

Zbigniew Pędzich*, Grzegorz Grabowski

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

* Corresponding author. E-mail: pedzich@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 11.03.2009

WPŁYW RODZAJU WTRĄCEŃ NA STAN NAPRĘŻEŃ, WYTRZYMAŁOŚĆ I NIEZAWODNOŚĆ KOMPOZYTÓW ZIARNISTYCH NA OSNOWIE TLENKU GLINU

Opisano różnice w wybranych właściwościach mechanicznych kompozytów ziarnistych na osnowie tlenku glinu (odmiana α , korund), zróżnicowanych ze względu na rodzaj zastosowanych wtrąceń. Badano materiały uzyskane przez dodanie do korundowej osnowy 10% obj. wtrąceń dwutlenku cyrkonu lub węgla wolframu. Porównano mikrostruktury obu wytworzonych kompozytów. Stwierdzono, że morfologia wtrąceń ZrO_2 i WC nie jest identyczna - różne są powstające agregaty i wielkość pojedynczych ziaren wtrąceń. Obliczono dla obu typów materiału kompozytowego stan naprężeń resztkowych wywołanych niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej faz składowych. Metodą elementów skończonych określono rozkład naprężeń głównych oraz naprężeń von Misesa w kompozytach. W kompozycie Al_2O_3/ZrO_2 osnowa jest w stanie naprężeń ściskających, a w kompozycie Al_2O_3/WC osnowa jest w stanie naprężeń rozciągających. Wartości tych naprężeń lokalnie osiągają wartości powyżej 1,5 GPa. Potwierdzono poprzez obserwacje mikrostrukturalne, że istotne różnice w stanie naprężeń w obu materiałach wpływają na sposób rozprzestrzeniania się pęknięć w tworzywach. W kompozycie Al_2O_3/WC pękanie następuje na granicy międzyfazowej, natomiast w kompozycie Al_2O_3/ZrO_2 droga pęknięcia biegnie przez fazę korundową. Wpływa to istotnie na zmierzone parametry wytrzymałościowe i niezawodność kompozytów. W pracy określono wytrzymałość na zginanie i współczynnik Weibulla jako miarę niezawodności dla wytworzonych kompozytów. Wartości te porównano z właściwościami czystej osnowy korundowej. Potwierdzono, że wprowadzenie do osnowy naprężeń ściskających jest elementem wzmacniającym tworzywo. W przypadku kompozytu Al_2O_3/ZrO_2 stwierdzono spektakularny wzrost wytrzymałości na zginanie z 600 do 1200 MPa. Stwierdzono, że zmierzony wzrost wartości modułu Weibulla kompozytów w stosunku do osnowy jest efektem zmniejszenia rozmiarów defektów krytycznych poprzez zmniejszenie wielkości ziaren w spiekach.

Słowa kluczowe: kompozyty, tlenek glinu, dwutlenek cyrkonu, węgiel wolframu, naprężenia resztkowe, niezawodność

INFLUENCE OF TYPE OF INCLUSIONS ON STRESS STATE, STRENGTH AND RELIABILITY OF PARTICULATE COMPOSITES WITH ALUMINA MATRIX

The paper describes differences in selected mechanical properties of particulate composites with alumina matrix with different type of inclusions. Materials containing 10 vol. % of zirconia or tungsten carbide were investigated. Microstructures of both composites were compared. It was stated that morphologies of zirconia and tungsten carbide inclusions were not the same. They differ in created aggregates and the size of single inclusion grains. For both types of composite residual stress state caused by thermal expansion coefficients mismatch of constituent phases was calculated. By the finite elements method distribution of the main stresses and the von Mises stresses were calculated. In Al_2O_3/ZrO_2 composite the matrix is under compressive stresses and in Al_2O_3/WC composite the matrix is under tensile stresses. Values of these stresses locally reached even over 1.5 GPa. It was confirmed by microstructural observation that essential differences in the stress state in both compared materials influenced decisively the way of cracking in the composite. In Al_2O_3/WC composite cracks went along the interphase boundary, while in Al_2O_3/ZrO_2 composite crack went through alumina phase. It influenced essentially measured mechanical properties (bending strength) and reliability. In the paper the bending strength and the Weibull modulus as a reliability measure of composites, were determined. Obtained results were compared to pure alumina properties. It was confirmed that incorporation of compressive stresses into the matrix is the strengthening factor for the material. In Al_2O_3/ZrO_2 composite case, it was stated the spectacular bending strength increased from 600 to 1200 MPa. It was also stated that the increase of the Weibull modulus value observed for composites was an effect of decrease of critical flaw size by the decreasing of the grains size in sinters.

