

Zbigniew Pędzich¹, Grzegorz Grabowski²

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki Specjalnej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. 012 617 23 97, fax 012 633 46 30, e-mail: pedzich@uci.agh.edu.pl

NAPRĘŻENIA RESZTKOWE W KOMPOZYTACH ZIARNISTYCH NA OSNOWACH TLENKU GLINU I TLENKU CYRKONU

Przedstawiono wyniki symulacji metodą elementów skończonych (MES) naprężeń resztkowych powstających w kompozytach ziarnistych na skutek różnicy w wartości współczynników rozszerzalności termicznej faz składowych. Obliczenia te skonfrontowano ze zmierzonymi wartościami odporności na pękanie oraz obserwacją biegu pęknięcia w rzeczywistych materiałach kompozytowych. Badano kompozyty na osnowach tlenku glinu (odmiany α) i częściowo stabilizowanego dwutlenku cyrkonu (Y-TZP). Jako fazy zbrojącej używano ziaren węgla WC oraz metalicznego wolframu. Stwierdzono, że różnica w obliczonych wartościach naprężeń w pobliżu granic międzyfazowych może stanowić istotną przyczynę zróżnicowanego sposobu pękania w kompozytach na bazie obu badanych osnów.

Słowa kluczowe: kompozyty, naprężenia resztkowe

RESIDUAL STRESSES IN PARTICULATE COMPOSITES WITH ALUMINA AND ZIRCONIA MATRICES

The paper summarized calculation of typical stresses caused by the coefficients of thermal expansion (CTE) mismatch in particulate composites with alumina and zirconia matrices containing tungsten carbide and metallic tungsten. Differences in local stress distribution due to matrix and inclusion kind were established (Figs. 3-6). The FEM simulations were compared with results of mechanical tests on mentioned composites (Table 1). Conclusions were assisted by SEM analyze of true composite microstructures, especially focused on a crack path near the interphase boundaries (Figs. 7-10). It was established that the effective improvement of fracture toughness in alumina-based composites is larger than in zirconia-based ones. This fact could be connected with stress state in the materials which influenced the way of cracking. In zirconia-based materials crack is deflected directly on inclusion grains, probably due to extremely high tensile stress value in the interphase boundary area. In materials with alumina matrix crack is deflected before it reaches the interphase boundary. Such way of cracking assures more effective fracture toughness improvement. Observations presented in the paper are only qualitative, but they could help to understand the effect of relatively high level of toughening in alumina based composites.

Keywords: composites, residual stresses

WPROWADZENIE

Możliwość poprawy niektórych właściwości mechanicznych polikrystalicznej ceramiki tlenkowej poprzez wytwarzanie kompozytów ziarnistych została w ostatnich latach bardzo dobrze rozpoznana. Ze względu na swoje korzystne cechy wśród tzw. materiałów konstrukcyjnych ważne miejsce zajmują tlenek glinu (α - Al_2O_3) i częściowo stabilizowany ZrO_2 (tzw. ceramika TZP). Wytwarzanie dwufazowych kompozytów na bazie tych materiałów stanowi najprostszą drogę do uzyskania tworzyw o poprawionych właściwościach mechanicznych. Oprócz szerokiej gamy kompozytów ziarnistych w układzie Al_2O_3 - ZrO_2 [1-3] często jako zbrojenie wykorzystuje się ziarna faz nietlenkowych. Stosowano zarówno węgliki - TiC [4], SiC [5, 6], TiB_2 [7], azotki TiN [8], jak również metale - nikiel [9], molibden [10] czy wolfram [11].

Otrzymano w ten sposób tworzywa o właściwościach nieraz znacznie poprawionych w stosunku do osnowy. W zależności od rodzaju zbrojenia, jego udziału objętościowego i wielkości ziarna, a także warunków spiekania można otrzymać znaczną poprawę twardości, sztywności, odporności na pękanie i/lub wytrzymałości. Zmniejszanie wielkości ziarna zbrojenia do skali nanometrycznej pozwala na osiągnięcie ekstremalnie wysokich wartości wytrzymałości na zginanie i odporności na pękanie [12].

