlékeny deformáció meghatározó mechanizmusának a nyírást találta, sűrűsödést csak a 77 K-es mérés mutatott [Kurkijan 1995].. Az f paraméter értéke a szobahőmérsékleten és 77 K-es hőmérsékleten sűrűsödő kvarc értéke is mindössze f=0.85 [Cook 1990]. [Witvrouw 1993] kristályos Si ionbombázás közbeni amorfizációjára említ 1.7%-os sűrűségnövekedést. Nem valószínű tehát, hogy az f paraméter változása olyan mértékű volna, hogy jelentősen befolyásolná az f*E/H szorzat értékét.

Az E/H értékek változását feltüntettük a 3.1. táblázatban. Nem valószínű, hogy E és H mérési hibája miatt a kettő hányadosánál tapasztalt pár %-os változás statisztikusan szignifikáns lenne. Pusztán a trendeket nézve az ionimplantálás minden esetben pár %-al emelte a hányados értékét, míg az ioncserés eljárás csökkentette, bár ismét hangsúlyozzuk, hogy ez a változás statisztikailag nem szignifikáns. Feltehetjük tehát, hogy a teljes f*E/H érték nem változik jelentősen az alkamazott kezelés során. **Korábbi megállapításunk szerint ez azt jelenti, hogy a repedési sajátságok tapasztalt változásáért a mintában lévő belső feszültségek a felelősek, amely feszültségek a mérőfej által keltett feszültségtérrel összegződnek, azt jelentősen módosítják.**

A törési szívósság az anyagok terheléssel szembeni ellenállásának mérőszáma. A keménységméréskor a fej terhelését növelve nő a feszültség a mintában, ami fokozott növekedést jelent az anyagban lévő mikrorepedések környezetében. Amint a feszültség koncentrációs faktor egy mikrorepedésnél (homogén terhelés esetén a legnagyobb mikrorepedésénél) eléri a kritikus törési szívósság értékét, megindul a makroszkópikus mértékű repedésterjedés. A belső feszültségeket tartalmazó mintákban a külső (például a

benyomódás által keltett) és belső feszültségek szuperponálódnak, aminek hatása a mikrorepedések körül megsokszorozódva jelentkezik, ezért jelentős hatása van a nyom körüli látható (makroszkopikus) repedések kialakulására. A repedés csúcsában lévő feszültség a minta belső maradó feszültségének és a keménységmérő fej által keltett feszültségtérnek a szuperpozíciója. Az alkalmazott kezelések hatására megváltozhat a mikrorepedések eloszlása is: az ionimplantáció során említett kötésátrendeződési folyamatok, a meleg KNO_3-as fürdő által okozott felületi relaxáció mindegyike elvileg megváltoztathatja a mikrorepedések nagyságát. A látszólagos kritikus törési szívósság mérésekor tehát ezeket a folyamatokat is figyelembe kell venni, nem tudjuk őket a vázolt méréssel elválasztani. A kezeletlen referenciaminta és a különböző kezeléseknek alávetett anyagok repedési viselkedésének változása tehát az anyagban lévő belső feszültség megváltozását mutatja. Úgy az ionimplantáció, mind az ioncsere nyomófeszültséget keltett az anyagban. Ez a keletkezett nyomófeszültség ellensúlyozza a mérőfej benyomódása okozta húzófeszültséget, és ezáltal csökkenti a repedésképződés valószínűségét. **A repedési ellenállás értékeinek növekedése azt mutatja, hogy mind az ionimplantáció, mind az ioncserés eljárás növeli a repedésképződéssel szembeni ellenállást, más szóval az anyagba vitt nyomófeszültség csökkenti a repedékenységre való hajlamot.** A nagyobb változást az ionimplantáció okozta. Ez magyarázható azzal a ténnyel, hogy a radiális repedések a Vickers nyom sarkaiból a felszín közelében keletkeznek. Mind az elektronikus, mind pedig a szerkezeti változást okozó hatások képesek kötések felszakítására, azaz - elvileg - hibák, mikrorepedések keltésére A létrejött nyomófeszültség azonban úgy tűnik, hogy képes ezeket a folyamatokat ellensúlyozni, a mikrorepedéseket bezárni. Elképzelhető, hogy a keletkezett hibák - felszakadt kötések – egy része relaxációs folyamatok eredményeként eltűnik az anyagból. Ilyen relaxációt eredményezhet pl. , hogy néhány ≡Si-O kötés egy új, nagyon erős ≡Si-O-Si≡ kötést hozhat létre, azaz kijavítja a megrongálódott szerkezetet. Nem szabad elfelejtkezni arról sem, hogy a lövedék végülis teljes mozgási energiáját disszipálja a mintában. A lokális melegedés szintén segítheti a relaxációt. Ez a hőhatáson alapuló relaxáció jelentős lehet az ioncserés eljárás esetében, hiszen ott a sóolvadék magasabb (bár az üveg lágyulási pontja alatti) környezeti hőmérsékletet jelent. A 3.6.1. fejezetben utaltunk rá, hogy ez a kezelés csökkenti az üveg felületi korrodált réteg hibáit, amely

