

Katarzyna Pietrzak*, Dariusz Kaliński, Marcin Chmielewski

Institut Technologii Materiałów Elektronicznych, Samodzielna Pracownia Kompozytów Ceramiczno-Metalowych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

** Corresponding author. E-mail: pietrz_k@sp.itme.edu.pl*

Otrzymano (Received) 15.02.2008

MATERIAŁY KOMPOZYTOWE Al_2O_3 -Mo - OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI

Przedstawiono wyniki prac związanych z procesem wytwarzania kompozytów Al_2O_3 -Mo, zaprezentowano również wybrane właściwości otrzymanych kompozytów. Proszki obu składników po odpowiedniej preparatyce (mieszanie na mokro z dodatkiem alkoholu etylowego) były spiekane swobodnie lub spiekane pod ciśnieniem. Stosunek udziałów poszczególnych składników - Al_2O_3 do Mo (w % obj.), w próbkach kompozytu wynosił 25/75, 50/50 i 75/25. Badania prowadzono z wykorzystaniem mikro- i nanoproszków Al_2O_3 . Przeprowadzono badania kinetyki spiekania materiału kompozytowego w zakresie temperatur 1600-1850°C. Ostateczne formowanie materiałów prowadzono techniką spiekania swobodnego oraz techniką spiekania pod ciśnieniem. W wyniku przeprowadzonych prac technologicznych uzyskano materiały kompozytowe o wysokiej gęstości względnej (powyżej 95% gęstości teoretycznej). Stwierdzono występowanie zależności pomiędzy uzyskiwanymi wynikami gęstości a rodzajem materiałów wyjściowych oraz warunkami procesu otrzymywania kompozytów. Stwierdzono również, że w jednakowych warunkach technologicznych procesu spiekania możliwe jest uzyskanie kompozytów Al_2O_3 -Mo o zbliżonej gęstości względnej, niezależnie od składu chemicznego. Jest to szczególnie istotne w projektowaniu i technologii materiałów z gradientem składu. Artykuł zawiera również wyniki badań mikrostruktury otrzymanego kompozytu oraz jego właściwości - gęstości, porowatości, twardości i wytrzymałości na zginanie.

Słowa kluczowe: kompozyt, nanoproszki, spiekanie, wytrzymałość mechaniczna, twardość

PROCESSING AND PROPERTIES OF Al_2O_3 -Mo COMPOSITE MATERIALS

In this paper the results of experiments concerning the manufacturing process of Al_2O_3 -Mo composite have been presented. The chosen properties of obtaining composites have been presented as well. The initial powders after appropriate preparation (wet mixing with ethyl alcohol agent) were sintered or hot pressed. The contents of Al_2O_3 and Mo in the samples of composite were 25/75, 50/50 and 75/25 in % by volume. The experiments were conducted on different grain size of ceramics particles (micro- and nanopowders). There was elaborated the kinetics of Al_2O_3 -Mo sintering process at 1600-1850°C temperature range. Finally the densification of specimens were conducted using pressureless sintering or hot pressing method. The technological tests allowed to obtain composite materials with high relative density (> 95% of theoretical density). There was stated that is close relation between the densities results of obtained materials, type of starting materials and technological conditions of sintering process. There was also stated that is possible obtaining of Al_2O_3 -Mo composite materials with close related densities (independently on chemical composition) in the same technological conditions. This fact is very important in designing and creation of functionally graded materials. The parameters examine included: density, porosity, hardness and bending strength. The microstructure of obtained composite materials were characterised using optical microscopy.

Keywords: composite materials, nanopowders, sintering, mechanical strength, hardness

WPROWADZENIE

Kompozyty ceramiczno-metalowe są materiałami wysokoprzetworzonymi, projektowanymi i otrzymywanymi w celu uzyskania cech fizykochemicznych, umożliwiających ich trwałą i niezawodną pracę w złożonych, czasem ekstremalnych warunkach eksploatacyjnych. Jedną z ich zalet jest zwiększona odporność na kruche pękanie w porównaniu do tradycyjnych tworzyw ceramicznych [1]. Wzrost ten zależy od wielu czynników, do których zalicza się rodzaj, ilość, wielkość oraz kształt cząstek fazy metalicznej, a także jednorodność

ich rozłożenia w osnowie kompozytu [2, 3]. Do najczęściej stosowanych materiałów modyfikujących właściwości ceramiki korundowej zalicza się: miedź, nikiel, chrom, molibden i wolfram. Molibden jest metalem o stosunkowo wysokim ciężarze właściwym (10,22 g/cm³), charakteryzującym się wysoką twardością HV (2,3 GPa) oraz wysoką wytrzymałością na rozciąganie R_m (około 700 MPa) również w podwyższonych temperaturach. Współczynnik rozszerzalności liniowej α molibdenu ($5,35 \times 10^{-6}$ 1/K) jest zbliżony do ceramiki korundowej