Wytwarzanie kompozytów z osnową ceramiczną technikami spiekania zawsze prowadzi do powstania w spieczonym materiale naprężeń resztkowych związanych z różnicą w wartościach współczynników rozszerzalności cieplnej faz składowych (α). Duża różnica w wartościach tych współczynników może prowadzić do pojawienia się w kompozycie naprężeń lokalnie

^{1,2} dr inż.

osiągających wartości rzędu setek megapascali. Zjawisko to w oczywisty sposób musi wpływać na odporność na pękanie kompozytu.

W prezentowanej pracy omówiono rezultaty umacniania (podnoszenia odporności na pękanie) tlenku glinu (α - Al_2O_3) i dwutlenku cyrkonu częściowo stabilizowanego tlenkiem itru (Y-TZP), wzmacnianych fazą węglkową (WC) bądź metaliczną (W). Obserwowany wzrost odporności na pękanie jest różny w obu typach kompozytu. Autorzy podejmują próbę powiązania tych danych ze stanem naprężeń w materiale kompozytowym.

EKSPERYMENT

Proszki kompozytowe badane w prezentowanej pracy oparte były na komercyjnie dostępnych proszkach 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 zbrojącej wynosiła w każdym przypadku 10% obj. Średnia wielkość ziarna WC i W wynosiła ok. 1 mikrometra (wg charakterystyki dostawcy). Składniki kompozytu były homogenizowane poprzez intensywne, 4-godzinne, mieszanie w młynie typu „attritor”, w środowisku alkoholu etylowego.

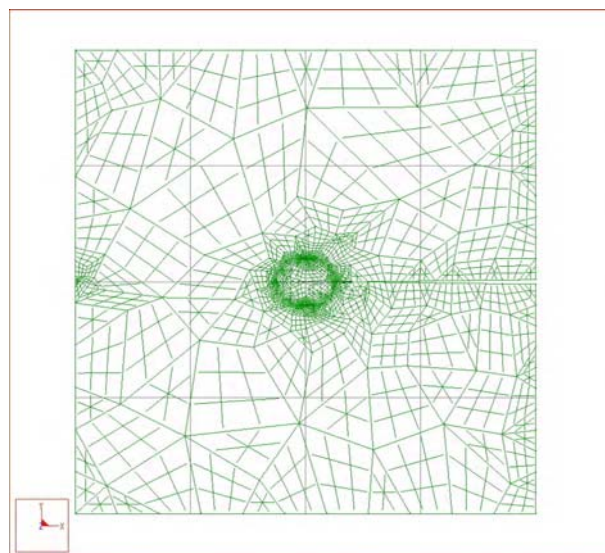
Spiekanie tworzyw przeprowadzano techniką prasowania na gorąco w atmosferze argonu, w grafitowej matrycy. Kompozyty na osnowie Y-TZP (i samą osnowę) spiekano w temperaturze 1500°C . Kompozyty na osnowie tlenku glinu (i również samą osnowę) spiekano w temperaturze 1650°C . Zastosowano taki sam czas przetrzymania w maksymalnej temperaturze - 1 godzina. Również ciśnienie prasowania było zawsze takie samo i wynosiło 25 MPa. Uformowano próbki w kształcie dysków o średnicy 25 mm i wysokości ~ 3 mm. Próbkę tę następnie szlifowano, polerowano i cięto, przygotowując kształty wymagane dla poszczególnych testów. Przygotowano sześć rodzajów tworzyw: „czysta” osnowa tlenku glinu, kompozyty $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ oraz „czysta” osnowa tlenku cyrkonu i kompozyty ZrO_2/WC i ZrO_2/W . W niniejszej pracy będą one oznaczane odpowiednio jako: A, A/WC, A/W, Z, Z/WC i Z/W.

