

Kompozyty 8: 4 (2008) 403-408



Zbigniew Pędzich

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) 15.02.2008

ZUŻYCIE ABRAZYJNE KOMPOZYTÓW ZIARNISTYCH NA OSNOWACH TLENKOWYCH

Opisano różnice w mechanizmach zużycia ściernego "na mokro" (test Millera) i "na sucho" (Dry Sand Test) kompozytów na osnowach dwóch podstawowych tlenków stosowanych jako materiały konstrukcyjne - tlenku glinu (odmiana α, korund) oraz dwutlenku cyrkonu (faza tetragonalna, stabilizowana tlenkiem itru). Zastosowano dwa typy fazy wzmacniającej - tlenek lub węglik wolframu. Zmierzono wartości podatności na zużycie ścierne obu osnów i kompozytów. Analiza powierzchni próbek po testach pozwoliła stwierdzić, że dodatek wtrąceń modyfikuje znacząco mikrostrukturę osnowy tlenku glinu. Powoduje to zmianę dominującego mechanizmu zużycia i podniesienie odporności na ścieranie. Właściwości obu typów kompozytów są zdecydowanie różne w zależności od środowiska pracy.

Słowa kluczowe: kompozyty, tlenek glinu, węglik wolframu, zużycie

ABRASIVE WEAR OF OXIDE MATRIX PARTICULATE COMPOSITES

The paper describes differences in wear mechanisms between tests conducted in dry and wet environments (Dry Sand Test and Miller Test) for composites with two matrices: α -alumina and tetragonal zirconia. Two types of reinforced phase were used - the oxide and tungsten carbide particles. The wear susceptibility values were measured for matrices and composites. The worn surface analysis allows to establish that second phase particle addition modifies significantly alumina microstructure. It causes the change of dominant wear mechanism and increases wear resistance. Wear properties of both composite types are distinctly different in spite of wear environment. It was established that incorporation of second phase grains into alumina matrix influences wear properties changes in high scale. Changes observed for zirconia based composites are not so spectacular but still significant. Results of performed tests suggest that investigated materials are predicted to work at different environments. The wear at wet environments seems to be the best area of application for zirconia composites. Although, incorporation of carbide grains always improves composite properties, the best scale of the improvement is achieved when one use oxide inclusions - zirconia grains into alumina matrix and on the contrary, alumina grains into zirconia matrix. It couldn't be simple described to differences in phase properties because one can observe differences between the agglomeration level of carbide and oxide inclusions. Such microstructural differences cold be an important factor of property diversification.

Keywords: composites, alumina, zirconia, tungsten carbide, wear

WPROWADZENIE

Ceramiczne materiały konstrukcyjne na osnowie odmiany α tlenku glinu (α -Al₂O₃) lub tetragonalne polikryształy dwutlenku cyrkonu (TZP) są powszechnie stosowane we współczesnej technice. Opracowano szereg tworzyw zarówno jednofazowych, jak i kompozytów zawierających obie te fazy w różnych proporcjach lub jako osnowy z użyciem innych faz (np. węglikowych) [1-3]. Jednym z podstawowych zastosowań tej grupy materiałów jest wytwarzanie elementów maszyn i urządzeń odpornych na zużycie [4-6].

Prezentowana praca jest rozwinięciem badań prezentowanych w [7] i bada potencjalnie najkorzystniejsze sposoby wykorzystania kompozytów na osnowach α -Al₂O₃ lub TZP ze względu na środowisko pracy.

EKSPERYMENT

W prezentowanej pracy wykorzystano komercyjne proszki faz składowych: tlenku glinu (TM-DAR, Taimei Chemicals Co. Ltd), dwutlenku cyrkonu stabilizowanego 3% molowymi tlenku itru (TZ-3Y, Tosoh) oraz węglika wolframu (WC, Baldonit). Zawartość fazy rozproszonej wynosiła 10% obj. Średnia wielkość ziarna proszku osnowy - tlenku glinu wynosiła ok. 0,2 µm. Średnia wielkość ziaren wtrąceń WC wynosiła ok. 1 μm, 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 obrotowowibracyjnym, w środowisku alkoholu etylowego.