($5,5 \times 10^{-6}$ 1/K), co może korzystnie wpływać na stan naprężeń własnych w kompozycie. Wysoka temperatura topnienia molibdenu (2610°C) umożliwia stosowanie kompozytów Al_2O_3 -Mo również w aplikacjach wysokotemperaturowych. Według dostępnych danych literaturowych, kompozyty Al_2O_3 -Mo otrzymywane są najczęściej (z zastosowaniem mikro- lub rzadziej nanoproszków) na drodze metalurgii proszków, przy czym różny jest sposób otrzymywania materiałów wyjściowych - od handlowo dostępnych do specjalnie wytwarzanych w różnych postaciach, przy zastosowaniu technik chemicznych. Autorzy prac [4-6] proszki wyjściowe otrzymywali w procesie rozpylania na sucho zawieszin roztworu tlenku molibdenu w wodzie amoniakalnej z dodatkiem Al_2O_3 od 5 do 20% obj. Tak otrzymany granulak redukowano w atmosferze wodoru, a następnie prasowano na gorąco. Spiekanie kompozytów Al_2O_3 -Mo prowadzone jest w próżni lub atmosferze gazu ochronnego w zakresie temperatur $1550 \pm 1700^\circ\text{C}$. Autorzy prac [7-10] badali wpływ składu oraz postaci materiałów wyjściowych na mikrostrukturę oraz właściwości otrzymywanych materiałów (m.in. odporność na kruche pękanie, wytrzymałość na zginanie, odporność na zużycie ścierne).

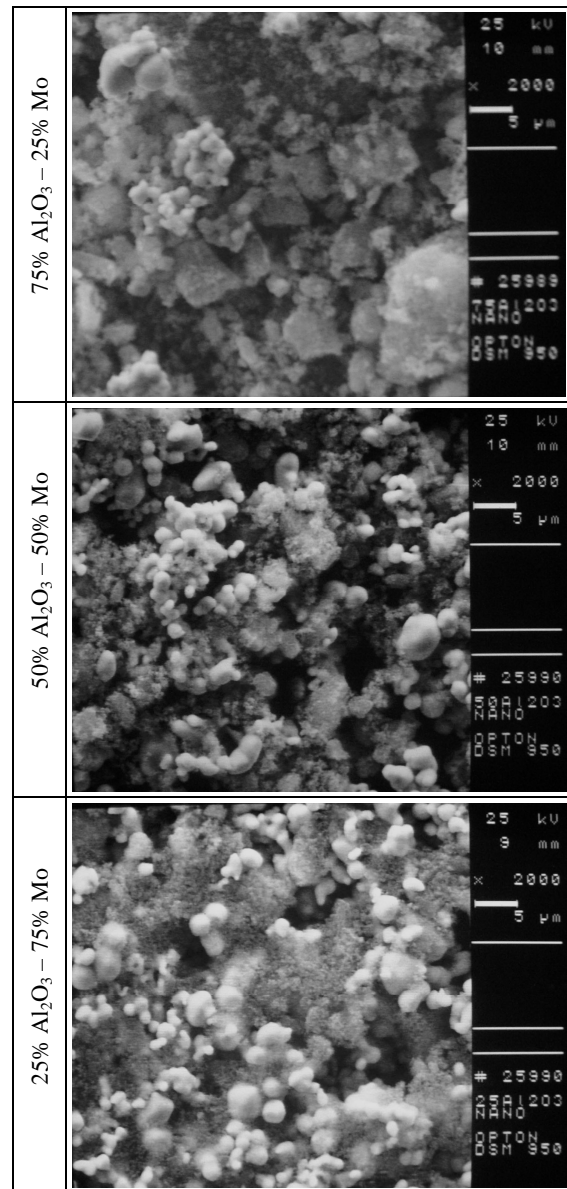
W prezentowanej pracy autorzy przedstawili wyniki prac poświęconych otrzymywaniu kompozytów Al_2O_3 -Mo. Opracowane i przedstawione podstawy technologii stanowią pierwszy krok do otrzymywania materiału gradientowego, który może być zastosowany do modyfikacji podłoża m.in. dla potrzeb przemysłu elektronicznego, oraz do spajania materiałów znacznie różniących się właściwościami (np. połączenia ceramika-metal) jako warstwa pośrednia złącza [11].

