

Zbigniew Pędzich¹

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

MODUŁ WEIBULLA KOMPOZYTÓW ZIARNISTYCH NA OSNOWIE CERAMIKI TZP

Przedstawiono wpływ stopnia dyspersji wtrąceń na modul Weibulla kompozytu ziarnistego na osnowie tetragonalnych polikryształów dwutlenku cyrkonu (TZP). Jako wtrącenia wykorzystano w prezentowanej pracy ziarna węgla wolframu (WC). Stosowano je w dwóch stopniach rozdrobnienia: o średniej wielkości ziarna porównywalnej z ziarnem osnowy w spieku oraz zdecydowanie większym. Zawartość wtrąceń w obu przypadkach wynosiła 10% objętościowych. Spieki otrzymano techniką prasowania na gorąco w atmosferze argonu. Badano zagęszczenie spieczonych kompozytów, ich twardość, odporność na kruche pęknięcie, wytrzymałość na zginanie oraz modul Weibulla. Wykonano analizę obrazu mikrostruktur, wyznaczono średnie wielkości ziaren osnowy w spieczonych materiałach. Opisano wpływ dyspersji wtrąceń na właściwości kompozytów, szczególnie na wytrzymałość i modul Weibulla. Uzyskane wyniki odniesiono do właściwości ceramiki TZP spiekanej swobodnie w atmosferze powietrza.

WEIBULL MODULUS OF THE PARTICULATE COMPOSITES WITH TZP CERAMICS MATRIX

The paper presents results of investigation on influence of inclusion dispersion on Weibull modulus of particulate composite in TZP/WC system. Two grades of carbide inclusion size were applied (Table 1). Composite powders were prepared by attrition mixing of zirconia and carbide powders. The amount of WC phase introduced to the matrix was 10 vol. % in each case.

Composites and zirconia powders were hot-pressed under 25 MPa in argon atmosphere at 1500°C with 1 h soaking time. Also, the reference zirconia sample sintered in air was prepared. The densities of sintered bodies (ρ), their hardness (HV), fracture toughness (K_{Ic}), bending strength (σ) and Weibull modulus (m) were investigated. The microstructure of sintered bodies was examined with both, scanning and transmission electron microscopy.

The experimental data was collected at Tables 2 and 3. All investigated bodies were well densified. Composites were harder than TZP materials and showed increased fracture toughness. The measured value of K_{Ic} parameter is higher for composite with fine carbide inclusion (WC-2). The increase of bending strength (σ) was observed only in the composite with WC-2 additives. In the system TZP/WC-1 distinct decrease of σ was observed. The value of Weibull modulus for air-sintered zirconia was 22. That is typical for this type of material. Hot-pressing increased the m value to 30, most probably due to less grain growth in these sintering conditions (Table 3). The introduction of WC inclusions decreased the values of Weibull parameter when compared to the „pure” TZP material. This decrease is especially significant for composite with coarse (WC-1) grains ($m = 5$). The m value calculated for composite with fine inclusions (WC-2) was = 18. This fact could be explained by possibility of creation large agglomerates of carbide particles in TZP/WC-1 composite (Fig. 1a). Such agglomeration could be a result of a method of composite constituents homogenisation. Attrition milling was not effective enough. Presence of large agglomerates and weak adhesion of carbide-carbide boundaries produced large flaws in composite microstructure. They caused such significant decrease of flexural strength and Weibull modulus. In TZP/WC-2 materials was easier to avoid such distinct agglomeration (Fig. 1b).

WSTĘP

Możliwości poprawy pewnych właściwości mechanicznych tetragonalnych polikryształów dwutlenku cyrkonu (tetragonal zirconia polycrystals - TZP) poprzez wytwarzanie na ich osnowie kompozytów ziarnistych są dość dobrze rozpoznane. W tym celu wprowadzano do TZP zarówno materiały ceramiczne - tlenki: α - Al_2O_3 [1], Cr_2O_3 [2, 3]; węgliki [4-6]; azotki [7, 8], a także metale [9-12]. Uzyskano w ten sposób tworzywa o właściwościach poprawionych w stosunku do właściwości „czystej” osnowy TZP. W zależności od rodzaju wprowadzanych wtrąceń, ich ilości, stopnia dyspersji, a także parametrów procesu spiekania można uzyskać wyraźną poprawę twardości, właściwości sprężystych, odporności na pęknięcie czy wytrzymałości materiału

kompozytowego w stosunku do materiału osnowy. Po-

prawa tych cech materiału powinna przenosić się na poprawę parametrów eksploatacyjnych elementów wykonanych z omawianej ceramiki. Dotychczasowe badania nie zajmowały się jednak aspektem niezawodności kompozytów na bazie TZP. Prezentowana praca przedstawia wyniki badań nad wpływem dyspersji wtrąceń węgla wolframu na właściwości mechaniczne kompozytu TZP/WC z uwzględnieniem wartości modułu Weibulla tych materiałów.

