

## Wpływ udziału rozproszonej fazy metalicznej na własności termomechaniczne tworzywa korundowego

### 1. WPROWADZENIE

Podstawową wadą tworzyw ceramicznych, w tym również korundowych, ograniczającą ich zastosowanie jako materiałów konstrukcyjnych, jest niska odporność na pękanie (kruchłość). W celu poprawienia tej cechy, wykorzystuje się znaną w układach metalowych technikę dyspersji cząstek "drugiej" fazy, metalicznej lub niemetalicznej [1-7]. Obserwowany wzrost pracy pękania w układach wzmacnianych dyspersyjnie jest związany zwykle z oddziaływaniem frontu spękania z "drugą" fazą, zaś jako mechanizmy absorbujące energię wymienia się: stopień spękania, odchylenie spękania i wydłużenie frontu spękania [8].

Innym mechanizmem, który również może podwyższać pracę pękania, jest oddziaływanie frontu spękania z istniejącymi już w tworzywie mikrospekami [9-11]. Najbezpieczniejszą metodą tworzenia kontrolowanych mikrospekami jest wprowadzenie ziarn "drugiej" fazy o znacznej różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej w stosunku do materiału matrycy. W czasie studzenia od temperatury spiekania do temperatury otoczenia, w tak skomponowanym materiale, powstałe naprężenia mogą powodować pękanie matrycy. Naprężenia rozciągające, jakim poddawana jest matryca wokół sferycznych ziarn o promieniu  $R$  są dane wyrażeniem [12]:

$$\sigma_t = \frac{(\alpha_m - \alpha_d) \cdot (T_1 - T_0) \cdot (R/r)^3}{2 [(1 + \nu_m) : 2 E_m + (1 - 2\nu_d) : E_d]} \quad (1)$$

gdzie:  $\alpha_{m,d}$  ( $\alpha_m > \alpha_d$ ),  $\nu_{m,d}$  i  $E_{m,d}$  są odpowiednio współczynnikami rozszerzalności cieplnej, współczynnikami Poissona i modułami Younga dla matrycy i ziarn fazy zdyspergowanej,  $T_1$  jest temperaturą, poniżej której naprężenia nie są relaksowane ( $\sim 1273$  K), zaś  $T_0$  jest temperaturą otoczenia, a  $r$  jest odległością od centrum ziarna fazy zdyspergowanej.

Chociaż maksimum naprężeń rozciągających jest niezależne od wymiarów ziaren fazy zdyspergowanej, spękania są obserwowane tylko w sąsiedztwie większych ziarn [13, 14], a zatem musi istnieć krytyczna wielkość ziarn  $D_c$ , poniżej której spękania się nie tworzą.

W oparciu o równowagę energetyczną, Lange [5] wyprowadził zależność dla krytycznej wielkości ziarn  $D_c$ :

$$D_c \geq d/\sigma_t^2$$

gdzie:  $c$  - stała dla danej pary materiałów matrycy i ziarn fazy zdyspergowanej,  
 $\sigma_t$  - wielkość naprężeń rozciągających w matrycy.

Biorąc powyższe pod uwagę, z racji znacznej różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej ( $\alpha_{Al_2O_3} = 8.0 \times 10^{-6} \cdot C^{-1}$ ,  $\alpha_{Mo} = 5.1 \times 10^{-6} \cdot C^{-1}$  [15], wyraźnego podwyższenia odporności na pękanie tworzywa korundowego należałoby oczekiwać w wyniku wprowadzenia fazy metalicznej w postaci proszku molibdenu. Zbadaniu wpływu udziału tegoż proszku na własności termomechaniczne tworzywa korundowego i ocenie rzeczywistych mechanizmów wzmacniania poświęcone zostało niniejsze opracowanie.

## 2. SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBEK I PRZEPROWADZENIA BADAŃ

Do badań wytypowano tworzywo korundowe o następującym składzie chemicznym:

tlenek glinu	- 99.55% wag.
tlenek magnezu	- 0.20% wag.
tlenek itru	- 0.25% wag.