Keywords: composites, alumina, zirconia, tungsten carbide, residual stress, reliability

WPROWADZENIE

Ceramiczne materiały konstrukcyjne na osnowie odmiany α tlenku glinu ($\alpha-Al_2O_3$, korund) są powszechnie stosowane we współczesnej technice. Wy-

tworzenie kompozytów ziarnistych na osnowie korundowej pozwala na istotną poprawę właściwości mechanicznych, a także użytkowych tego tworzywa. Warun-

kiem uzyskania efektywnej poprawy właściwości jest świadomy dobór samej fazy rozproszonej, jej ilości oraz dyspersji (tj. wielkości ziarna wtrąceń). Zagadnienia te są obszarem badań w wielu ośrodkach naukowych [1-5], lecz nadal istnieje wśród badaczy świadomość, iż nie osiągnięto jeszcze kresu możliwości ulepszenia właściwości kompozytów na osnowie Al_2O_3 .

Prezentowana praca jest uzupełnieniem badań przedstawionych w [6, 7] i bada wpływ stanu naprężeń wewnętrznych wywołanych niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej faz składowych kompozytu na osnowie Al_2O_3 na sposób i mechanizmy pęknięcia oraz na właściwości wytrzymałościowe.

EKSPERYMENT

Proszki kompozytowe badane w prezentowanej pracy wytworzono z komercyjnie dostępnych proszków faz składowych. Użyto proszku tlenku glinu (TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd), proszku dwutlenku cyrkonu stabilizowanego 3% molowymi tlenku itru (TZ-3Y, Tosoh) oraz węgla wolframu (WC, Baldonit). Zawartość fazy rozproszonej wynosiła 10% obj. Średnia wielkość ziarna proszku osnowy - tlenku glinu wynosiła ok. 0,2 mikrometra. Średnia wielkość ziaren wtrąceń WC wynosiła ok. 1 mikrometra, a dwutlenku cyrkonu ok. 0,2 mikrometra (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. Tworzywo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i kompozyty na jego osnowie spiekano w 1650°C . Zastosowano 30-minutowy czas przetrzymania w maksymalnej temperaturze. Ciśnienie prasowania wynosiło 25 MPa. Uformowano próbki w kształcie dysków o średnicy 25 mm i wysokości ~3 mm. Próbki te następnie szlifowano, polerowano i cięto, przygotowując kształty wymagane dla poszczególnych testów.

Przygotowano trzy tworzywa: „czystą” osnowę tlenku glinu - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) oraz kompozyty zawierające w każdym przypadku 10% obj. wtrąceń. Były to tworzywa z dodatkiem 10% obj. ZrO_2 i WC (oznaczone odpowiednio A/Z i A/W). Gęstości pozorne spieków wyznaczono metodą hydrostatyczną, a następnie, odnosząc je do gęstości teoretycznych, określono gęstości względne (ρ).

Wytrzymałość (σ) wyznaczono metodą trójpunktowego zginania próbek o wymiarach 25 x 2,5 x 2 mm. Obciążenie przykładano z prędkością 1 mm/min. Parametr Weibulla (m) obliczono, wykorzystując wyniki badań wytrzymałości dla 40 próbek, stosując procedury opisane w [8], wg zależności

$$\ln \left\{ \ln \left(\frac{1}{P} \right) \right\} = m \cdot \ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (1)$$

gdzie m jest parametrem Weibulla, P jest wartością prawdopodobieństwa, że próbka „przeżyje” naprężenie σ , a σ_0 jest wartością σ dla której wartość P wynosi $1/e$ (~37%).