Gęstości pozorne spieków wyznaczono metodą hydrostatyczną, a następnie, odnosząc je do gęstości teoretycznych, określono gęstości względne (ρ). Twardość mierzono wgłębnikiem Vickersa (HV) na wypolerowanej powierzchni. Wartości odporności na kruche pękanie (K_{IC}) również zostały określone metodą opartą na wgłębnikowaniu Vickersa. Obliczeń dokonano według równania Niihary [13], bazując na modelu pęknięcia zaproponowanym przez Palmquista.

Mikrostruktury kompozytów analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

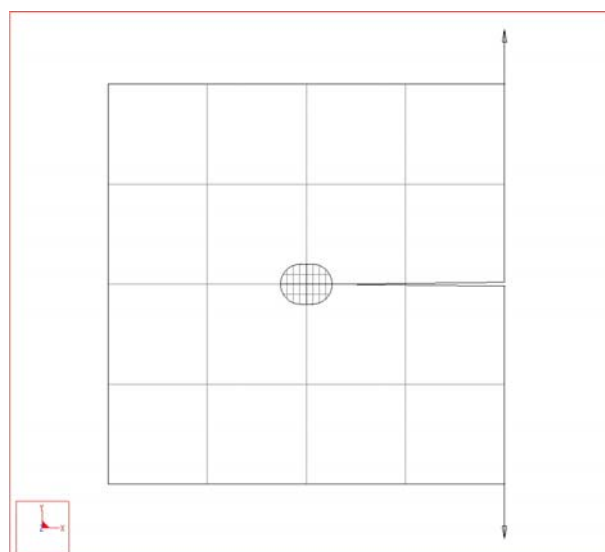
Obliczenia naprężeń w materiałach dokonano z użyciem metody elementów skończonych (MES), opierając się na następujących założeniach:

- ziarna wtrąceń w osnowie wraz z pęknięciem w ich sąsiedztwie mają dwuwymiarową geometrię (rys. 1);
- model został tak „zakotwiczony”, że możliwe jest swobodne odkształcenie w płaszczyźnie xy i dodatkowo deformacja w jednym narożniku;
- model geometryczny został zdyskretyzowany za pomocą modułu AutoGEM [14, 15]. Siatka została zagęszczona w pobliżu wierzchołka pęknięcia oraz w obszarze pomiędzy ziarnami wtrąceń i pęknięciem (rys. 2). Z obliczeń wykluczono elementy sąsiadujące z punktem podparcia, co zapewniło eliminację kumulacji naprężeń na krawędzi modelu;



Rys. 1. Model dla obliczeń MES - ziarno w osnowie z pęknięciem w sąsiedztwie, w geometrii dwuwymiarowej

Fig. 1. The model for FEM calculations - grain in the matrix with crack in neighborhood in two-dimensional geometry



Rys. 2. Siatka użyta w obliczeniach MES - zagęszczona w pobliżu wierzchołka pęknięcia i w obszarze pomiędzy ziarnem wtrącenia i pęknięciem

Fig. 2. The mesh used for FEM calculations - condensed near crack tip and in the area between the grain and the crack

- pominięto zagadnienie granic międzyziarnowych w obrębie faz składowych;
- obliczenia wykonano, wykorzystując wartości parametrów (modułów Younga i liczb Poissona oraz współczynniki rozszerzalności cieplnej) podano w tabeli 1. Założono izotropowość tych stałych;
- modelowanie wykonano w płaskim stanie naprężeń.

TABELA 1. Dane wykorzystane w obliczeniach MES (wg własnych badań)

TABLE 1. Data utilized for FEM calculations (on the basis of own measurements)

Material	α $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Moduł Younga E GPa	Liczba Poissona ν
Al_2O_3	7,9	385	0,250
TZP	11,0	210	0,210
WC	5,2	700	0,300
W	4,4	400	0,280

Wykorzystano dwa sposoby przykładania naprężenia do modelowanego układu:

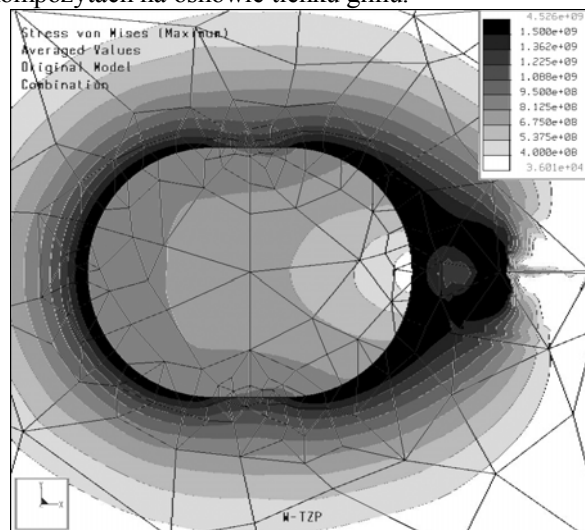
1. Chłodzenie od temperatury 1200°C do temperatury pokojowej.
2. Zewnętrzne obciążenie w narożnikach, powodujące wydłużanie pęknięcia.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki symulacji MES zaprezentowano na rysunkach 3-6. Pokazują one rozkład zredukowanych naprężeń von Misesa wokół wtrąceń, odpowiednio dla kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$, TZP/W i TZP/WC. Generalnie, maksymalne wartości naprężeń von Misesa w osnowie „cyrkonowej” są około 15% wyższe niż w osnowie tlenku glinu. Poziom naprężeń rozciągających w pobliżu granicy międzyfazowej w osnowie dwutlenku cyrkonu przekracza wartość 1500 MPa wokół wtrąceń (rys. rys. 3 i 4). W materiałach na osnowie tlenku glinu poziom naprężeń w obszarze granicy międzyfazowej jest znacznie niższy (rys. rys. 5 i 6). Ma to wpływ na drogę i sposób rozprzestrzeniania się pęknięcia w tych materiałach. W kompozytach na osnowie dwutlenku cyrkonu pęknięcie biegnie wzdłuż granicy międzyziarnowej (rys. rys. 7 i 8). Rozwój pęknięcia w kompozytach na osnowie tlenku glinu jest inny. Zwykle biegnie ono w pobliżu ziarna wtrącenia, ale jest odchylane zanim osiągnie granicę międzyfazową

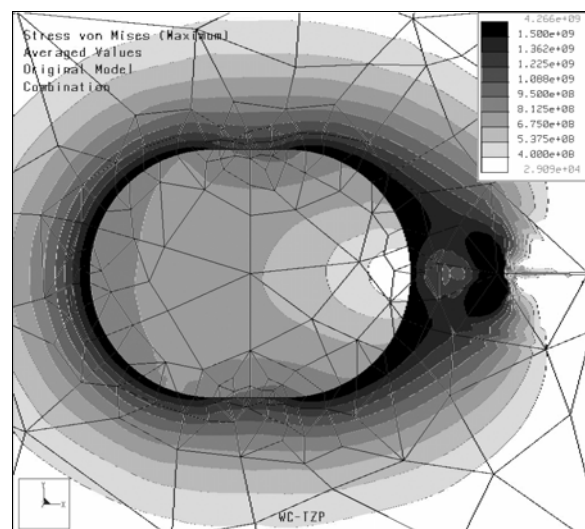
(rys. rys. 9 i 10). Oznacza to, że pęknięcie biegnie wskroś ziaren tlenku glinu.

Ostateczne efekty tego zjawiska dla umocnienia tworzyw zestawiono w tabeli 2. Widoczne jest, że relatywny wzrost odporności na kruche pęknięcie jest większy w kompozytach na osnowie tlenku glinu.