Podstawowym składnikiem omawianego tworzywa był ałunowy tlenek glinu produkcji Zakładu nr 4 CNPME w Skawinie, o czystości 4N i średnim uziarnieniu poniżej 0,5  $\mu m$ . Pozostałe dwa składniki były czystości: cz.d.a.

Składniki wyjściowego tworzywa korundowego ujednorodniano przez mieszanie w wodzie destylowanej w młynku kulowym przez okres 48 h, po czym suszono do wilgotności równowagowej.

Zestawy tworzywa korundowego z proszkiem molibdenu (udziały wagowe 0-50%) o średnim uziarnieniu 1,6  $\mu m$  (prod. Starck, RFN) przygotowywano przez mieszanie w młynku kulowym przez 48 h w czterochlorku węgla. Rolę plastyfikatora spełniał w tym przypadku glikol etylenowy podawany do zestawów w operacji mieszania w ilości 5% wag.

Ujednorodnione zestawy suszono w temperaturze 313 K, po czym granulowano na sicie 1,5 mm, a następnie formowano próbki do badań przez prasowanie pod ciśnieniem 140 MPa. Wypraski suszono w temperaturze 473 K (przyrost temperatury 40 K/h) w celu usunięcia plastyfikatora i wypalano wstępnie w piecu tunelowym typu MOH 6/2 w atmosferze wodoru w temperaturze 1423 K. Wypalanie końcówek próbek przeprowadzano w piecu próżniowym Balzers typu MOV-3 w temperaturze 1973 K.

Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_{IC}$  oznaczano zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Evansa [16] przy wykorzystaniu próbek o konfiguracji opisanej wcześniej [17] i maszyny wytrzymałościowej Instron model TTDM przy prędkości obciążania 0,1 mm/min i odległości podpór 36 mm.

Wytrzymałość na zginanie badanych zestawów oznaczano na beleczkach o wymiarach 5x5x50 mm przy wykorzystaniu ww. maszyny wytrzymałościowej, stosując tę samą prędkość obciążania i odległość podpór.

Oznaczanie ścieralności wg Mackensena przeprowadzono za pomocą dmuchawy Mackensena



typu WWBW-2, przez działanie strumieniem węgla krzemu o uziarnieniu 500-630  $\mu\text{m}$  pod ciśnieniem 1,5 atm, stosując komorę o pojemności 28  $\text{cm}^3$ . Pomiar wykonano w dwójki sposób: dmuchając jeden raz i trzy razy w to samo miejsce. Miarą ścieralności była głębokość wyżłobienia powstałego w badanym materiale.

Moduł sprężystości wzdłużnej E badanych zestawów oznaczono przez pomiar częstotliwości drgań wzbudzanych zewnętrznie w płytkach o wymiarach 30x50x4 mm przy użyciu aparatu Grindo-Sonic.

W celu oceny odporności badanych zestawów na wstrząsy cieplne poddano je (zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Hasselmana [19] badaniom zmian wytrzymałości w funkcji intensywności wstrząsu cieplnego. W tym celu beleczki o wymiarach 5x5x50 mm podgrzewano w piecu rurowym do temperatury  $T_w$  leżącej w zakresie 473-873 K, a następnie po półgodzinnym przetrzymaniu wrzucano do naczynia z wrzącą wodą. Próbkę dalej studzono w wodzie, suszono, a następnie oznaczano ich wytrzymałość na zginanie. Wartość intensywności wstrząsu cieplnego  $\Delta T$  wyliczano ze wzoru(2):

$$T = T_w - 373 \quad (2)$$

Wyniki oznaczeń przedstawiono w postaci wykresów  $R_{zg} = f(\Delta T)$ .

Ocenę rozkładu wielkości ziarn składników badanych tworzyw przeprowadzono za pomocą mikroskopu Quantimet-720, ze zgiądów poddanych trawieniu termicznemu w temperaturze 1673 K w piecu próżniowym Balzers MOV-3. Za pomocą tego samego mikroskopu dokonano oceny rozkładu wielkości i gęstości występowania mikrospękań.