Spiekanie tworzyw przeprowadzano techniką prasowania na gorąco w atmosferze argonu w grafitowej matrycy. Zarówno tworzywo cyrkonowe (tzw. ceramika TZP - *tetragonal zirconia polycrystals*), jak i kompozyty na jego osnowie spiekano w 1500°C, a tworzywo α -Al₂O₃ 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 sześć rodzajów tworzyw: "czyste" osnowy tlenku glinu - α -Al₂O₃ (**A**) i TZP (**Z**) oraz kompozyty zawierające w każdym przypadku 10% obj. wtrąceń. Były to tworzywa z dodatkiem 10% obj. ZrO₂ i WC do osnowy α -Al₂O₃ (oznaczone odpowiednio **A/Z** i **A/WC**) oraz tworzywa z dodatkiem 10% obj. α -Al₂O₃ i WC do osnowy ZrO₂ (oznaczone odpowiednio **Z/A** i **Z/WC**).

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 większe niż 98,5% gęstości teoretycznej.

Zużycie abrazyjne badanych tworzyw określano za pomocą dwóch testów - zużycie na sucho określono, używając testera T-07 produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu [8], zaś zużycie w warunkach ścierania tzw. "pulpą", czyli mieszaniną wody i cząstek stałych (przy ich znacznym udziale), przeprowadzono, stosując tzw. Test Millera [9], który posłużył do określenia tzw. *SAR Number (Slurry Abrasion Resistivity)*, czyli bezwymiarowego parametru charakteryzującego odporność na ścieranie materiału w danej pulpie ściernej. *Liczba SAR* jest tutaj stosowana jako wielkość charakteryzująca porównawczo grupę badanych tworzyw.

Schematy obu stanowisk pomiarowych zostały opisane dokładniej w pracy [10].

W obu typach badań użyto tego samego proszku SiC 60 (o średniej wielkości ziarna około 300 µm). Ścieranie "na sucho" badano, 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. Mikrostruktury powierzchni materiałów po testach ścieralności analizowano skaningowym mikroskopem elektronowym Nova Nano SEM 200 (FEI Company) za pomocą detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSED).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 i na rysunku 1 przedstawiono sumaryczne wyniki wszystkich przeprowadzonych badań ścieralności. Podane w tabeli wartości liczbowe charakteryzują podatność na zużycie badanych materiałów. W przypadku testu ścieralności "na sucho" jest to wprost objętość materiału usuniętego w czasie próby. Im mniejsza liczba, tym materiał ma mniejszą podatność (większą odporność na ścieranie). W teście "na mokro" parametrem charakterystycznym jest tzw. *liczba SAR*, im mniejsza jej wartość, tym mniejsza podatność na zużycie przez zastosowaną pulpę, a co za tym idzie, tym większa odporność na zużycie.

TABELA 1. Wyniki testów zużycia osnów i kompozytówTABLE 1. Results of wear tests of matrices and composites

Materiał	Zużycie w teście "na sucho" mm ³	Zużycie w teście "na mokro" <i>liczba SAR</i>
А	55,17	163,51
A/Z	3,19	10,77
A/WC	9,57	17,3
Z	15,71	9,45
Z/A	11,58	4,55
Z/WC	11,46	7,41

Warto zauważyć, że czysta osnowa \mathbf{Z} (TZP) jest w obu zastosowanych testach wyraźnie odporniejsza od czystej osnowy \mathbf{A} (tlenek glinu).



Rys. 1. Porównanie wyników testów podatności na zużycie ścierne badanych materiałów

Fig. 1. Comparative results of wear susceptibility tests for investigated materials

Interesująca jest analiza wyników odporności na zużycie kompozytów. Generalnym wnioskiem z przeprowadzonych badań jest stwierdzenie, że zarówno w warunkach ścierania suchego, jak i "na mokro" materiały kompozytowe mają wyraźnie większe zużycie od czystych faz osnowy. Skala poprawy właściwości jest znacznie większa dla kompozytów na osnowie **A**, jest to zwykłe poprawa około jednego rzędu wielkości charakteryzującej zużycie. W przypadku kompozytów opartych o **Z** efekt poprawy jest mniejszy, ok. 20 \pm 50%. Podstawową przyczyną takiego efektywnego działania wtrąceń w osnowie tlenku glinu **A** jest najprawdopodobniej znaczna redukcja rozmiaru wielkości ziarna tlenku glinu. Jak widać na rysunku 3b, wielkość ziaren tlenku glinu jest rzędu kilku mikrometrów (2÷8 μm). Wprowadzenie wtrąceń powoduje znaczne zahamowanie ich rozrostu w trakcie spiekania. Z rysunków 2d, 2f, 3d i 3f można ich wielkość oszacować jako wyraźnie mniejsze. Oszacowanie to opiera się na fakcie, znanym powszechnie w literaturze (np. [11]), że przy zastosowanych wielkościach wtrąceń (kilkaset nanometrów) zdecydowana większość ziaren drugiej fazy, zarówno dwutlenku cyrkonu, jak i węglika wolframu pozostaje jako wtrącenia międzyziarnowe, a więc przeciętna wielkość ziarna osnowy jest rzędu odległości między wtrąceniami. Na wskazanych rysunkach odległości te są rzędu 1 μm dla kompozytu A/AC (rys. rys. 2d i 3d) i poniżej 1 μm dla kompozytu A/Z (rys. rys. 2f i 3f). Przypuszczalnie tak znaczna redukcja wielkości ziarna jest odpowiedzialna za lepsze właściwości przeciwścierne kompozytu A/Z.