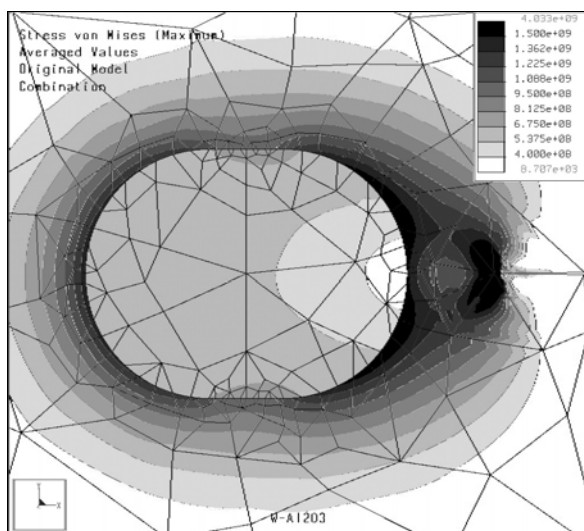
Rys. 3. Naprężenia von Misesa obliczone dla kompozytu ZrO_2/W

Fig. 3. The von Mises stresses calculated for ZrO_2/W composite

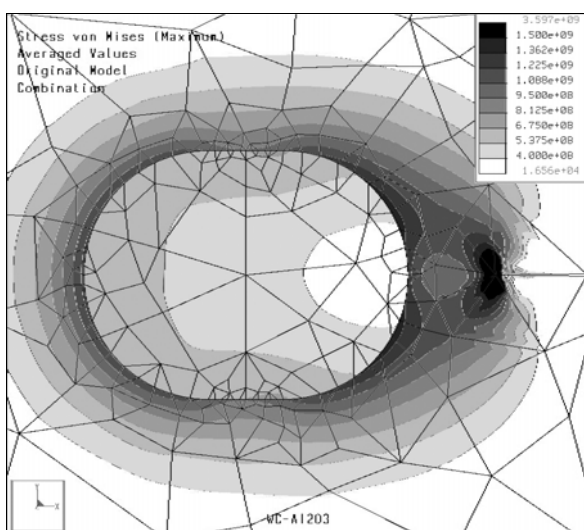


Rys. 4. Naprężenia von Misesa obliczone dla kompozytu ZrO_2/WC

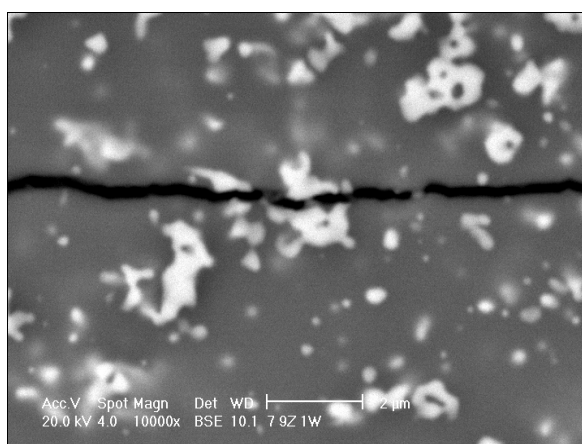
Fig. 4. The von Mises stresses calculated for ZrO_2/WC composite



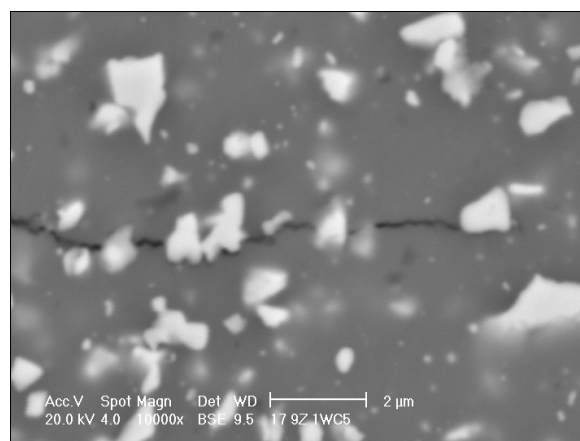
Rys. 5. Naprężenia von Misesa obliczone dla kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$
Fig. 5. The von Mises stresses calculated for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ composite



Rys. 6. Naprężenia von Misesa obliczone dla kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$
Fig. 6. The von Mises stresses calculated for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$ composite