¹ dr inż.

EKSPERYMENT

W pracy jako osnowy kompozytowej użyto proszku roztworu stałego o składzie 3% molowe Y_2O_3 -97% molowych ZrO_2 (TZ-3Y) produkcji Tosoh (Japonia). Jako wtrąceń węglkowych użyto proszków WC (Baildonit, Polska). Kompozyty zestawiano, wykorzystując bezpośrednio proszek węglkowy od producenta (WC-1) oraz proszek poddany rozdrabnianiu w młynie obrotowo-wibracyjnym (WC-2). Proszki wyjściowe do zestawienia kompozytów charakteryzowano poprzez pomiar rozwinięcia powierzchni metodą BET (Carlo Erba, Sorptomatic 1700) oraz pomiar wielkości ziaren metodą sedymentacyjną (Sedigraph). Charakterystyki te podaje tabela 1. Kompozyty były przygotowywane poprzez mieszanie w młynie mieszadłowym proszków składowych, osnowy i odpowiedniego węgla, w środowisku alkoholu etylowego. Czas mieszania wynosił 1 godzinę. Udział węgla w każdym przypadku wynosił 10% objętościowych.

TABELA 1. Powierzchnia właściwa (S_w), wielkość cząstki BET (d_{BET}) i wartość modalna (d_{MOD}) ziaren WC stosowanych jako wtrącenia

TABLE 1. Specific surface area (S_w), BET particle size (d_{BET}) and modal value (d_{MOD}) of WC grains used as an additives

Wtrącenie	S_w , m ² /g	d_{BET} , μm	d_{MOD} , μm
WC-1	0,23	1,64	2,39
WC-2	2,94	0,13	0,30

Spiekanie kompozytów przeprowadzono, stosując technikę prasowania na gorąco w grafitowej formie, w atmosferze argonu, stosując ciśnienie 25 MPa i utrzymując próbki przez 1 godzinę w maksymalnej temperaturze 1500°C. W tych samych warunkach spieczono również próbkę materiału osnowy bez wtrąceń.

Jako materiału odniesienia, we wszystkich badaniach, użyto spieków TZP wykonanych z materiału osnowy, uformowanych w wyniku prasowania izostycznego (200 MPa) i obrabianych termicznie w atmosferze powietrza, w temperaturze 1500°C przez 2 godziny. Taki sposób przeprowadzenia swobodnego spiekania jest najczęściej stosowany w wytwarzaniu wyrobów z ceramiki TZP.

Dla próbek spieczonych według wyżej wymienionych procedur wykonano pomiary gęstości pozornej metodą ważenia hydrostatycznego, posłużyła ona z kolei do określenia gęstości względnej ρ (w odniesieniu do gęstości teoretycznej). Na wypolerowanych zgładach oznaczono twardość Vickersa HV , odporność na pękanie K_{Ic} [13]. Wytrzymałość na zginanie oznaczono metodą trójpunktową. Moduł Weibulla m wyznaczono na podstawie rezultatów badania wytrzymałości serii 30 próbek o wymiarach 3x3x40 mm (dla każde-

go z badanych materiałów). Mikrostrukturę kompozytów obserwowano z użyciem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wyznaczono, stosując metodę Sałtykowa [14], parametry charakteryzujące rozkład wielkości ziaren dwutlenku cyrkonu w spiekach.

WYNIKI I DISKUSJA

Wyniki badań właściwości kompozytów podaje tabela 2. Zagęszczenie badanych materiałów jest podobne. Twardość kompozytów, niezależnie od wielkości wtrąceń, jest wyraźnie wyższa w porównaniu do osnowy. Również odporność na kruche pękanie kompozytów wyraźnie wzrasta. Jednak w przypadku tej cechy wyraźnie widoczny jest wpływ wielkości wtrąceń. Drobne ziarna węgla efektywniej podnoszą wartość mierzonego współczynnika odporności na kruche pękanie. Spektakularny jest wpływ wielkości ziarna wtrącenia na wytrzymałość na zginanie kompozytów. Wtrącenia drobne (WC-1), porównywalne z wielkością ziarna osnowy (tab. 3), poprawiają w znaczący sposób tę cechę, natomiast ziarna węgla o średnich rozmiarach przekraczających kilkukrotnie wielkość ziaren osnowy (WC-2) osłabiają kompozyt pod tym względem.