Mikrostruktury materiałów analizowano skaningowym mikroskopem elektronowym Nova Nano SEM 200 (FEI Company) z pomocą detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSED).

Modelowanie rozkładu naprężeń wewnętrznych (cieplnych) wykonano metodą elementów skończonych (MES) z wykorzystaniem komercyjnego programu Pro/ENGINEER Mechanica (firmy Parametric Technology Corporation) [9]. Modelowanie oparto o binaryzowane obrazy rzeczywistych mikrostruktur wg procedury opisanej szczegółowo w [10]. Analizowano naprężenia główne oraz naprężenia zredukowane von Missesa.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 przedstawiono dane dotyczące zagęszczenia tworzyw oraz wyniki badań wytrzymałościowych wraz z obliczonymi wartościami parametru Weibulla.

TABELA 1. Właściwości materiałów badanych w pracy
TABLE 1. Properties of investigated materials

Materiał	Gęstość względna $\rho_{wzgl.}$ %	Średnia wartość wytrzymałości na zginanie σ , MPa	Maksymalna wartość wytrzymałości na zginanie σ_{max} MPa	Parametr Weibulla m
A	99,3 ± 0,1	600 ± 120	780	6
A/Z	98,5 ± 0,1	1200 ± 120	1450	9
A/W	98,8 ± 0,1	450 ± 45	550	12

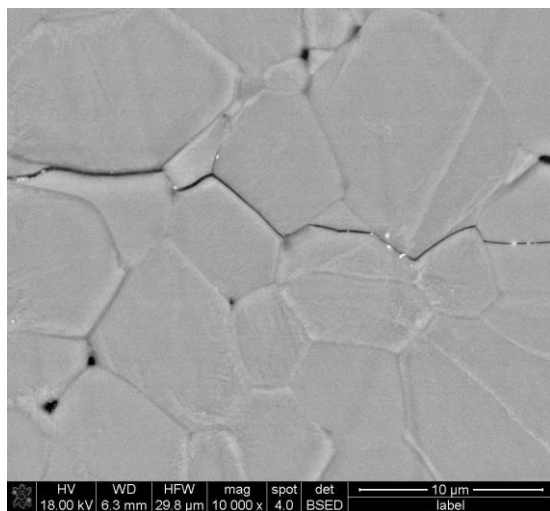
± - oznacza przedział ufności na poziomie ufności 0,95 dla pomiarów ρ lub odchylenie standardowe dla 40 wyników eksperymentalnych dla pomiarów σ

± - denotes the confidence interval on the 0.95 confidence level for ρ measurements or the standard deviation of mean value of 40 experimental results for σ measurements

Zagęszczenie badanych próbek jest porównywalne, różnice pomiędzy najlepiej zagęszczoną osnową a najgorzej zagęszczoną tworzywem A/Z wynosi 0,8%. Pozwala to na postawienie tezy o braku istotnego wpływu różnic w porowatości próbek na wyniki badań wytrzymałościowych.

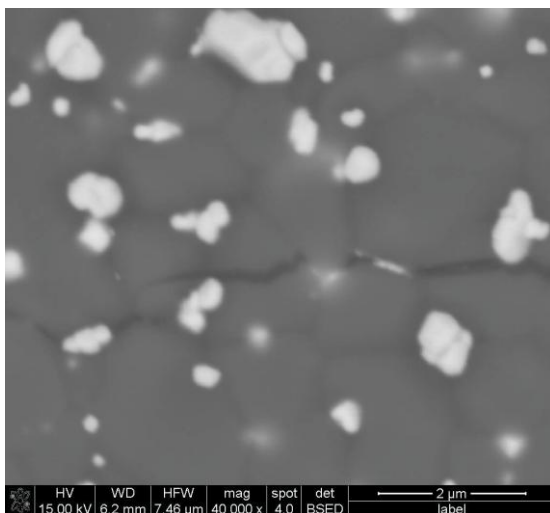
Pomiary wytrzymałości na zginanie pokazały, że wytrzymałość materiału nie musi ulec poprawie poprzez sam fakt sporządzenia kompozytu. Zaobserwowano dwa zupełnie przeciwstawne efekty. Wytrzymałość na zginanie w materiale A/Z spektakularnie wzrosła (dwukrotnie), a w kompozycie A/W wyraźnie zmalała. Natomiast oba wytworzone kompozyty wykazały wzrost wartości parametru Weibulla w stosunku do czystego korundu.