STOSOWANE MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W pracy zastosowano proszki tlenku glinu o uziarnieniu 80 nm lub $1 \mu\text{m}$ oraz proszki molibdenu o średniej wielkości ziarna $5 \mu\text{m}$. Przygotowano mieszaniny proszków o następujących składach chemicznych (w % obj.): $75\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $25\% \text{Mo}$, $50\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\% \text{Mo}$, $25\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $75\% \text{Mo}$. Skład mieszaniny podyktowany był zaplanowanymi badaniami dotyczącymi materiałów z gradientem składu. Mieszaniny uzyskano, stosując mieszanie konwencjonalne „na mokro” (alkohol etylowy) w młynku kulowym z dodatkiem kulek ceramicznych. Optymalny czas mieszania (weryfikowany obserwacjami na mikroskopie), pozwalający na uzyskanie jednorodnego rozmieszczenia proszku ceramicznego i proszku molibdenu, wynosił 8 h. Mieszaniny proszków wygrzewano w temperaturze 50°C w celu usunięcia dodatków ułatwiających mieszanie, następnie, techniką prasowania osiowego, formowano kształtki o wymiarach $\varnothing 10 \times 10$ mm. Przykładowe obrazy SEM mieszanin proszku molibdenu z nanoproszkiem tlenku

glinu dla różnych udziałów objętościowych poszczególnych składników przedstawiono na rysunku 1. Ostateczne zagęszczenie materiału uzyskiwano w procesie:

- spiekania swobodnego (temperatura $1600 \pm 1850^\circ\text{C}$, czas 1,5 h, atmosfera próżnia 1×10^{-6} Tr) lub
- spiekania pod ciśnieniem (temperatura $1500 \pm 1650^\circ\text{C}$, czas 1 h, ciśnienie 30 MPa, atmosfera argon).



Rys. 1. Obraz z mikroskopu skaningowego mieszanin proszków wyjściowych molibden-nanoproszek tlenku glinu

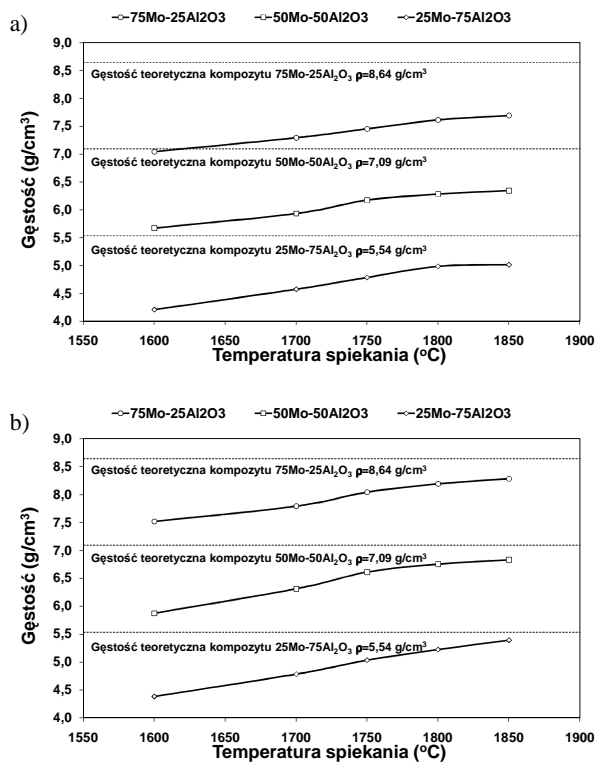
Fig. 1. SEM images of the initial powder mixture of molybdenum-nanopowder aluminium oxide

Przeprowadzone na mikroskopie skaningowym obserwacje otrzymanych mieszanin proszków wykazały równomierne rozmieszczenie cząstek fazy ceramicznej oraz ziaren molibdenu. W przypadku zastosowania nanoproszku tlenku glinu zaobserwowano tworzenie się aglomeratów proszku ceramicznego. Jest to szczególnie widoczne, gdy udział Al_2O_3 jest największy.