Wartość modułu Weibulla (m) wyznaczona dla standardowo obrabianego cieplnie tworzywa TZP wyniosła 22. Jest to wartość zbliżona do wyznaczanych dla tego typu materiałów przez innych badaczy [15]. Zastosowanie techniki prasowania na gorąco podnosi wartość m ceramiki TZP do 30 przy jednoczesnym wzroście wytrzymałości. Zmianę tę należy łączyć ze zmniejszeniem średniej wielkości ziarna w spieczonym tworzywie (tab. 3). Wyznaczony moduł Weibulla dla kompozytów TZP/WC jest niższy niż dla TZP. O ile jednak w kompozycie z drobnym ziarnem (WC-2) wartość $m = 18$ jest zbliżona do wartości dla standardowo spiekane swobodnie tworzywa TZP, to w kompozycie z większymi wtrąceniami (WC-1) wyznaczona wartość $m = 5$ jest drastycznie niższa niż dla materiału osnowy. Przyczyn takiego stanu rzeczy należy upatrywać w mikrostrukturze otrzymanych kompozytów. Zastosowana metoda wytwarzania, tj. mechaniczne mieszanie proszków, może nie doprowadzić do idealnego rozproszenia ziaren węgla w osnowie ZrO_2 . W takiej sytuacji powstające aglomeraty dużych ziaren węgla (WC-2), słabo ze sobą połączonych (nie spieczonych) i często formujących stosunkowo duże pory (rys. 1a), mogą stanowić defekty krytyczne obniżające wytrzymałość materiału. Przy zastosowanym udziale objętościowym wtrąceń wynoszącym 10% równomierne rozproszenie ziaren węglkowych porównywalnych bądź mniejszych od ziaren osnowy (WC-1) może być zrealizowane pełniej (rys. 1b). Ewentualne aglomeraty wtrąceń mogą mieć w tym przypadku zdecydowanie mniejsze rozmiary.

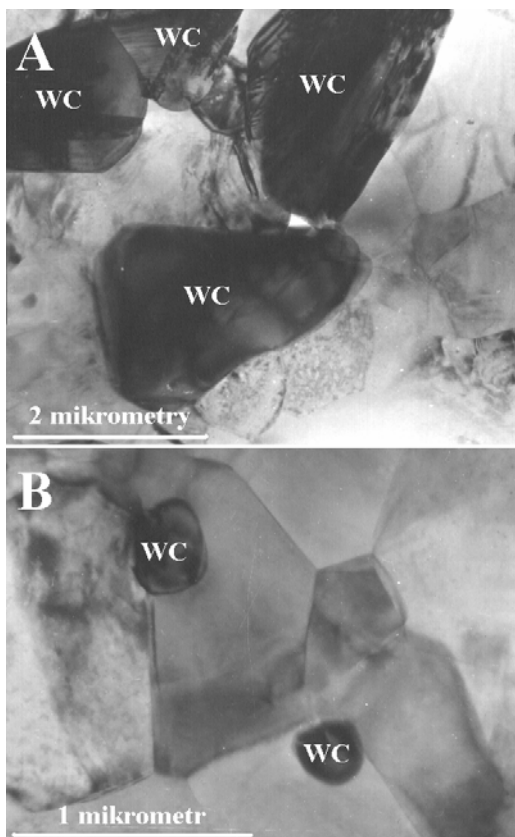
TABELA 2. Właściwości osnowy i kompozytów
TABLE 2. Properties of the matrix and composites

Material	Warunki spiekania	Gęstość względna ρ , %	Twardość HV , GPa	Odporność na pękanie K_{Ic} MPa \sqrt{m}	Wytrzymałość na zginanie σ , MPa	Moduł Weibulla m
TZP	ss, pow., 1500°C/2 h	99,2	13,8 ±0,7	4,6 ±0,6	990 ±120	22
TZP	hp, Ar, 1500°C/2 h	99,7	14,1 ±0,5	5,0 ±0,5	1130 ±120	30
WC-1	hp, 1500°C/2 h	99,9	16,1 ±0,6	6,1 ±0,8	880 ±250	18
WC-2	hp, 1500°C/2 h	99,8	17,0 ±0,9	8,7 ±1,0	1410 ±170	5

ss, hp - oznaczają odpowiednio spiekanie swobodne i prasowanie na gorąco
ss, hp - denotes pressureless sintering and hot-pressing, respectively
± oznacza przedział ufności na poziomie ufności 0,95
± denotes the confidence interval on the 0.95 confidence level

TABELA 3. Średnia wielkość ziarna ZrO_2 (D) i średnie odchylenie wielkości ziaren (σ_D) w spiekach
TABLE 3. Mean grain size of ZrO_2 (D) and mean deviation of grain size (σ_D) measured for sintered bodies

Material	Średnia wielkość ziarna D , μm	Średnie odchylenie wielkości ziaren σ_D , μm
TZP-ss	0,82	0,26
TZP-hp	0,51	0,13
WC-1-hp	0,45	0,11
WC-2-hp	0,36	0,09