Wychodząc z założenia, że pomiędzy prędkością rozwoju pęknięć podkrytycznych  $v$  w materiałach ceramicznych, a współczynnikiem  $K_I$  istnieje zależność potęgowa (3):

$$v = A K_I^n \quad (3)$$

wartości parametrów propagacji tychże pęknięć: A i n, dla badanych zestawów określono metodą pomiarów wytrzymałości na zginanie trójpunktowe w funkcji szybkości obciążania belek o wymiarach 5x5x50 mm. W tym celu zastosowano pięć różnych prędkości przesuwu głowicy maszyny: 0,01; 0,1; 1; 10; 100 mm/min. Liczność belek dla każdej prędkości przesuwu głowicy wynosiła 25 sztuk. Do wyliczenia ww. parametrów zastosowano metodykę opisaną przez Bonieckiego [18].

### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Jak wynika z przedstawionych na wstępie założeń, wprowadzeniu do tworzywa korundowego proszku molibdenowego winno towarzyszyć pojawienie się w matrycy korundowej naprężeń, których źródłem jest różnica współczynników rozszerzalności cieplnej obu składników tworzywa. Wielkość tych naprężeń wyliczona ze wzoru Selsinga (1), w oparciu o następujące wartości stałych materiałowych matrycy i fazy rozproszonej:  $\alpha_{Al_2O_3} = 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{Mo} = 5.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $E_{Al_2O_3} = 390 \text{ kN/mm}^2$ ,  $E_{Mo} = 324.8 \text{ kN/mm}^2$ ,

$$\nu_{Al_2O_3} = 0,22, \quad \nu_{Mo} = 0,291, \text{ wynosi } 498 \text{ MPa, a zatem wyraźnie przekracza wytrzymałość badanych kompozytów (rys. 1) i winna sprzyjać pojawianiu się w matrycy korundowej mikrospękań.}$$



Obserwacja zglądów mikroskopowych badanych tworzyw (patrz tab. 1) wskazuje jednakże, iż z udziałem fazy metalicznej maleje średnia długość obecnych w nich mikrospękań, a także spada gęstość ich występowania. W przypadku większych udziałów molibdenu (35% wag. i 50% wag.) wręcz tych mikrospękań nie obserwuje się.

Obserwacje powyższe wskazywałyby więc, iż wielkości rzeczywiste ziarn molibdenowych zawartych w tworzywach korundowych, zgodnie z ogólnymi sugestiami Lange [5], pozostają poniżej wielkości krytycznej  $D_c$ . Wartości średnich wielkości ziarn molibdenowych w funkcji udziału tego składnika w tworzywach korundowych zestawiono w tab. 2.

Jak wynika z przeprowadzonych badań (rys. 1), wprowadzenie proszku molibdenowego do tworzywa korundowego podwyższa istotnie jego odporność na pęknięcie. Współczynnik intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  tworzywa zawierającego 50% wag. molibdenu osiąga wartość  $5,248 \text{ MN/m}^{3/2}$  w stosunku do wartości  $3,43 \text{ MN/m}^{3/2}$  dla czystej matrycy. Podobne zmiany dotyczą ścieralności. Ścieralność tworzywa z udziałem molibdenu jest ok. 50% niższa, aniżeli korundowej matrycy bez udziału tego dodatku.

Tab. 1. Długość i gęstość występowania mikrospękań w funkcji zawartości molibdenu

Zawartość molibdenu % wag.	0	10	15	20	35	50
Parametry mikrostruktury						
Średnia długość mikrospękania, I, $\mu\text{m}$	22,8 $\pm$ 7,1	9,8 $\pm$ 8,3	8,6 $\pm$ 7,9	3,2 $\pm$ 2,4	nie zaobserwowano	
Gęstość występowania mikrospękań, N, $\text{cm}^{-2}$	80,5	84,0	43,0	17,0	-	-

