

Zbigniew Pędzich

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

e-mail: pedzich@uci.agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 21.02.2007

ZUŻYCIE ABRAZYJNE KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE TLENKU GLINU

Praca opisuje potencjalne różnice w mechanizmach zużycia ściernego „na mokro” (test Millera) i „na sucho” (Dry Sand Test), wynikające z zastosowania różnych typów fazy wzmacniającej: dwutlenku cyrkonu, węgla wolframu, metalicznego wolframu oraz ich mieszanin. Stwierdzono, że rodzaj wtrącenia wpływa na mikrostrukturę otrzymanych kompozytów, szczególnie na morfologię wtrąceń, a to z kolei wpływa na sposób degradacji materiału podczas ścierania. Wyniki testów na ścieranie wraz z analizą śladów zużycia potwierdziły, że optymalnym rozwiązaniem dla osnowy korundowej jest stosowanie wtrąceń dwutlenku cyrkonu. Powodują one podwyższenie odporności na ścieranie zarówno w warunkach na sucho, jak i na mokro. Formująca się w nich mikrostruktura o zróżnicowanej krzywiznie wtrąceń utrudnia działanie najintensywniejszych mechanizmów zużycia poprzez wyrywanie całych ziaren materiału. Najmniej efektywnie działają wtrącenia metaliczne. Wynika to z nieoptymalnej mikrostruktury kompozytu i prawdopodobnie słabości granicy międzyfazowej.

Słowa kluczowe: kompozyty, tlenek glinu, zużycie

ABRASIVE WEAR OF ALUMINA MATRIX COMPOSITES

The paper describes potential differences in wear mechanisms during wet (Miller Test) and dry (Dry Sand Test) wear tests come from different inclusion type. As an additives zirconia, tungsten carbide, metallic tungsten and their mixtures were used. It was stated that the type of inclusion influences the composite microstructure. Especially it influences the inclusions morphology. This successively, influences the way of material degradation during wear tests. The wear tests results connected with worn surfaces analysis confirmed that the optimal solution for alumina matrix is application of zirconia inclusions. They cause the wear resistance increase at both dry and wet environments. The diversified curvature of zirconia inclusions makes difficult to act the most intensive wear mechanisms (i.e. whole grain pull out). The least effective act metallic inclusions. It is a result of no optimal composite microstructure and probably the weakness of interphase boundary.

Keywords: composites, alumina, wear

WPROWADZENIE

Tworzywa korundowe są obecnie bardzo powszechnie używane w zastosowaniach konstrukcyjnych jako elementy maszyn i urządzeń odporne na zużycie [1, 2]. Właściwości mechaniczne tej grupy materiałów mogą być łatwo poprawione poprzez użycie ich jako osnowy kompozytu ziarnistego. Znane są bardzo dobre rezultaty stosowania dwutlenku cyrkonu jako fazy wzmacniającej [3, 4], szczególnie w zastosowaniach tribologicznych. Również stosowanie twardych cząstek węgla krzemu znacząco wzmacnia korundową osnowę [5]. Duży potencjał zastosowań kompozytów opartych o osnowę korundową był również badany w wielu innych układach (tlenek glinu - tlenek cyrkonu - srebro, tlenek glinu - węgiel niobu, tlenek glinu - ziarna metaliczne (nikiel, molibden, wolfram)), przeznaczonych do wyspecjalizowanych zastosowań [6-8].

Prezentowana praca określa potencjalne różnice w mechanizmach zużycia ściernego „na mokro” i „na sucho”, wynikające z zastosowania różnych typów fazy wzmacniającej: tlenku, węgla i metalu.

EKSPERYMENT

Proszki kompozytowe badane w prezentowanej pracy wytworzono z komercyjnie dostępnych proszków faz składowych. Użyto proszku tlenku glinu (Nabaltec, 713-10), proszku dwutlenku cyrkonu (Tosoh, TZ-3Y) oraz węgla wolframu (WC) i metalicznego wolframu (W) (Baldonit). Zawartość fazy rozproszony wynosiła 10% obj. Średnia wielkość ziarna proszku osnowy - tlenku glinu wynosiła ok. 0,3 μm . Średnie wielkości

ziaren WC i W wynosiły ok. $1\text{ }\mu\text{m}$, a dwutlenku cyrkonu ok. $0,2\text{ }\mu\text{m}$ (wszystkie wymienione dane pochodzą z charakterystyk producentów). Składniki kompozytu były homogenizowane poprzez intensywne, 4-godzinne, mieszanie w młynie obrotowo-wibracyjnym, w środowisku alkoholu etylowego.