Obserwacja mikrostruktur na rysunkach 1-3 może być pomocna w wyjaśnieniu zanotowanych rezultatów. Ziarna w osnowie Al_2O_3 są stosunkowo duże (średnio ~ 5200 nm), a pęknięcie rozprzestrzenia się w sposób mieszany, tj. zarówno poprzez ziarna (transgranularnie), jak i po granicy międzyziarnowej (intergranularnie). Obecność wtrąceń znacząco redukuje rozrost ziaren Al_2O_3 w kompozytach (średnio do ~ 1100 nm w **A/Z** i ~ 1250 nm w **A/W**). Jest to niewątpliwie czynnik sprzyjający wzrostowi wytrzymałości. Jednak o tym, czy ten wzrost nastąpi, decyduje stan naprężeń wywołany obecnością wtrąceń. Naprężenia te są wprost wywołane niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej (α) faz wchodzących w skład kompozytów. Ich wartości wynoszą odpowiednio $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZrO}_2} = 11,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a $\alpha_{\text{WC}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Wynika z nich, że relacja wartości współczynników w kompozytach **A/Z** i **A/W** jest różna.



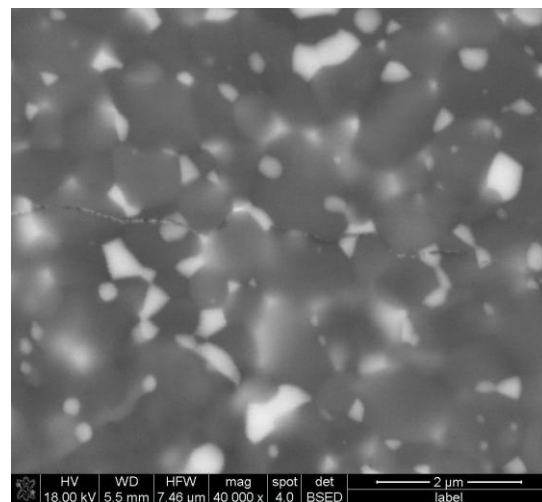
Rys. 1. Typowa mikrostruktura i bieg pęknięcia w tworzywie korundowym **A**