Tab. 2. Rozkład wielkości ziarn Mo w zestawach tworzywa korundowego

Udział Mo, % wag.	10	15	20	35	50
Przedział wielkości ziarn, $\mu\text{m}$					
1	2	3	4	5	6
0,6 - 1,3	25,0	23,0	-	-	-
1,3 - 2,9	39,9	41,5	28,8	28,0	25,9
2,9 - 4,5	17,4	17,1	30,0	28,0	22,1
4,5 - 6,1	8,8	7,2	16,5	15,7	13,5
6,1 - 7,7	4,2	3,8	8,7	7,8	10,7
7,7 - 9,3	2,5	2,7	4,6	5,0	6,2
9,3 - 10,9	1,0	1,5	3,7	3,4	5,1
10,9 - 12,5	0,6	1,5	2,0	2,6	3,7
12,5 - 14,1	0,4	0,5	1,5	2,2	2,4
14,1 - 15,7	0,2	0,6	1,2	1,5	2,2
15,7 - 17,3		0,4	0,7	1,2	1,3
17,3 - 18,9		0,2	0,9	1,0	1,6
18,9 - 20,5			0,3	0,5	0,9
20,5 - 22,1			0,4	0,5	0,9



1	2	3	4	5	6
22,1 - 23,7			0,2	0,6	0,7
23,7 - 25,3			0,2	0,3	0,4
25,3 - 26,9			0,1	0,4	0,3
26,9 - 28,5			0,1	0,2	0,5
28,5 - 30,1			0,1	0,3	0,3
30,1 - 31,7				0,1	0,2
31,7 - 33,3				0,1	0,2
33,3 - 34,9				0,2	0,3
34,9 - 36,5				0,1	0,1
36,5 - 38,1				0,1	0,2
38,1 - 39,7				0,1	0,1
powyżej 39,7					0,2
Średnia wielkość ziarn Mo, $\mu\text{m}$	2,98	3,45	5,16	5,90	6,38

Na podstawie wykonanych obserwacji mikroskopowych, jednoznacznie można stwierdzić, iż obserwowany wzrost odporności na pękanie tworzywa korundowego z udziałem fazy metalicznej nie jest, jak zakładano, wynikiem oddziaływania pola naprężeń frontu makrospeknięcia z obecnymi w tworzywie mikrospeknięciami. A zatem może on być jedynie wynikiem oddziaływania tegoż pola naprężeń z fazą metaliczną, jako fazą o niższym module sprężystości i istotnie wyższej plastyczności aniżeli krucha korundowa matryca.

Potwierdzeniem powyższej hipotezy są wyniki oznaczania prędkości rozwoju pęknięć podkrytycznych w badanych tworzywach (rys. 2, tab. 3).

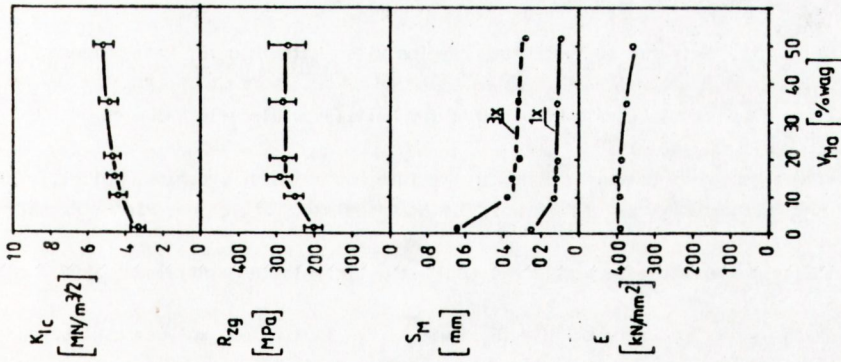
Tab. 3. Parametry propagacji pęknięć podkrytycznych tworzywa korundowego w funkcji udziału molibdenu

Udział molibdenu % wag.	0	10	20	35	50
Parametry propagacji pęknięć podkryt.					
log A	-21,2291	-23,8126	-22,5477	-25,6415	-44,5713
n	32,21	28,32	29,72	33,99	57,48