Spiekanie tworzyw przeprowadzano techniką prasowania na gorąco w atmosferze argonu, w grafitowej matrycy. Zarówno kompozyty, jak również samą osnowę spiekano w temperaturze 1650°C . Zastosowano jednogodzinny czas przetrzymania w maksymalnej temperaturze. Ciśnienie prasowania wynosiło 25 MPa. Uformowano próbki w kształcie dysków o średnicy 25 mm i wysokości $\sim 3\text{ mm}$. Próbki te następnie szlifowano, polerowano i cięto, przygotowując kształty wymagane dla poszczególnych testów właściwości.

Przygotowano sześć rodzajów tworzyw: „czystą” osnowę tlenku glinu - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz kompozyty zawierające w każdym przypadku sumarycznie 10% obj. wtrąceń. Były to tworzywa z dodatkiem 10% obj. ZrO_2 , WC i W oraz materiał zawierający łącznie 5% obj. WC i 5% W, a także kompozyt z udziałem wszystkich trzech rodzajów wtrąceń w ilości po 3,33% obj. W niniejszej pracy będą one oznaczane odpowiednio jako: A0, A/Z, A/WC, A/W, A/WCW i A/ZWCW.

Gęstości pozorne spieków wyznaczono metodą hydrostatyczną, a następnie, odnosząc je do gęstości teoretycznych, określono gęstości względne ρ . Wszystkie materiały badane w niniejszej pracy miały gęstości względne wyższe niż 99,0% gęstości teoretycznej.

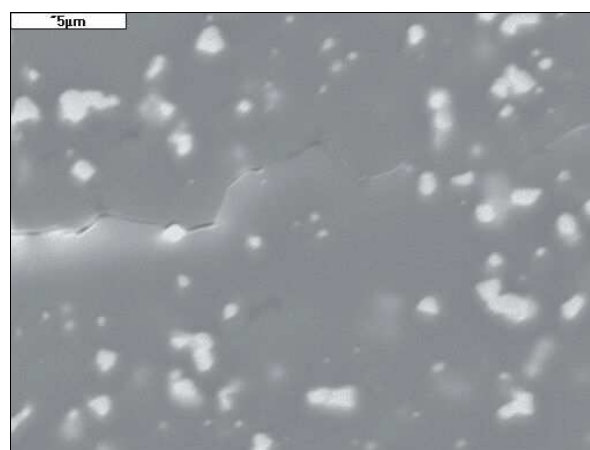
Mikrostruktury materiałów analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, zarówno wypolerowane powierzchnie przekrojów, jak również powierzchnie po testach ścieralności.

Zużycie abrazyjne badanych tworzyw określano za pomocą dwóch testów - zużycie na sucho określono, używając testera T-07 produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu [9], zaś zużycie w warunkach ścierania tzw. „pulpą”, czyli mieszaniną wody i cząstek stałych (przy ich znacznym udziale) przeprowadzono stosując tzw. Test Millera [10]. W obu typach badań użyto tego samego proszku SiC 60 (o średniej wielkości ziarna około $300\text{ }\mu\text{m}$). Ścieranie „na sucho” wykonywano, wykonując standardowo 2000 obrotów koła po powierzchni próbki pod obciążeniem 44 N. Czas trwania testu „na mokro” wynosił 6 godzin. Próbka obciążana była bezpośrednio siłą 22,24 N i poruszała się ze stałą prędkością 48 przesunięć na minutę. Każde przesunięcie miało długość 200 mm.

Twardość materiałów HV mierzono wgłębnikiem Vickersa na wypolerowanej powierzchni. Wartości odporności na kruche pękanie K_{Ic} również zostały określone metodą opartą o wgłębnikowanie Vickersa. Obliczeń dokonano według równania Niihary [11], bazując na modelu pęknięcia zaproponowanym przez Palmquista. Moduł Younga materiałów określono metodą ultradźwiękową.