Fig. 1. A typical microstructure and crack path in alumina material **A**



Rys. 2. Typowa mikrostruktura i bieg pęknięcia w kompozycie **A/W**

Fig. 2. A typical microstructure and crack path in **A/W** composite



Rys. 3. Typowa mikrostruktura i bieg pęknięcia w kompozycie **A/Z**

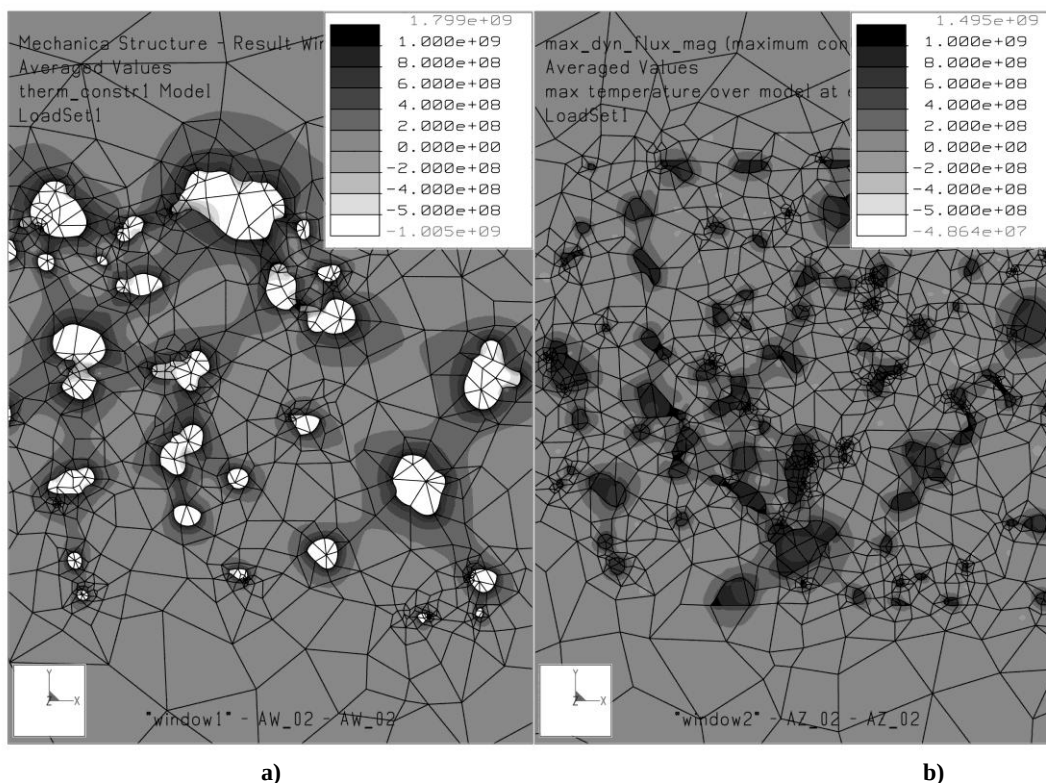
Fig. 3. A typical microstructure and crack path in **A/Z** composite

W pierwszym przypadku $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} < \alpha_{\text{ZrO}_2}$, a w drugim $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} > \alpha_{\text{WC}}$. Różnica w stanie naprężeń jest fundamentalna – w pierwszym z tych kompozytów osnowa korundowa jest ściskana, a w drugim rozciągana. W pierwszym przypadku pękanie osnowy jest utrudniane stanem osnowy, w drugim ułatwiane. Opisane zjawiska dają w efekcie tak duże różnice w wytrzymałości badanych materiałów. Przykładowe naprężenia w badanych kompozytach pokazują rysunki 4 i 5. Stan naprężeń został obliczony dla rzeczywistych przykładów mikrostruktur przedstawionych na rysunkach 2 i 3.

Naprężenia główne (rys. 4) ilustrują rozmieszczenie naprężeń rozciągających i ściskających w materiale oraz podają maksymalne ich wartości. W materiale **A/Z** naprężenia rozciągające skupiają się w ziarnach wtrąceń, osiągając maksymalnie wartość ok. 1,5 GPa. W kompozycie **A/W** maksymalne naprężenia rozciągające, ok. 1,9 GPa, są obecne w osnowie, tuż przy granicy międzyfazowej, w bezpośredniej bliskości wtrąceń. Naprężenia ściskające w kompozycie **A/Z** obecne są w osnowie korundowej, a ich wartości są stosunkowo niewielkie, nie przekraczają 0,05 GPa. W materiale **A/W** ściskane są wtrącenia węglkowe, a wartości maksymalne tych naprężeń wynoszą ok. 1,0 GPa. Taki rozkład naprężeń wpływa na drogę pęknięć w badanych tworzywach i wyraźne ślady tego wpływu można zaobserwować na rysunkach 2 i 3. Pęknięcie w kompozycie **A/W** biegnie, omijając wtrącenia węglkowe, a pękanie często zachodzi wzdłuż granicy międzyfazowej poddanej największym naprężeniom rozciągającym. Prowadzi to do meandrowania pęknięcia, może też powodować ułatwione rozgałęzianie pęknięć. Są to zjawiska podnoszące odporność na kruche pękanie (poprzez podwyższenie wartości energii pęknięcia), nie wpływają jednak bezpośrednio na wytrzymałość materiału. W kompozycie **A/Z** pęknięcie biegnie ewidentnie poprzez wtrącenia tlenku cyrkonu, będące w stanie naprężeń rozciągających. Należy podkreślić, że bardzo istotną różnicą