Rys. 2. Typowe mikrostruktury powierzchni po teście ścierania na sucho: a) Z; b) A; c) Z/A; d) A/Z; e) Z/WC; f) A/WC Fig. 2. Typical microstructures of worn surfaces after dry sand test: a) Z; b) A; c) Z/A; d) A/Z; e) Z/WC; f) A/WC



Rys. 3. Typowe mikrostruktury powierzchni po teście ścierania na mokro: a) Z; b) A; c) Z/A; d) A/Z; e) Z/WC; f) A/WC Fig. 3. Typical microstructures of worn surfaces after Miller Test: a) Z; b) A; c) Z/A; d) A/Z; e) Z/WC; f) A/WC

W przypadku materiałów na osnowie dwutlenku cyrkonu redukcja rozmiaru ziaren osnowy poprzez wprowadzenie wtrąceń ma znacznie mniejszy zakres. Typowa wielkość ziarna w spieku typu Z wynosi $0,5\pm1,0$ µm [12]. Z rysunków 2c, 2e, 3c i 3e widać, że odległości między wtrąceniami są tego rzędu. W takim przypadku istotnego znaczenia nabiera jednorodność rozproszenia wtrąceń, wyraźnie lepsza w kompozycie Z/A (rys. rys. 2c i 3c). W materiale Z/WC (2e i 3e) zaobserwować można częstą aglomerację wtrąceń węglikowych w skupiska $2\div4$ µm.

Analizując obrazy powierzchni badanych materiałów po testach zużycia "na sucho" (rys. 2), należy stwierdzić, że dominującym mechanizmem zużycia osnowy \mathbf{Z} jest

mikroskrawanie powierzchni ostrymi ziarnami ścierniwa SiC (rys. 2a). Osnowa A zużywa się inaczej. Jej duże ziarna pękają i są w znacznych fragmentach lub w całości usuwane z powierzchni (rys. 2b). To tłumaczy znaczne różnice w podatności na ścieranie "na sucho" obu osnów kompozytowych. Wprowadzenie wtrąceń do osnowy Z zmienia jedynie efektywność mikroskrawania, które jest hamowane poprzez obecność twardszych ziaren wtrąceń. Im lepsza jest ich homogenizacja (Z/A, rys. 2c), tym większa poprawa odporności na ścieranie. Natomiast obecność wtrąceń w osnowie A zmienia diametralnie mechanizm zużycia. Kompozyty A/Z (rys. 2d) i A/WC (rys. 2e) zużywają się według tego samego mechanizmu jak Z/A i Z/WC. Ponieważ małe ziarna osnowy nie ulegają pękaniu i wyrywaniu w całości, dominuje mechanizm mikroskrawania. Warto podkreślić, że w skali bezwzględnej kompozyty na osnowie tlenku glinu A, a szczególnie A/Z są wyraźnie odporniejsze na ścieranie na sucho od kompozytów na osnowie Z.

Wyraźnie inny obraz mechanizmów zużycia materiałów podczas testów przeprowadzanych z użyciem "mokrej" pulpy wyłania się z analizy obrazów powierzchni próbek po testach zebranych na rysunku 3. Najistotniejsze zmiany dotyczą tworzyw A i Z. Rysunek 3b uwidacznia skalę "zniszczenia", jakie powoduje w osnowie tlenku glinu A obecność wody. Zaobserwować można jedynie nieliczne ślady ścierania ziaren. Widzimy, że praktycznie jedynym mechanizmem zużycia jest usuwanie całych ziaren z powierzchni. Jest to możliwe dzięki erozyjnemu działaniu wody na granice międzyziarnowe tlenku glinu. Podobnie wygląda obraz powierzchni osnowy Z (rys. 3a), jednak intensywność erozji jest znacznie mniejsza, na tyle niewielka, że na zużytej powierzchni wyraźnie widoczne są ślady mikroskrawania, tak jak na próbkach poddawanych ścieraniu "na sucho".