WYNIKI BADAŃ

Otrzymane przy zastosowaniu techniki spiekania swobodnego i spiekania pod ciśnieniem kompozyty Al₂O₃-Mo poddano badaniom strukturalnym, a także określono wpływ warunków procesu spiekania na ich właściwości fizyczne i mechaniczne. Badania mikrostrukturalne kompozytów obejmowały obserwacje na mikroskopie optycznym firmy ZEISS. Na podstawie przygotowanych złądów określono porowatość kompozytów, wykorzystując system analizy obrazu CLEMEX. Gęstość otrzymanych kompozytów określono przy użyciu metody Archimedes. Pomiary mikrotwardości przeprowadzono na mikrotwardościomierzu Vickersa przy obciążeniu 98 N w czasie 10 s. Badania wytrzymałości na zginanie (trójpunktowe) wykonano na maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1446 na próbkach o wymiarach 2×3×25 mm. Wyniki przeprowadzonych badań dla kompozytów z mikroproszkiem i nanoproszkiem tlenku glinu przedstawiono odpowiednio w tabelach 1 i 2.

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ temperatury spiekania swobodnego na gęstość otrzymanych kompozytów. Z zaprezentowanych wykresów wynika, że nie udało się uzyskać dobrze zagęszczonych spieków. Gęstość względna kompozytów zależna jest zarówno od składu kompozytu, jak i postaci proszku ceramicznego.



Rys. 2. Wpływ temperatury spiekania na gęstość kompozytów Al₂O₃-Mo: a) z mikroproszkiem tlenku glinu; b) z nanoproszkiem tlenku glinu

Fig. 2. Influence of sintering temperature on Al₂O₃-Mo composites density: a) with micropowder of aluminium oxide; b) with nanopowder of aluminium oxide

Wyższą gęstość względną (na poziomie 95÷97% gęstości teoretycznej) uzyskano dla kompozytów z nanoproszkiem tlenku glinu. Wzrost gęstości względnej obserwowany jest również wraz ze zwiększaniem się udziału fazy ceramicznej w materiale kompozytowym. Świadczy to o tym, iż w pierwszej kolejności następuje spiekanie tlenku glinu między sobą, a następnie ich spiekanie z molibdenem.

Uzyskane wyniki gęstości otrzymanych kompozytów Al₂O₃-Mo zostały potwierdzone przez badania porowatości spieków. Stwierdzono ilość porów na poziomie 8÷10% oraz 3÷6% dla kompozytów spiekanych swobodnie odpowiednio z mikro- i nanoproszkiem tlenku glinu.

W przypadku materiałów spiekanych pod ciśnieniem udało się uzyskać gęstości zbliżone do gęstości teoretycznych (~98÷99%) w temperaturze 1650°C. Nieznacznie wyższą gęstość zanotowano dla kompozytów z nanoproszkiem Al₂O₃. Badania porowatości potwierdziły wysoki stopień spieczenia kompozytów. Szczegółowe wyniki przeprowadzonych badań właściwości otrzymanych materiałów przedstawiono w tabelach 1 i 2.

TABELA 1. Właściwości kompozytów Al₂O₃-Mo z mikroproszkiem tlenku glinu spiekanych swobodnie S i pod ciśnieniem C

TABLE 1. Properties of sinetered and hot-pressed Al₂O₃-Mo (micropowder Al₂O₃)

Udział % obj.	Temp. spiekania	ρ g/cm ³	ρ_T g/cm ³	S %	HV10 GPa	σ_g MPa
25Al ₂ O ₃	S 1850°C	7,69	8,64	9,4	1,5	489
	C 1650°C	8,51		3,2	1,8	597
50Al ₂ O ₃	S 1850°C	6,34	7,09	8,7	2,4	331
	C 1650°C	7,01		2,6	2,8	422
75Al ₂ O ₃	S 1850°C	5,01	5,53	8,4	4,4	193
	C 1650°C	5,45		2,1	4,9	201

gdzie: ρ - gęstość zmierzona, ρ_T - gęstość teoretyczna, S - porowatość, HV10 - twardość, σ_g - wytrzymałość na zginanie