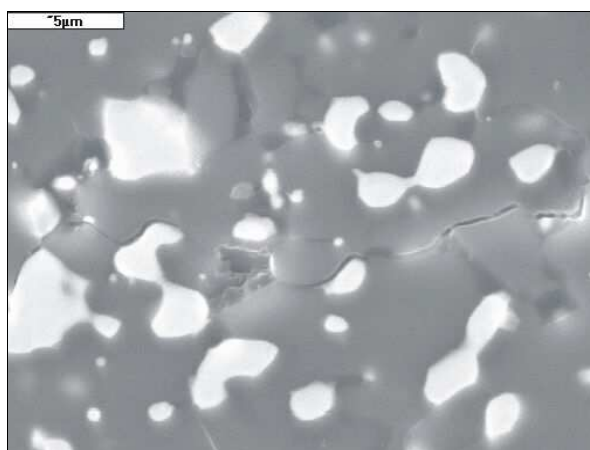
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Rysunki 1-3 prezentują mikrostruktury spieczonych kompozytów zawierających pojedyncze fazy wzmacniające (WC, W, ZrO_2). Obserwacje wykonano na zgładach, na których widoczne są również pęknięcia wywołane wgłębnikiem Vickersa, ilustrujące oddziaływanie pęknięć z wtrąceniami. Wyraźnie widoczny jest efekt zróżnicowanej dyspersji wtrąceń w osnowie w zależności od rodzaju wtrącenia. Efektywnie najmniejsze, pojedyncze wtrącenia udało się uzyskać w kompozycie zawierającym wtrącenia WC (rys. 1). Z kolei wtrącenia fazy metalicznej ulegają w warunkach homogenizacji proszków składowych aglomeracji i efekt tego zjawiska widoczny jest wyraźnie w mikrostrukturze spieku (rys. 2). Wtrącenia dwutlenku cyrkonu obecne są zarówno jako pojedyncze ziarna, jak i aglomeraty (rys. 3). Istotną różnicą jest morfologia powstających aglomeratów. Ziarna metalicznego wolframu formują obłe, zwarte aglomeraty. Wynika z tego, że w warunkach intensywnego, wysokoenergetycznego mieszania w młynie obrotowo-wibracyjnym ziarna metaliczne, zderzając się ze sobą, mogą ulec połączeniu, które zostaje zachowane w mikrostrukturze spieku.



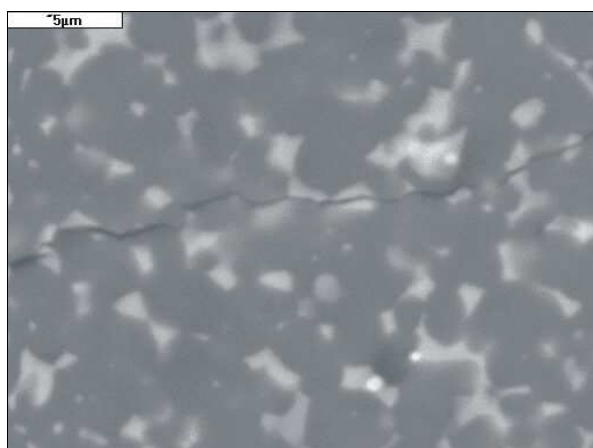
Rys. 1. Obraz SEM mikrostruktury kompozytu A/WC

Fig. 1. SEM image of A/WC composite



Rys. 2. Obraz SEM mikrostruktury kompozytu A/W

Fig. 2. SEM image of A/W composite



Rys. 3. Obraz SEM mikrostruktury kompozytu A/Z

Fig. 3. SEM image of A/Z composite

Dwutlenek cyrkonu obecny jest w formie aglomeratów o zmiennej krzywiźnie powierzchni ze stosunkowo dużym udziałem powierzchni wklęsłych.

Tabela 1 podaje podstawowe właściwości mechaniczne osnowy i kompozytów. Opisuje ona zagęszczenie badanych tworzyw oraz zmiany zachodzące w sztywności, twardości i odporności na kruche pękanie kompozytów w stosunku do osnowy.

TABELA 1. Właściwości osnów i kompozytów

TABLE 1. Properties of the matrices and composites

Materiał	Gęstość względna, % teor. $\pm 0,1$	Moduł Younga E GPa	Twardość $HV_{0,5}$ GPa	Odporność na pękanie K_{Ic} MPam ^{0.5}
A0	99,3	378 ± 6	17,0 $\pm 0,8$	4,0 $\pm 0,5$
A/WC	99,1	432 ± 5	18,1 $\pm 1,0$	6,0 $\pm 0,6$
A/W	99,0	421 ± 8	13,9 $\pm 1,1$	8,0 $\pm 0,8$
A/Z	99,7	362 ± 5	14,9 $\pm 0,5$	5,0 $\pm 0,5$
A/WCW	99,3	428 ± 7	16,5 $\pm 0,8$	6,5 $\pm 0,8$
A/ ZWCW	99,5	417 ± 8	17,4 $\pm 0,8$	7,5 $\pm 1,2$