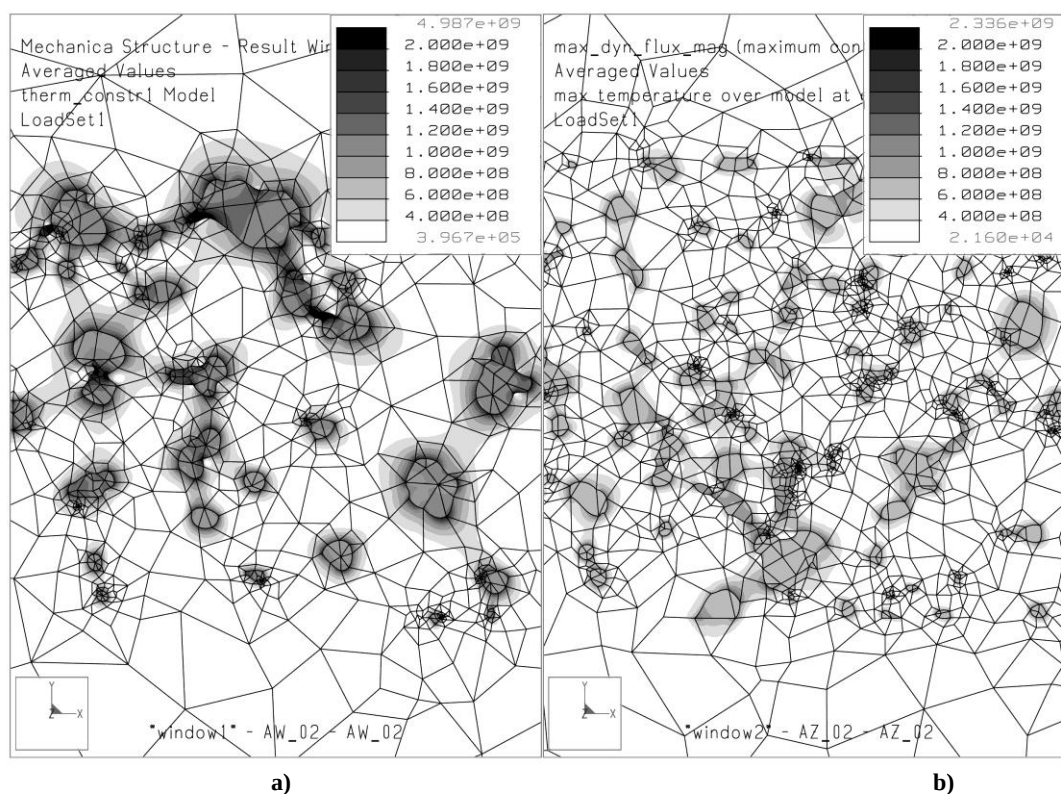
w stanie naprężeń obu kompozytów jest stan naprężeń w osnowie: w materiale **A/Z** jest ona poddana nieznanemu ściskaniu, a gradienty tego naprężenia są

stosunkowo niewielkie, natomiast w **A/W** osnowa jest znacząco rozciągana w bezpośrednim sąsiedztwie wtrąceń.



Rys. 4. Maksymalne naprężenia główne w kompozytach: a) **A/W**, b) **A/Z**

Fig. 4. The maximum primary stresses in composites: a) **A/W**, b) **A/Z**



Rys. 5. Naprężenia zredukowane (von Missesa) w kompozytach: a) **A/W**, b) **A/Z**

Fig. 5. The von Misses stresses in composites: a) **A/W**, b) **A/Z**

Rysunek 5 podaje rozkład zredukowanych naprężeń von Missesa w badanych kompozytach. Daje on pogląd na tzw. wyężenie materiału w badanym obszarze. Generalnie, maksymalne wartości naprężeń zredukowanych w materiale A/W sięgają wartości 5,0 MPa, a w A/Z są o połowę mniejsze (2,3 GPa). Ponieważ naprężenia te kumulują się na takich elementach mikrostruktury, które mogą potencjalnie stanowić wadę krytyczną, musi to mieć wpływ na wytrzymałość materiału. Ilościowo wpływ ten można określić, porównując zmierzone wartości wytrzymałości, tak różne w badanych materiałach.