TABELA 2. Właściwości kompozytów Al₂O₃-Mo z nanoproszkiem tlenku glinu spiekanych swobodnie S i pod ciśnieniem C

TABLE 2. Properties of sinetered and hot-pressed Al₂O₃-Mo (nanopowder Al₂O₃)

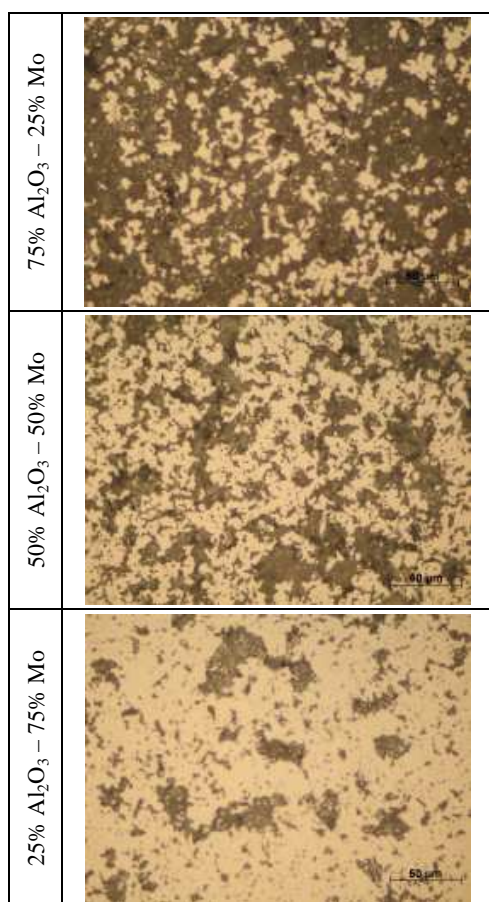
Udział % obj.	Temp. spiekania	ρ g/cm ³	ρ_T g/cm ³	S %	HV10 GPa	σ_g MPa
25Al ₂ O ₃	S 1850°C	8,28	8,64	6,1	1,8	559
	C 1650°C	8,59		< 1,0	1,9	639
50Al ₂ O ₃	S 1850°C	6,83	7,09	5,2	3,4	429
	C 1650°C	7,08		< 1,0	3,5	472
75Al ₂ O ₃	S 1850°C	5,39	5,53	3,4	6,2	239
	C 1650°C	5,52		< 1,0	6,4	256

gdzie: ρ - gęstość zmierzona, ρ_T - gęstość teoretyczna, S - porowatość, HV10 - twardość, σ_g - wytrzymałość na zginanie

Badania wytrzymałości na zginanie potwierdziły wysoką wytrzymałość materiałów kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$. Wzrost wytrzymałości następuje wraz ze zmniejszaniem się udziału kruchej fazy ceramicznej w kompozycie. Z uwagi na wyższy stopień spiekania kompozytów spiekanych pod ciśnieniem uzyskane wartości wytrzymałości są wyższe w porównaniu z odpowiednimi materiałami spiekanyymi swobodnie.

Uzyskane wyniki twardości nie są zadowalające, w szczególności w przypadku kompozytów o składzie $25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-75Mo}$. Dla tego składu kompozytu twardość jest niższa od nominalnej twardości czystego molibdenu (o około $15\div 20\%$). W tym przypadku porowatość nie ma większego znaczenia na uzyskane wyniki. W porównaniu do wyników uzyskanych przez autorów w pracy [9] w przypadku kompozytu o składzie $75\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25Mo}$ twardość w niniejszej pracy jest blisko dwukrotnie mniejsza.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe mikrostruktury kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ otrzymanych w procesie spiekania pod ciśnieniem ($T = 1650^\circ\text{C}$, $t = 1,0$ h, $p = 30$ MPa). Na przedstawionych zdjęciach ciemne pola reprezentują fazę ceramiczną, natomiast pola jasne - molibden.