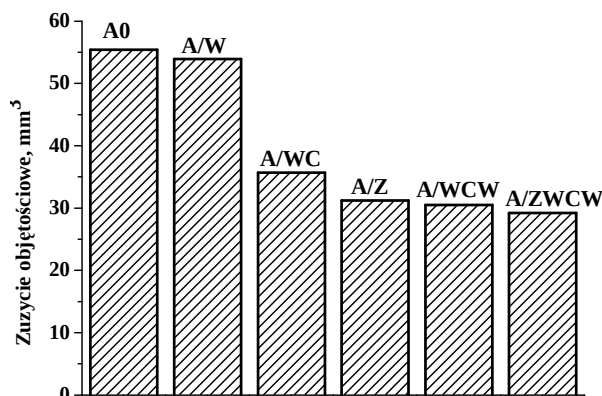
± oznacza przedział ufności na poziomie ufności 0,95

± denotes the confidence interval at the 0.95 confidence level

Wyniki badań zużycia ściernego luźnym ścierniwem, na sucho, pokazano na rysunku 4. Należy zauważyć, że w zasadzie każdy rodzaj wtrącenia obecny w osnowie korundowej powoduje zmniejszenie podatności na zużycie ściernie (wzrost odporności na ścieranie). W przypadku dodatku czysto metalicznego (A/W) poprawa tej cechy jest jednak nieznaczna. W pozostałych przypadkach zastosowania czystych faz (A/WC, A/Z) podatność na zużycie ściernie wyraźnie spada (o kilkadziesiąt procent). Mieszanki faz zawierające dodatek metaliczny (A/WCW i A/ZWCW) wykazują jeszcze niższe zużycie ściernie.

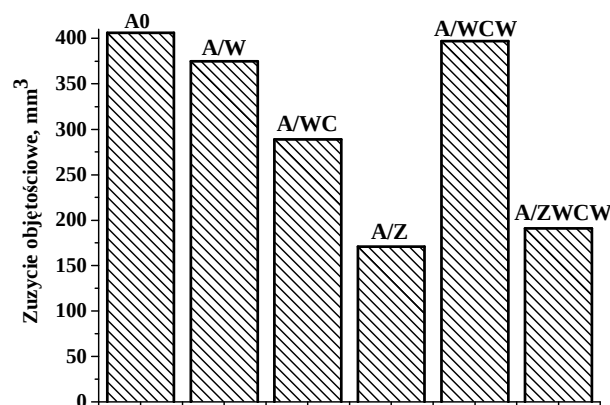
Nieco inaczej przedstawiają się wyniki testów ścierania w warunkach mokrej zawiesiny (pulp) ziaren SiC (rys. 5). W tych warunkach najmniejszemu zużyciu ulegają kompozyty zawierające wtrącenia dwutlenku

cyrkonu, natomiast wyraźnie największe zużycie (na poziomie osnowy korundowej) wykazują materiały zawierające wtrącenia metaliczne.



Rys. 4. Zużycie ściernie na sucho badanych materiałów

Fig. 4. Dry Sand Test of investigated materials



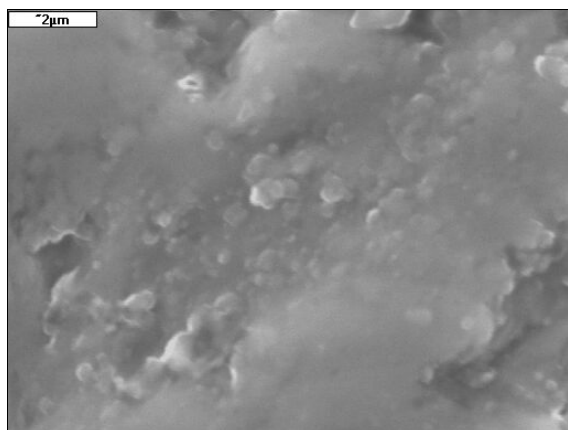
Rys. 5. Zużycie ściernie w pulpie badanych materiałów

Fig. 5. Miller Test of investigated materials

Rysunek 6 przedstawia w sposób zbiorczy i porównawczy obrazy powierzchni „po pracy” tworzywa korundowego i kompozytów poddanych obu rodzajom testów. Wyraźnie widoczne są różnice w sposobie zużywania się tworzyw „na sucho” i „na mokro”.