Rys. 1. Obraz mikrostruktury kompozytów w TEM: A) TZP/WC-1, B) TZP/WC-2

Fig. 1. TEM images of composite microstructure: A) TZP/WC-1, B) TZP/WC-2

WNIOSKI

Poprawa właściwości mechanicznych, takich jak twardość i odporność na kruche pękanie, tetragonalnych polikryształów dwutlenku cyrkonu poprzez wtrącenia sztywnej i twardej fazy WC prowadzi jednocześnie do obniżenia wartości modułu Weibulla tych materiałów. O skali tego spadku decyduje możliwość uzyskania w dwufazowym kompozycie ziarnistym jak najbardziej jednorodnej mikrostruktury, pozbawionej aglomeratów wtrąceń i związanej z nimi porowatości. Zadanie to, w obszarze stosunkowo niewielkich ilości wtrąceń, można pełniej zrealizować, stosując ziarna wtrąceń o przeciętnej wielkości porównywalnej z ostateczną wielkością ziaren osnowy w spieku. Gdy wtrącenia są zbyt duże, mogą powodować defekty mikrostruktury niewpływające wyraźnie na twardość czy odporność na kruche pękanie, jednak wyraźnie obniżające wytrzymałość na zginanie i niezawodność tworzywa kompozytowego.

Podziękowania

Autor pragnie serdecznie podziękować drowi inż. Cezaremu Wajlerowi z Katedry Ceramiki Specjalnej AGH za wykonanie badań wytrzymałościowych oraz prof. drowi Janowi Dutkiewiczowi i drowi Markowi Farynie z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie za wykonanie badań mikroskopowych.

Praca została zrealizowana w ramach prac własnych Akademii Górniczo-Hutniczej w ramach projektu 10.10.160.667.

LITERATURA

- [1] Tsukuma K., Ueda K., Shimada M., Strength and fracture toughness of isostatically-hot-pressed composites of Al_2O_3 and Y_2O_3 - partially stabilised ZrO_2 , J. Am. Ceram. Soc. 1985, 68, C4-C5.

- [2] Jayaratna M., Yoshimura M., Somiya S., Hot pressing of Y_2O_3 - ZrO_2 with Cr_2O_3 - additions, *J. Mater. Sci.* 1986, 21, 591-96.
- [3] Pędzich Z., Haberkow K., Babiarz J., Faryna M., The TZP - chromium oxide and chromium carbide composites, *J. Europ. Ceram. Soc.* 1998, 18, 1939-1944.
- [4] Claussen N., Weiskopf K.L., Ruhle M., Tetragonal zirconia polycrystals reinforced with SiC whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, 68, 288-292.
- [5] Poorteman M., Descamps P., Cambier F., Leriche J., Thierry B., Hot isostatic pressing of SiC-platelets/Y-TZP, *J. Europ. Ceram. Soc.* 1993, 12, 103-109.
- [6] Pędzich Z., Haberkow K., Piekarczyk J., Faryna M., Lityńska L., Zirconia matrix-tungsten carbide particulate composites manufactured by hot-pressing technique, *Mat. Lett.* 1998, 36, 70-75.
- [7] Vleugeus J., Van Der Biest O., ZrO_2 -TiX composites, Materiały konferencyjne Key Engineering Materials, Vols. 132-136, TransTech Publications, Switzerland 1997, 2064-67.
- [8] Claussen N., Jahn J., Mechanical properties of sintered and hot-pressed Si_3N_4 - ZrO_2 composites, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1978, 61, C94-C95.
- [9] Nawa M., Yamazaki K., Sekino T., Niihara K., A new type of nanocomposite in tetragonal zirconia polycrystal - molybdenum system, *Materials Letters* 1994, 20, 299-304.
- [10] Kondo H., Sekino T., Choa Y.-H., Niihara K., Mechanical properties of 3Y- ZrO_2 /Ni composites prepared by reductive sintering, (w:) Key Engineering Materials vol. 161-163, CSJ Series - Publications of the Ceramic Society of Japan 1999, 2, 419-422.
- [11] Pędzich Z. i in., Kompozyty ziarniste z osnową ZrO_2 zawierające wtrącenia faz kowalencyjnych i metalicznych, Raport końcowy z realizacji projektu badawczego KBN 7 T08D 013 15, AGH Kraków, październik 2000.
- [12] Pędzich Z., Modyfikacja właściwości mechanicznych TZP poprzez ziarniste wtrącenia ceramiczne i metaliczne, *Kompozyty (Composites)* 2001, 1, 1, 147-150.
- [13] Niihara K., A Fracture Mechanics Analysis of Indentation, *J. Mater. Sci. Lett.* 1983, 2, 221-223.
- [14] Sałtykow S.A., Stereometryczeskaja Mietałurgija, Wyd. 3, Moskwa 1970.
- [15] Pampuch R., Budowa i właściwości materiałów ceramicznych, Wydawnictwa AGH, Kraków 1995, 251.

Recenzent
Andrzej Bochenek