Rys. 3. Mikrostruktura kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ z nanoproszkiem Al_2O_3 spiekanych pod ciśnieniem ($p = 30$ MPa) w temperaturze $1650^\circ\text{C}/1,0$ h w atmosferze argonu

Fig. 3. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ composites with nanopowder of aluminium oxide obtained by hot-pressing ($1650^\circ\text{C}/1,0$ h, 30 MPa)

Obserwacje mikrostrukturalne potwierdziły wysoki stopień spiekania kompozytów. Uzyskane materiały charakteryzują się zwartą, jednorodną w całej objętości budową oraz stosunkowo równomiernym rozmieszczeniem faz: ceramicznej i metalicznej. W strukturze kompozytów widoczne są pojedyncze pory występujące głównie na granicach rozdziału ceramika-molibden.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W przedstawionej pracy przeanalizowano wpływ parametrów technologicznych procesu otrzymywania kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ na ich właściwości. Stwierdzono, że właściwości w zasadniczy sposób zależą od udziału objętościowego składników wyjściowych, ich postaci (mikro- i nanoproszki), a także od techniki otrzymywania (spiekanie swobodne, spiekanie pod ciśnieniem). W przypadku kompozytów z nanoproszkiem tlenku glinu spiekanych pod ciśnieniem uzyskano kompozyty, niezależnie od składu chemicznego, o porowatości około 1%. Zastosowanie nanoproszków ma również duży wpływ na wytrzymałość na zginanie uzyskanych materiałów w porównaniu z mikroproszeniem Al_2O_3 - wzrost wytrzymałości z 597 do 639 MPa w przypadku kompozytu o składzie $25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-75Mo}$. Wydaje się, że fakt ten można między innymi tłumaczyć wydłużeniem drogi pęknięcia w materiale otrzymanym z zastosowaniem nanoproszków. Uzyskane kompozyty charakteryzują się dość równomiernym rozłożeniem poszczególnych składników (również w przypadku nanoproszków). Materiały kompozytowe otrzymywane techniką spiekania pod ciśnieniem charakteryzują się porównywalną gęstością względną, niezależnie od udziałów składników wyjściowych, co ma kluczowe znaczenia dla projektowania materiałów gradientowych. Autorzy planują zastosowanie opracowanych materiałów kompozytowych w formie materiału z gradientem składu jako warstwy pośredniej do spajania zaawansowanych materiałów ceramicznych z metalami.

LITERATURA

- [1] Szfran M., Konopka K., Bobryk E., Kurzydłowski K.J., Ceramic matrix composites with gradient concentration of metal particles, *Journal of the European Ceramic Society* 2007, 27, 651-654.
- [2] Sbaizero O., Pezzotti G., Influence of the metal particle size on toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ composite, *Acta Materialia* 2000, 48, 985-992.
- [3] Khan A.A., Labbe J.C., Aluminium nitride-molybdenum ceramic matrix composites: influence of molybdenum concentration on the mechanical properties, *Journal of Materials Science* 1997, 32, 3829-3833.
- [4] Ming-Hung Lo, Feng-Huei Cheng, Wen-Cheng J. Wei, Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Mo}$ nanocomposite powder via chemical route and spray drying, *Journal of Materials Research* 1996, 11(8), 2020-2028.
- [5] Khan A.A., Labbe J.C., Aluminium nitride-molybdenum ceramic matrix composites: characterization of ceramic-metal

- interface, *Journal of the European Ceramic Society* 1996, 16, 739-744.
- [6] Wen-Cheng J. Wei, Sheng-Chang Wang, Feng-Huei Cheng, Characterization of Al₂O₃ composites with fine Mo particles. Part I. Microstructural development, *NanoStructured Materials* 1998, 10(6), 965-981.
- [7] Sbaizero O., Pezzotti G., Nishida T., Fracture energy and R-curve behavior of Al₂O₃-Mo composites, *Acta Materialia* 1998, 46(2), 681-687.
- [8] Sheng-Chang Wang, Wen-Cheng J. Wei, Characterization of Al₂O₃ composites with fine Mo particles. Part II. Densification and mechanical properties, *NanoStructured Materials* 1998, 10(6), 983-1000.
- [9] De Porte G., Guicciardi S., Melandri C., Monteverde F., Wear behaviour of Al₂O₃-Mo and Al₂O₃-Nb composites, *Wear* 2007, 262, 1346-1352.
- [10] Matysiak H., Olszyna A., Strzeszewski J., Wybrane właściwości kompozytów warstwowych Al₂O₃/Mo, *Kompozyty (Composites)* 2003, 3(7), 265-270.
- [11] Pietrzak K., Kaliński D., Chmielewski M., Interlayer of Al₂O₃-Cr functionally graded material for reduction of thermal stresses in alumina-heat resisting steel, *Journal of the European Ceramic Society* 2007, 27, 1281-1286.