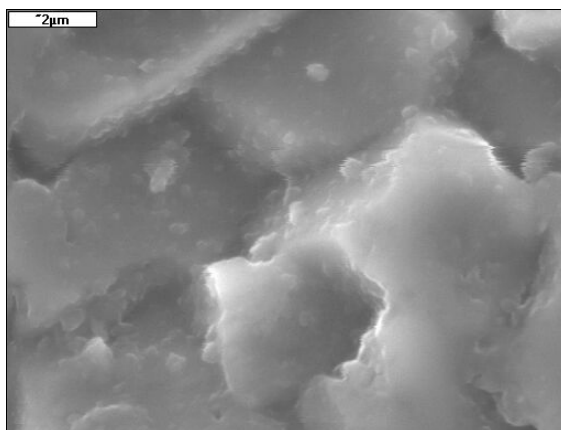
Powierzchnia po ścieraniu „na sucho”, zarówno osnowy korundowej, jak i kompozytów, jest wyraźnie gładsza. Widoczne ubytki po wyrwanych ziarnach mają zdecydowanie mniejsze rozmiary niż daje się to zaobserwować w przypadku materiałów poddanych ścieraniu w pulpie. Obserwacje te sugerują diametralnie różne dominujące mechanizmy ścierania w obu badanych środowiskach. Zużycie w testach „na sucho” jest głównie efektem skrawania powierzchni tworzywa ostrymi krawędziami ścierniwa. Natomiast w pulpie istotnym mechanizmem zużycia staje się również erozja granic międzyziarnowych i międzyfazowych, która prowadzić może do takiego osłabienia warstw powierzchniowych materiału, że dochodzi do erozji całych ziaren lub ich zespołów.

NA SUCHO:

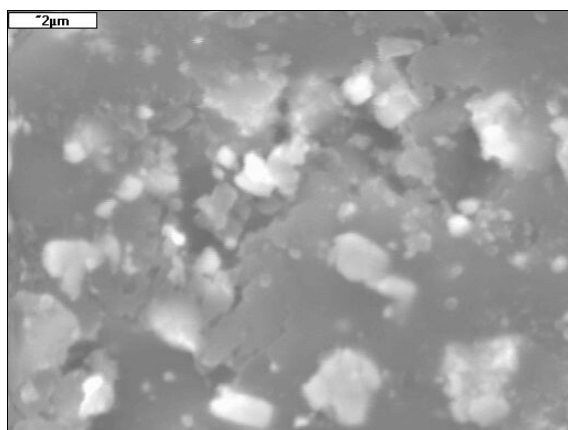


osnowa A0

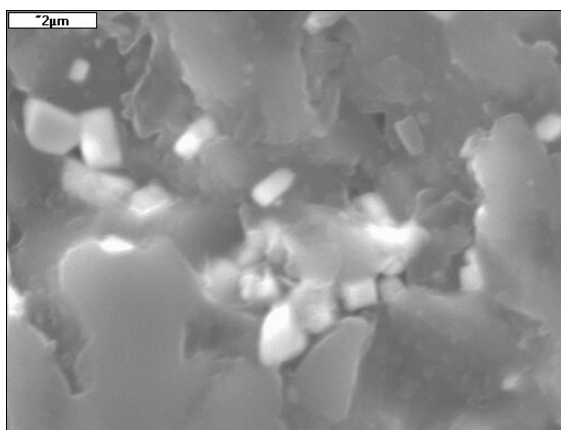
NA MOKRO:



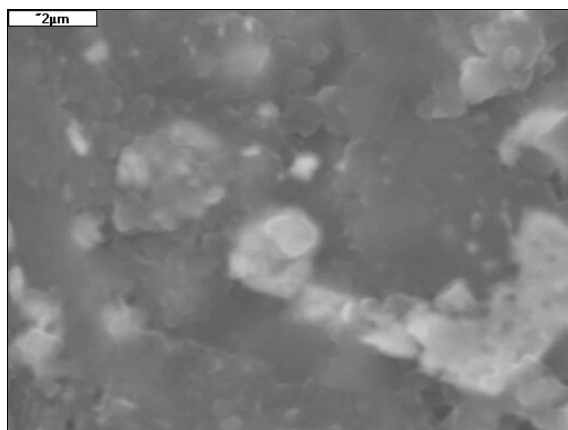
osnowa A0



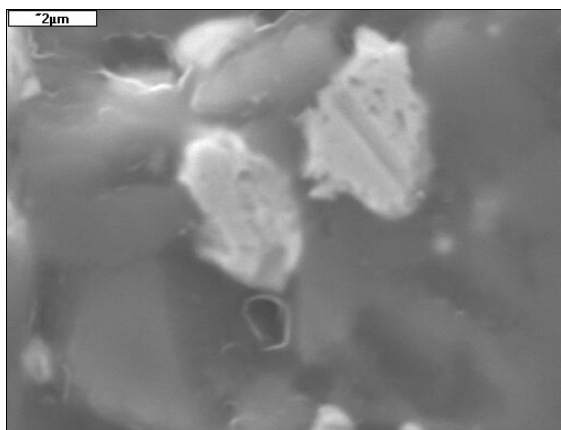
A/WC



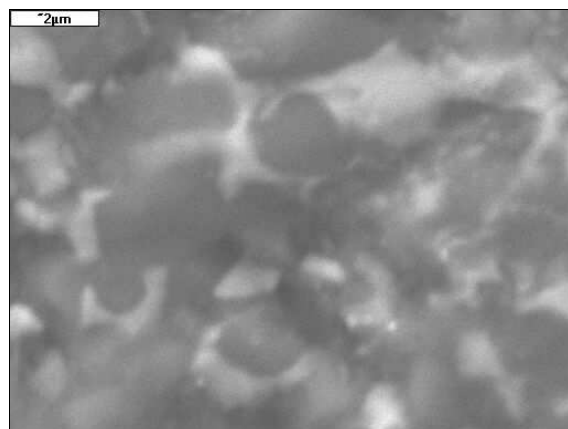
A/WC



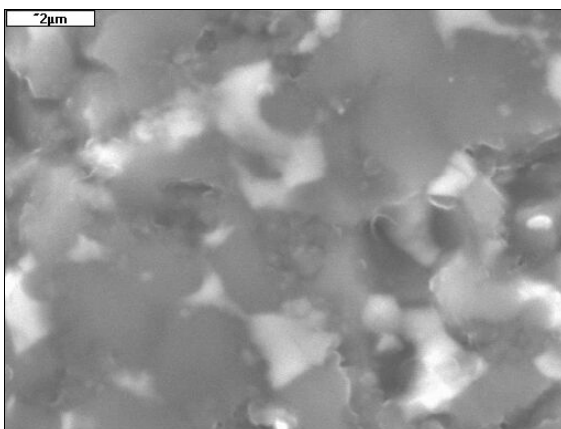
A/W



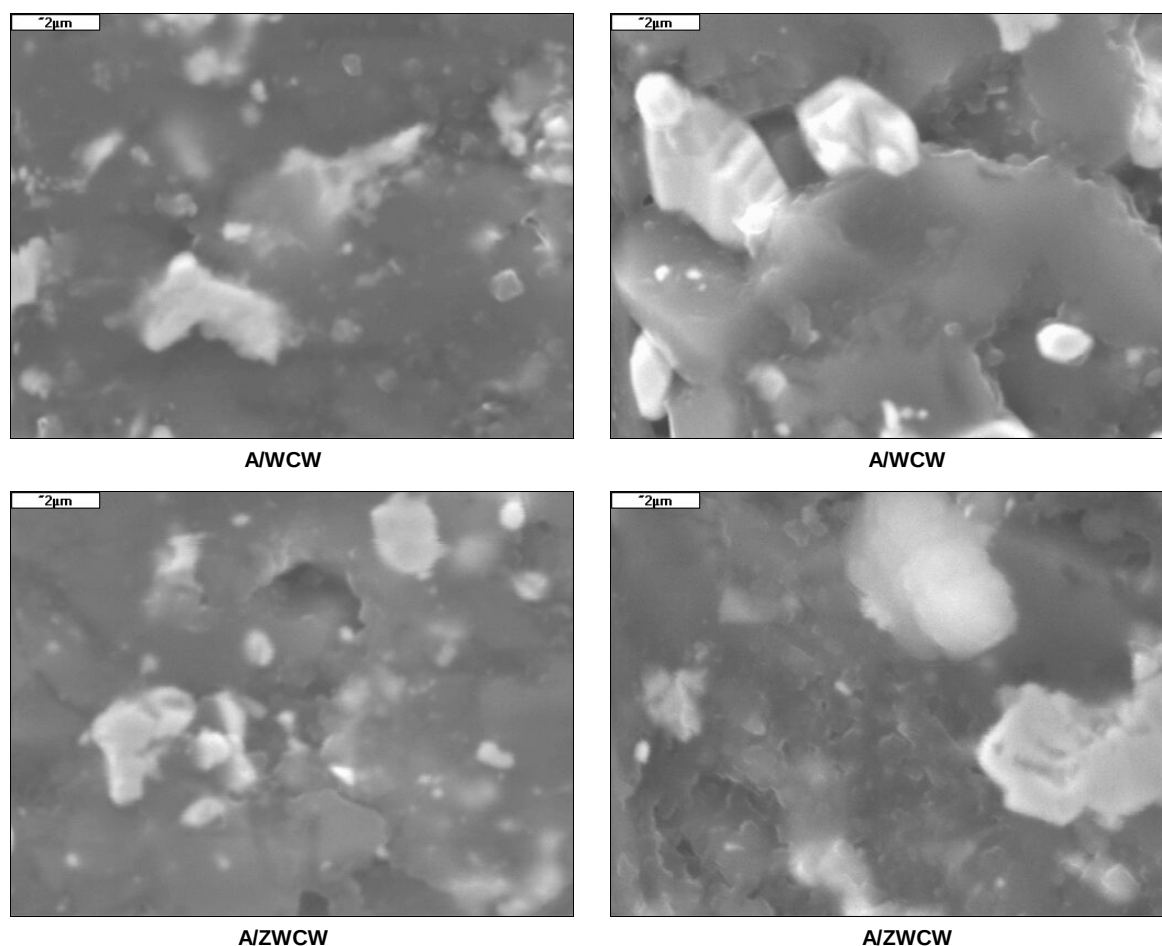
A/W



A/Z



A/Z



Rys. 6. Typowe mikrostruktury ścieranych powierzchni. Lewa kolumna prezentuje materiały po teście ścierania suchego, prawa zaś po teście ścierania na mokro

Fig. 6. Typical microstructures of worn surfaces. Microphotographs in the left column show materials after Dry Sand Test and in the right one show materials after Miller Test in wet pulp

Podsumowując różnice w zużyciu „na sucho”, można stwierdzić, że wzrost odporności na ścieranie, w sytuacji gdy udaje się odpowiednio rozproszyć wtrąceń w osnowie, nieznacznie zależy od rodzaju wtrąceń. Jedynie materiał, zawierający wolfram (A/W) w postaci dużych aglomeratów, ma niewielką odporność na ścieranie. Obecność ziaren wolframu wraz z innymi fazami wzmacniającymi (A/WCW i A/ZWCW) nie przeszkadza w uzyskaniu wysokiej odporności na ścieranie.

W przeciwieństwie do ścierania „na sucho”, ścieranie w środowisku wilgotnym jest procesem znacznie bardziej agresywnym dla badanych materiałów. Proces nie przebiega tylko i wyłącznie poprzez wyrywanie ziaren Al_2O_3 , ale także przez erozję granic międzyciastkowych, dającą w konsekwencji