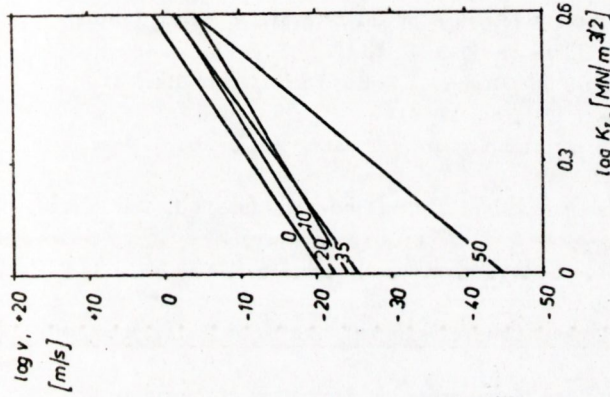
Jak widać, prędkość ta wyraźnie maleje z udziałem molibdenu, szczególnie zaś niska jest dla 50% wag. udziału tego dodatku, co potwierdza rolę molibdenu jako fazy "wygaszającej" naprężenia pojawiające się w tak skomponowanych kompozytach.

Kolejnym potwierdzeniem postawionej hipotezy są wyniki badania odporności na wstrząsy cieplne tworzywa korundowego (rys. 3).

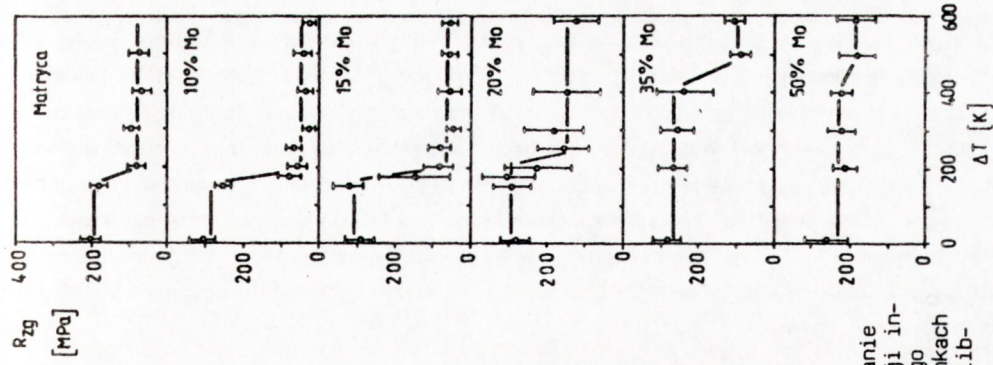
Jak łatwo zauważyć,  $\Delta T_c$  tworzywa korundowego od wartości równej 150K dla czystej matrycy wzrasta do 400K dla tworzywa z 50% wag. udziałem molibdenu. W przypadku odporności na wstrząsy cieplne nie bez znaczenia pozostaje również różnica przewodności cieplnej obu składników omawianych tworzyw (przew. cieplne  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,1 \text{ W/m K}$ , przewodnictwo cieplne Mo = 138 W/m K).



Rys. 1. Zmiany krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$ , wytrzymałości na zginanie  $R_{zg}$ , ścieralności  $S_H$  i modułu Younga  $E$  tworzywa korundowego z wielkością udziału molibdenu



Rys. 2. Predkosc rozwoju pęknięć podkrtycznych tworzywa korundowego w funkcji współczynnika intensywności naprężeń  $K_I$ . Na rysunku zaznaczono udziały wagowe molibdenu



Rys. 3. Zmiany wytrzymałości na zginanie tworzywa korundowego w funkcji intensywności wstrząsu cieplnego i udziału molibdenu. Na rysunkach zaznaczono udziały wagowe molibdenu



#### 4. WNIOSKI

Jak wykazały badania, wprowadzenie fazy metalicznej w postaci proszku molibdenu do tworzywa korundowego prowadzi do istotnego podwyższenia jego odporności na pękanie i ścieranie. Jest ono najprawdopodobniej wynikiem oddziaływania pola naprężeń makrospeknięcia z fazą o niższym module Younga i wyższej plastyczności aniżeli korundowa matryca, na co wskazują pomiary prędkości propagacji pęknięć podkrytycznych oraz odporności na wstrząsy cieplne. Jak stwierdzono również, molibden spełnia rolę czynnika ograniczającego wielkość i ilość obecnych w tworzywie mikrospekkań, co jednoznacznie wyklucza przypisanie obserwowanego wzrostu  $K_{IC}$  oddziaływaniu frontu speknięcia z istniejącymi mikrospekkaniami.