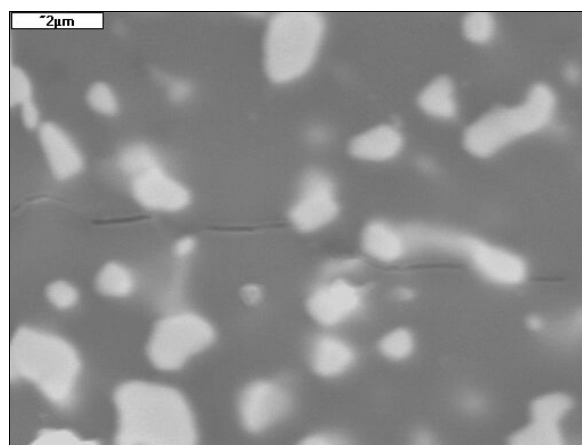


Rys. 7. Obraz skaningowy biegu pęknięcia w kompozycie ZrO_2/W
Fig. 7. The SEM image of crack path in ZrO_2/W composite

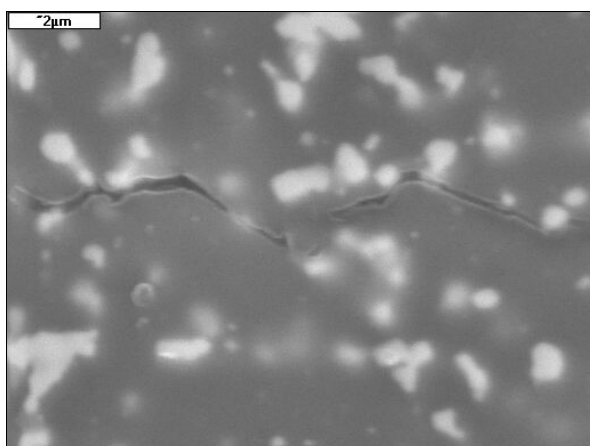


Rys. 8. Obraz skaningowy biegu pęknięcia w kompozycie ZrO_2/WC
Fig. 8. The SEM image of crack path in ZrO_2/WC composite

Zjawisko to może być wytłumaczone niższym poziomem naprężeń w kompozytach na osnowie tlenku glinu. Jak widać na rysunkach 3-6, maksymalne wartości naprężeń występują w pewnej odległości od granicy wtrąceń. Najprawdopodobniej wytrzymałość ziaren tlenku glinu jest porównywalna z wytrzymałością granic międzyfazowych ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$) w kompozytach. Taka sytuacja promuje transgranularne pękanie ziaren tlenku glinu w specyficzny sposób. Pęknięcie „meandruje” wokół wtrąceń i mechanizm umocnienia polegający na odchylaniu toru pęknięcia jest obecny i efektywnie absorbuje energię.



Rys. 9. Obraz skaningowy biegu pęknięcia w kompozycie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$
Fig. 9. The SEM image of crack path in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ composite



Rys. 10. Obraz skaningowy biegu pęknięcia w kompozycie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$
Fig. 10. The SEM image of crack path in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$ composite

TABELA 2. Właściwości osnów i kompozytów
TABLE 2. Properties of the matrices and composites

Materiał	Gęstość względna % teor. $\pm 0,1$	Moduł Younga E , GPa	Twardość $\text{HV}_{0,5}$ GPa	Odporność na pękanie K_{IC} , $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$
Al_2O_3	99,3	378 ± 6	$15,0 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$	99,1	432 ± 5	$18,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 0,6$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$	99,0	421 ± 8	$16,0 \pm 1,1$	$8,0 \pm 0,8$
TZP	99,7	209 ± 5	$14,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$
TZP/WC	99,9	228 ± 6	$16,0 \pm 0,8$	$6,5 \pm 0,8$
TZP/W	99,8	217 ± 6	$14,0 \pm 0,8$	$7,5 \pm 1,2$

$\pm$ oznacza przedział ufności na poziomie ufności 0,95

W kompozytach na osnowie dwutlenku cyrkonu naprężenia rozciągające działające na granicę międzyfazową są znacznie większe. To obniża ilość energii rozpraszanej podczas pęknięcia. Ponadto, stosunkowo wysoka wartość odporności na pękanie osnowy Y-TZP powoduje, że pęknięcie nie propaguje w taki sam sposób jak w tlenku glinu. Biegnie ono raczej do granicy międzyfazowej i ulega odchyleniu bezpośrednio na wtrąceniu.