wypadanie całych ziaren bądź ich aglomeratów. Obserwacja mikrostruktury kompozytów zawierających wolfram metaliczny wyraźnie pozwala stwierdzić, że bezpośrednią przyczyną słabej odporności na ścieranie „na mokro” tych materiałów jest fakt tworzenia przez wolfram aglomeratów, które łatwo ulegają „wytrawieniu” z osnowy. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest jednocześnie wypa-

danie stosunkowo dużych fragmentów materiału. Takie zachowanie podczas ścierania cechuje wszystkie tworzywa zawierające wolfram, również te z dodatkiem innych faz.

Zestawienie tych obserwacji prowadzi do wniosku, że granica międzyfazowa tlenek glinu-wolfram metaliczny jest szczególnie podatna na erozję w środowisku wodnym.

Z kolei kompozyty zawierające dwutlenek cyrkonu, zarówno jako jedyny rodzaj wtrąceń (A/Z), jak i w ich mieszaninie (A/ZWCW), wyróżniają się w środowisku wodnym bardzo dobrą odpornością na ścieranie. Z jednej strony może to świadczyć o dużej wytrzymałości granicy międzyfazowej tlenek glinu-dwutlenek cyrkonu w warunkach wilgotnego środowiska, ale z drugiej strony należy też podkreślić charakterystyczne cechy mikrostrukturalne tych kompozytów. Obecność wtrąceń o zróżnicowanej krzywiźnie musi wpływać korzystnie na odporność na wyrywanie całych wtrąceń z osnowy, a to będzie podnosiło odporność na ścieranie kompozytu.