#### LITERATURA

- [1] Kelly A., Nicholson R.B.: Progr. Mat. Science, 1963, 10, 3, 1
- [2] Ansell G.G.: Proceedings of the Second Bolton Landing, Conference on Oxide Dispersion Strengthening, Gordon and Breach, New York, 1968, 253
- [3] Lange F.F.: Effect of Microstructure on Strength of  $Si_3N_4$ -SiC Composite System, J. Amer. Ceram. Soc., 1973, 56, 9, 445
- [4] Hing P., Groves C.W.: Strength and Fracture Toughness of Polycrystalline MgO Containing Metallic Particles and Fibres, J. Mat. Science, 1972, 7, 4, 427
- [5] Lange F.F.: Fracture Energy and Strength Behaviour of a Sodium Borosilicate Glass- $Al_2O_3$  Composite System, J. Amer. Ceram. Soc., 1971, 54, 12, 614
- [6] Hugh C.O., Whalen T.J., Humenik M.: Dispersion Strengthened Aluminium Oxide, J. Amer. Ceram. Soc., 1966, 49, 9, 486
- [7] Simpson L.A., Wasylyshyn A.: Fracture Energy of  $Al_2O_3$  Containing Mo Fibres, J. Amer. Ceram. Soc., 1976, 54, 1, 56
- [8] Lange F.F.: Interaction of a Crack Front with Second Phase Dispersion, Phil. Mag., 1970, 22, 179, 983
- [9] Rossi R.C.: Thermal-Shock-Resistant Ceramic Composites, Amer. Ceram. Soc. Bull., 1969, 48, 7, 736
- [10] Garvie R.C., Nicholson P.S.: Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO<sub>2</sub> System, J. Amer. Ceram. Soc., 1972, 75, 3, 152
- [11] Green D.J., Nicholson P.S., Embury J.D.: Fracture Toughness of a Partially Stabilized ZrO<sub>2</sub> in the CaO-ZrO<sub>2</sub> System, J. Amer. Ceram. Soc., 1973, 56, 12, 619
- [12] Selsing J.: Internal Stresses In Ceramics, J. Amer. Ceram. Soc., 1961, 44, 8, 418
- [13] Binns D.B.: Science of Ceramics, vol. 1, ed. G.H. Stewart Academic Press Inc., New York, 1962, 315
- [14] Davidge R.W., Green T.J.: Strength of Two Phase Ceramics Glass Materials, J. Mat. Science, 1968, 3, 6, 629
- [15] Chance D.A., Wilcox D.L.: Metal-Ceramic Constraints for Multilayer Electric Packages, Proc. of the IEEE, 1971, 50, 10, 1455
- [16] Evans A.G.: Fracture Mechanics Determinations, in Fracture Mechanics of Ceramics, vol. 1, Concept, Flaws and Fractography, ed. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman, F.F. Lange, Plenum Press, New York, London 1973
- [17] Tomaszewski H.: Zjawiska wzmacniania w układzie  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>, Inżynieria Materiałowa, 1986, 2, 31, 41
- [18] Boniecki M.: Rozwój pęknięć podkrytycznych w tworzywie  $Al_2O_3$ -15% ZrO<sub>2</sub> pod wpływem cyklicznych zmian temperatury, Archiwum Nauki o Materiałach, 1988, 9, 3, 195
- [19] Hasselman D.P.H.: Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics, J. Amer. Ceram. Soc., 1969, 52, 11, 600