W obu kompozytach zaobserwowano, w stosunku do czystej osnowy korundowej, wzrost wartości parametru Weibulla. Prawdopodobnie jest to efektem ujednoludnienia, w stosunku do osnowy, mikrostruktur kompozytowych pod względem wielkości ziaren. Ziarna, zarówno osnowy, jak i wtrąceń, są w kompozytach zdecydowanie mniejsze, a rozrzut ich wielkości znacznie mniejszy niż w materiale czystej osnowy. Powoduje to swoiste wyrównanie potencjalnego zróżnicowania wielkości wad krytycznych i stabilizuje właściwości wytrzymałościowe, chociaż, jak pokazują wyniki w obu materiałach, dzieje się to na zupełnie różnym (co do wartości wytrzymałości) poziomie.

PODSUMOWANIE

Rezultaty badań potwierdzają istotny wpływ stanu naprężeń na właściwości wytrzymałościowe kompozytów. Badane w niniejszej pracy układy kompozytowe są podobne pod względem mikrostruktury, rozpatrywanej z punktu widzenia wielkości ziaren osnowy i wtrąceń. Jednak stan naprężeń wywołany rodzajem fazy wtrąceń skutkuje w diametralnie różnym sposobie pękania kompozytów, a to z kolei determinuje właściwości wytrzymałościowe. Stąd w układzie korund-dwutlenek cyrkonu obserwujemy dwukrotny wzrost wytrzymałości na zginanie w stosunku do czystego korundu, a w układzie korund-węgiel wolframu wytrzymałość spada o kilkadziesiąt procent.

Zmiany mikrostrukturalne w tworzywie korundowym spowodowane wprowadzeniem wtrąceń zawsze prowadzą do zmniejszenia bezwzględnej wielkości i wyrównania rozrzutu wielkości ziaren w spiekach.

Stąd obserwowany w obu tworzywach kompozytowych wzrost parametru Weibulla w stosunku do wartości dla czystego Al_2O_3 .

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Pani mgr inż. Barbarze Trybalskiej (Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych 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] Tuan W.H., Chen R.Z., Wang T.C., Cheng C.H., Kuo P.S., Mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 composites, Jour. Europ. Ceram. Soc. 2002, 22 (16), 2827-2833.
- [2] 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(15), 5399-5411.
- [3] 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(1), 17-22.
- [4] Galusek D., Sedlacek J., Svancarek P., Riedel R., Abrasive wear of Al_2O_3 -SiC and Al_2O_3 -(SiC)-C composites with micrometer- and submicrometer-sized alumina matrix grains, Jour. Europ. Ceram. Soc. 2007, 27 (2-3), 1237-1245.
- [5] Pyda W., Brzezińska-Miecznik J., Bucko M.M., Pędzich Z., Pyda A., 3Y-TZP/ Al_2O_3 composites derived from zirconia nanopowders containing alumina particles incorporated in the physical or chemical way, Glass Physics and Chemistry (fizyka i Khimya Stekla) 2005, 31(4), 554-561.
- [6] Grabowski G., Pędzich Z., Residual stresses in particulate composites with alumina and zirconia matrices, Jour. Europ. Ceram. Soc. 2007, 27(2-3), 287-1292.
- [7] Pędzich Z., Grabowski G., Naprężenia resztkowe w kompozytach ziarnistych na osnowach tlenku glinu i tlenku cyrkonu, Kompozyty(Composites) 2006, 6, 2, 76-80.
- [8] DIN 51 110-3.
- [9] Pro/Mechanica - computer program user book (documentation).
- [10] Pędzich Z., Grabowski G., Maziarz W., Wybrane kompozyty ceramiczne o fazach ciągłych - analiza stanu naprężeń, Materiały Ceramiczne 2008, 60(4).