Obrazy zużywania się kompozytów (rys. 3 c-f) pokazują wyraźne ograniczenie "wymywania" całych ziaren, jednak ślady tego mechanizmu są wyraźnie widoczne na wszystkich obserwowanych powierzchniach. Różnice dotyczą jedynie skali tego zjawiska. Porównując zużycie kompozytów ilościowo, wyraźnie lepsze są w warunkach ścierania "na mokro" tworzywa oparte na dwutlenku cyrkonu, czyli Z/A i Z/WC. Najlepsze właściwości tego pierwszego wynikają najprawdopodobniej z lepszej homogenizacji wtrąceń w mikrostrukturze kompozytu. Porównując obrazy z rysunków 3c i 3e, widać, że w materiale Z/A jest wyraźnie mniej "ognisk" gwałtownej erozji (miejsc wyrywania całych ziaren lub grup ziaren).

PODSUMOWANIE

Wykonane badania potwierdziły znane różnice w mechanizmach zużywania się materiałów tlenkowych w warunkach "na sucho" i "na mokro". Istotnym wynikiem jest określenie bezwzględne skali zmiany właściwości przeciwściernych osnów z tlenku glinu i dwutlenku cyrkonu poprzez wprowadzenie wtrąceń. Z przeprowadzonych testów wynika, że potencjalne możliwości poprawy właściwości są wyraźnie większe w materiałach na osnowie tlenku glinu, szczególnie w warunkach ścierania "na sucho".

Podczas ścierania "na mokro" wprowadzenie wtrąceń powoduje w obu typach osnów ograniczenie erozyjnego działania wody, jednak chociaż skala poprawy właściwości w kompozytach na osnowie tlenku glinu jest znaczna, to kompozyty na osnowie dwutlenku cyrkonu wykazują lepszą odporność na zużycie w skali bezwzględnej.

Testy pokazały, że chociaż wprowadzenie ziaren węglikowych zawsze polepsza właściwości materiału, to jednak zastosowanie wtrąceń tlenkowych daje lepsze efekty zarówno w przypadku ziaren tlenku glinu w osnowie tlenku cyrkonu, jak i przeciwnie - ziaren tlenku cyrkonu w osnowie tlenku glinu. Trudno jednak na jednoznaczna interpretację tego faktu w świetle wykonanych badań, gdyż należy zaznaczyć różnice mikrostrukturalne w kompozytach typu tlenek/węglik i tlenek/tlenek. Wtrącenia węglikowe w badanych materiałach były znacznie bardziej zaglomerowane niż wtrącenia tlenkowe (obu rodzajów). Ten fakt musiał wpływać na właściwości spieków i być może właśnie on odgrywał decydującą rolę w różnicowaniu właściwości tworzyw Z/WC i Z/A oraz A/WC i A/Z.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować prof. Wiesławowi Rakowskiemu, drowi Marcinowi Kotowi za umożliwienie przeprowadzenia Testu Millera w Laboratorium Tribologii i Inżynierii Powierzchni AGH oraz 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

- Tuan W.H., Chen R.Z., Wang T.C., Cheng C.H., Kuo P.S., Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ 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] Pędzich Z., Haberko K., Piekarczyk J., Faryna M., Lityńska L., Zirconia matrix - tungsten carbide particulate composites manufactured by hot-pressing technique, Materials Letters 1998, 36(7), 70-75.
- [4] Pędzich Z., Haberko K., Wear Resistance of the Particulate Composites with TZP Matrix and Selected Carbide Inclu-

sions, w Advances in Science and Technology 15, Ceramics: Getting into the 2000's, Part C, Wyd. P. Vincenzini, Techna srl., Faenza 1999, 787-794.

- [5] 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.
- [6] Bhushnan B. i in., Modern Tribology Handbook, vols. 1-2, CRC Press, London, New York, Washington 2001.
- [7] Pędzich Z., Zużycie abrazyjne kompozytów na osnowie tlenku glinu, Kompozyty (Composites) 2007, 7, 3, 149-154.

- [8] GOST 23 208-79.
- [9] ASTM G65-04 Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus.
- [10] Changxia L., Jianhua Z., Xihua Z., Junlong S., Fabrication of Al₂O₃/TiB₂/AlN/TiN and Al₂O₃/TiC/AlN composites, Materials Science and Engineering A 2003, 99(1-3), 321--324.
- [11] Jie L., Zilong T., Zhongtai Z., Shaohua L., Study of factors influencing the microstructure and phase content of ultrafine Y-TZP, Materials Science and Engineering B 2007, 465(1-2), 72-77.