hibák gyakran kiindulópontjai a repedéseknek. Tapasztalataink szerint a repedési ellenállás már viszonylag rövid ioncserés kezelésekkel is elérhető. A hosszabb kezelési idő viszont nem javította tovább az eredményt. Ez arra utal, hogy a meghatározó repedések az üveg közvetlen felületi rétegében keletkeznek és a hosszított idejű kezelés már nem tudott sokat javítani a tulajdonképpen már megjavított felületi rétegen. A tapasztalatokat összegezve megállapíthatjuk: **Mindkét alkalmazott módszer – az implantáció és a diffúziós felületi ioncsere - ígéretes lehetőség az üvegek repedékenységének csökkentésére.**

Az ioncsere után végrehajtott ionimplantáció hatása azonban nem ilyen egyértelmű. Az ioncserét követő implantáció hatására a minta látszólagos törési szívóssága csökkent, ami arra utal, **hogy az utólagos implantáció csökkentette az ioncsere által a mintába vitt feszültséget. A repedésstatisztikai vizsgálatok eredménye nem ilyen egyértelmű- Úgy tűnik, hogy az ioncsere körülményeitől függően változhat az utólagos implantálás hatása, a minta repedéssel szembeni ellenállás nőhet, de akár csökkenhet is** (látsd a 60, illetve 30 perces változást mutató nyilakat a 3.12.b. ábrán). Ennek pontos magyarázatát nem tudjuk megadni. Elképzelhető, hogy a nagyobb K^+ tartalom esetén előtérbe kerül valamilyen relaxációs mechanizmus, ami a kisebb feszültség ellenére visszaszorítja a repedések keletkezését. Hasonlóan magyarázza tapasztalatait Bull és Page [Bull 1992], akik két elkülönülő feszültségcsúcsot tapasztaltak az alkalmazott dózis függvényében üvegeken végzett széles spektrumú implantációs kezelések hatására. Elképzelhető az is, hogy a kettős kezelés által létrejött inhomogén feszültségprofil áll a tapasztaltak hátterében. Ez egy lehetséges kutatási irány felé mutat: érdekes lenne megvizsgálni, hogy hogyan függ össze az ionimplantáció során fellépő relaxációs mechanizmus a mintában lévő különböző feszültségprofilokkal.

Összefoglalás

Összegzésképp megállapíthatjuk, hogy a repedésstatisztika módszere alkalmasnak bizonyult az anyagok repedékenységi tulajdonságainak vizsgálatára. Az ionimplantáció önmagában nem okozott kimutatható szignifikáns változást a Vickers keménység értékében, az ioncsere azonban növelte a keménység értékét. Az ioncserét követő

ionimplantáció hatása függ az ioncsere mértékétől: nagyobb mértékű ioncsere a Vickers keménység kisebb mértékű csökkenését eredményezte. A jelenséget azzal magyaráztuk, hogy implantált Ar^+ ion és az ioncserével bejuttatott K^+ ion között kevésbé effektív az üvegbeli alkáli-oxigén kötések felszakításával járó úgynevezett elektronikus kölcsönhatás, mint az Ar^+ ion és az eredetileg üvegalkotó Na^+ ion esetében. Az általunk alkalmazott körülmények között a kombinált kezeléssel nem sikerült a keménység értékének növekedését elérni egyik önálló kezeléshez képest sem. Mind az ionimplantáció, mind pedig az ioncserés kezelés nyomófeszültséget keltett az anyagban. Mindkét önálló kezelés növelte a látszólagos törési szívósságot és a repedési ellenállás mértékét is a kezeletlen mintához képes, azaz csökkenttette a minta repedékenységre való hajlamát. Mindkét esetben a tapasztalt változásokért a minta belső feszültségeinek megváltozása, illetve a mikrorepedések eloszlásának változása a felelős. Az ionimplantáció esetében a keltett nyomófeszültség és a relaxációs mechanizmusok ellensúlyozzák a szerkezeti károsodás repedékenységre gyakorolt hatását. A relaxáció hatását a viszonylag magas hőmérsékleten végzett ioncserés eljárás esetében is figyelembe kell venni. Mindkét módszer ígéretes alkalmazási lehetőségeket kínál az üvegek repedékenységének csökkentésére. Az ioncserét követő implantáció csökkenti a látszólagos törési szívósságot, jelezvén, hogy utóbbi relaxálja az előbbi által bevitt nyomófeszültséget. A kialakult inhomogén feszültségprofil miatt a repedékenység és a feszültségrelaxáció hatásának értelmezése egy új lehetséges kutatási irányt jelöl ki.