Warto zaznaczyć, że zachowanie poszczególnych materiałów w warunkach ścierania jest w zasadzie nie-

przewidywalne na podstawie znajomości podstawowych właściwości mechanicznych tworzyw (tab. 1). Nie można dobrej odporności na zużycie ściernie korelować ani z wysoką twardością, ani odpornością na pękanie. Jest to dodatkową przesłanką sugerującą znaczący wpływ mikrostruktury i właściwości granic międzyziarnowych.

PODSUMOWANIE

Podsumowując przeprowadzone badania, należy podkreślić zdecydowaną różnicę w dominujących mechanizmach zużycia w obu przeprowadzanych testach. Podczas ścierania na sucho jest to skrawanie warstwy powierzchniowej, podczas ścierania na mokro jest to erozja granic międzyziarnowych i międzyfazowych oraz wykruszanie całych ziaren lub nawet ich zespołów.

Badania wykazały, że kompozyty z wtrąceniami metalicznego wolframu, przy zastosowanej metodzie homogenizacji proszków, mają mikrostrukturę, która źle wpływa na odporność na ścieranie, zarówno w warunkach na sucho, jak i na mokro. Stosowanie ich równoległe z wtrąceniami węglkowymi lub/i dwutlenku cyrkonu ogranicza tę niekorzystną cechę i powoduje nawet dodatkowy wzrost odporności na ścieranie.

W warunkach ścierania na mokro zdecydowanie najkorzystniejsze efekty daje stosowanie wtrąceń dwutlenku cyrkonu. Przyczyn tego zjawiska należy upatrywać głównie w wysokiej odporności na erozję granicy międzyfazowej pomiędzy oboma tlenkami składowymi kompozytu. Na wysoką odporność na ścieranie może mieć również wpływ specyficzna morfologia wtrąceń o zróżnicowanej krzywiźnie, utrudniająca wyrywanie całych ziaren wtrąceń.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować prof. Wiesławowi Rakowskiemu za umożliwienie przeprowadzenia Testu Millera w Laboratorium Tribologii i Inżynierii Powierzchni AGH oraz Pani mgr inż. Barbarze Tryba-

skiej (Katedra Technologii Ceramiki WIMiC AGH) za pomoc w przeprowadzeniu obserwacji mikroskopowych.

Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego nr 3 T08D 028 30.

LITERATURA

- [1] Bhushnan B. i in., *Modern Tribology Handbook*, vols. 1-2, CRC Press, London, New York, Washington 2001.
- [2] Stachowiak G., Batchelor A., *Engineering Tribology*, Elsevier Science Publishers Ltd, Amsterdam, London, New York, Tokyo 1993.
- [3] Tuan W.H., Chen R.Z., Wang T.C., Cheng C.H., Kuo P.S., Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites, *J. Europ. Ceram. Soc.* 2002, 22, 2827-2833.
- [4] Morita Y., Nakata K., Kim Y.H., Sekino T., Niihara K., Ikeuchi K., Wear properties of alumina/zirconia composite ceramics for joint prostheses measured with an end-face apparatus, *Biomed. Mater. Eng.* 2004, 14, 263-270.
- [5] Pérez-Rigueiro J., Pastor J.Y., Liorca J., Elices M., Miranzo P., Moya J.S., Revisiting the mechanical behavior of alumina/silicon carbide nanocomposites, *Acta Materialia* 1998, 46, 5399-5411.
- [6] Chen R.Z., Tuan W.H., Toughening alumina with silver and zirconia inclusions, *J. Europ. Ceram. Soc.* 2001, 21, 2887-2893.
- [7] Kim S.-H., Kim Y.-H., Sekino T., Niihara K., Lee S.W., Tribological properties of hot-pressed alumina-silicon carbide nanocomposite, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing* 2004, 6, 17-22.
- [8] Pędzich Z., Faryna M., Fracture and Crystallographic Phase Correlation in Alumina Based Particulate Composites, (w:) *Fractography of Advanced Ceramics II - Key Engineering Materials Vol. 290*, J. Dusza, R. Danzer R. Morrell (Eds.), Trans Tech Publications, Switzerland 2005, 142-148.
- [9] Pędzich Z., Haberk K., Wear resistance of the particulate composites with TZP matrix and selected carbide inclusions, (w:) *Advances in Science and Technology 15, Ceramics: Getting into the 2000's, Part C*, wyd. P. Vincenzini, Techna srl., Faenza, Włochy, 1999, 787-794.
- [10] ASTM G 75 - 95 Test Method for Determination of Slurry Abrasivity (Miller Number) and Slurry Abrasion Response of Materials (SAR Number).
- [11] K. Niihara, *J. Mater. Sci. Lett.* 1983, 2, 221-23.