Powyższe obserwacje mają charakter jedynie jakościowy i pełna dokumentacja wymaga ich weryfikacji niezależną metodą bezpośredniego pomiaru naprężeń. Można w tym celu wykorzystać np. metody oparte na fluorescencji lub spektroskopii ramanowskiej [16, 17].

PODSUMOWANIE

Efektywny wpływ wtrąceń na umocnienie w kompozytach na osnowie tlenku glinu jest wyższy niż w kompozytach na osnowie dwutlenku cyrkonu. Fakt ten jest związany ze stanem naprężeń w tych kompozytach, który wpływa na sposób pęknięcia tych materiałów. W

materiałach na osnowie TZP pęknięcie jest odchylane bezpośrednio na wtrąceniu, najprawdopodobniej ze względu na bardzo wysokie wartości naprężeń rozciągających na granicy międzyfazowej. W kompozytach na osnowie tlenku glinu pęknięcie jest odchylane zanim „osiągnie” granicę międzyfazową. Taki sposób pęknięcia daje korzystniejsze rozpraszanie energii pęknięcia i w efekcie umożliwia osiągnięcie większej odporności na pękanie.

Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Edukacji w ramach projektu 3 T08D 028 30.

Podziękowania

Autorzy pracy wyrażają swoją szczególną wdzięczność drowi hab. inż. Markowi Farynie z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie za pomoc w badaniach mikroskopowych.

LITERATURA

- [1] Hori S., Yoshimura M., Somiya S., J. Am. Ceram. Soc. 1986, 69, 169-172.
- [2] Tuan W.H., Chen R.Z., Wang C.H., Cheng P.S., Kuo P.S., J. European Ceram Soc. 2002, 22, 2827-2833.
- [3] Pyda W., Brzezińska-Miecznik J., Bućko M.M., Pędzich Z., Pyda A., Glass Physics and Chemistry (Fizika i Khimya Stekla) 2005, 31 [4], 554-61.
- [4] Wahi R.P., Ilshner B., Mater. Sci. and Eng. 1980, 15, 875-85.
- [5] Tiegs T.N., Becher P.F., Am. Ceram. Soc. Bull. 1987, 66 (2), 339-42.
- [6] Nakahira A., Niihara K., J. Ceram. Soc. Jpn. 1992, 100 (4), 448-53.
- [7] Stadlbauer W., Kladnig W., Gritzner G., J. Mater. Sci. Lett., 1989, 8, 1217-20.
- [8] Jiao S., Jenkins M.L., Davidge R.W., Acta Metall. Mater. 1997, 45, 149-56.
- [9] Breval E., Dodds G., Pantano C.G., Mater. Res. Bull. 1985, 20, 1191-1205.
- [10] Nawa M., Sekino T., Niihara K., J. Mater. Sci. 1994, 29, 3185-92.
- [11] Sekino T., Nakahira A., Niihara K., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 1994, 16B, 1513-16.
- [12] Niihara K., J. Ceram. Soc. Jpn. 1991, 99, 974-82.
- [13] Niihara K., J. Mater. Sci. Lett. 1983, 2, 221-23.
- [14] PTC - the Product Development Company, <http://www.ptc.com>
- [15] Pro/Mechanica - computer program user book (documentation)
- [16] Pezzotti G., Sergio V., Sbaizero O., Muraki N., Meriani S., Nishida T., J. Europ. Ceram. Soc. 1999, 19 [2], 247-53.
- [17] Baizero O., Con G. Pezzotti, Nishida T., Ceramics: Getting into the 2000's - Part C, Advances in Science and Technology, 15, P. Vincenzini (wyd.), Techna 1999, 665-670.

Recenzent
Waldemar Kaszuwara