

Katarzyna Pietrzak¹, Marcin Chmielewski²

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

KOMPOZYTY Al_2O_3 -Cr JAKO GRADIENTOWA WARSTWA POŚREDNIA W ZŁĄCZACH CERAMIKA KORUNDOWA-STAL CHROMOWA

Przedstawiono wybrane wyniki badań spajania ceramiki Al_2O_3 ze stalą H25T z wykorzystaniem materiału gradientowego spiekane go z trzech warstw o różnych składach z nanoproszków Al_2O_3 i mikroproszków Cr. Po analizie numerycznej metodą elementów skończonych (MES) do badań przyjęto materiał gradientowy o grubości wyjściowej każdej warstwy około 2 mm. Pozwoliło to na ponad 5-krotne obniżenie wartości naprężeń własnych w stosunku do złącza bezpośredniego. Odpowiedni sposób wymieszania proszków (rys. 1) i odpowiednio dobrane parametry procesu spiekania pozwoliły na uzyskanie wysokiego stopnia spiekania materiału gradientowego (tab. 1, rys. 3). Przedstawiono również warunki procesu otrzymywania złącza i jego strukturę (rys. 7).

Słowa kluczowe: materiały gradientowe, spiekanie, nanoproszki, złącza ceramika-metal

Al_2O_3 -Cr COMPOSITES AS THE GRADED INTERLAYER IN ALUMINA-CHROMIUM STEEL JOINTS

This paper presents the results of the investigations of the Al_2O_3 ceramics to H25T steel joining process using sintered nanopowder Al_2O_3 -micropowder Cr three-layer graded material. After the FEM analysis the initial thickness about 2 mm of each layer has been chosen to fabricate the graded material. The residual stresses in Al_2O_3 -FGM-H25T steel joint ($g_{FGM} = 4.5$ mm) compare to direct joint were about five times lower. Thanks to the appropriate manner of mixing and the appropriate conditions of sintering process the degree of sintering of the obtained graded material was high (Figs. 1, 3, Tab. 1). This paper presents also the conditions of joining Al_2O_3 ceramics to H25T steel using elaborated graded material and their structure (Fig. 7).

Key words: FGM, sintering, nanopowders, ceramics-metal joints

WSTĘP

Duże różnice we właściwościach fizycznych i mechanicznych materiałów ceramicznych i metali powodują, że w ich złączach generowane są znaczne naprężenia własne, zarówno w trakcie procesu łączenia, jak i podczas obciążeń eksploatacyjnych (np. cieplnych, mechanicznych). Naprężenia te wpływają na wytrzymałość całkowitą, a także obniżają odporność korozyjną złączy ceramika-metal. Na ich poziom i rozkład największy wpływ ma różnica wartości współczynników rozszerzalności cieplnej α ceramiki i metalu. Współczynniki rozszerzalności cieplnej materiałów ceramicznych są zazwyczaj niższe niż metali, co sprawia, że w materiale o niższym współczynniku rozszerzalności cieplnej powstają lokalne naprężenia rozciągające o znacznych wartościach. Wysoki poziom rozciągających naprężeń własnych, powiązany z małą wytrzymałością mechaniczną (niską odpornością na pęknięcie) materiału ceramicznego, może doprowadzić do jego pęknięcia, a co za tym idzie do zniszczenia połączenia. Istotną rolę w generowaniu naprężeń własnych w złączach ceramika-metal odgrywa także moduł sprężystości

wzdłużnej E spajanych materiałów oraz granica plastyczności metalu i charakter naprężenia uplastyczniającego (umocnienia). W przypadku większości metali moduł Younga E jest niższy od jego odpowiednika dla materiałów ceramicznych. Jego wartość decyduje o sztywności materiału i ma wpływ na wartość sił oraz momentów, jakie działają w obszarze spajania, a także na sztywność całego połączenia. Im wyższą wartość wykazuje moduł Younga E , tym wyższe naprężenie w metalu i ceramice generowane jest poprzez odkształcenie cieplne złącza. Niższa wartość granicy plastyczności oraz mniejsze umocnienie sprawiają, że powstające w trakcie chłodzenia złącza naprężenia cieplne mają niską wartość w metalu, a dzięki temu i w spajanej z nim ceramice [1]. Znajomość wpływu poszczególnych czynników na poziom i rozkład naprężeń daje duże możliwości w ograniczeniu ich niekorzystnego działania, przez co możliwe jest zwiększenie wytrzymałości i niezawodności uzyskiwanych połączeń.

Istnieje szereg konstrukcyjnych i technologicznych metod prowadzących do obniżenia poziomu naprężeń

¹ dr hab. inż., ² mgr inż.

oraz zapewnienia korzystnego ich rozkładu [2-4]. Do najczęściej stosowanych metod optymalizacji poziomu naprężeń własnych w złączach należą m.in. modyfikacja kształtu i wymiarów elementów złącza lub wprowadzenie do złącza dodatkowego materiału w postaci przekładki kompensacyjnej o odpowiednich właściwościach. W zależności od właściwości zastosowanych materiałów można wyróżnić następujące rodzaje przekładek:

- przekładki „miękkie”, wykonane z materiałów charakteryzujących się wysoką plastycznością, np. Cu, Al, celem ich stosowania jest przenoszenie naprężeń dzięki możliwości plastycznego odkształcania się,
- przekładki „twarde”, wykonane z materiałów, których współczynnik rozszerzalności cieplnej jest wartością pośrednią pomiędzy właściwościami cieplnymi łączonej pary materiałów,
- przekładki „warstwowe”, stanowiące połączenie dwu poprzednich typów,
- materiały z gradientem właściwości (ang. *FGM - Functionally Graded Materials*), wielowarstwowe układy z gradientem właściwości wzdłuż osi złącza [4].

Kompozyty $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ ze względu na swoje właściwości (duża odporność na nagłe zmiany temperatury, odporność na utlenianie, podwyższona wytrzymałość w wysokich temperaturach) mogą być stosowane do wyrobu narzędzi oraz elementów konstrukcyjnych, takich jak: części silników odrzutowych, dysze palników, tygle, ekrany ciepłe. W przedstawionej pracy zamieszczono wybrane wyniki badań dotyczących zastosowania materiału gradientowego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ jako warstwy pośredniej w złączach ceramiki korundowej ze stalą chromową żaroodporną typu H25T. Po raz pierwszy zastosowano tu nanoproszki Al_2O_3 . Wydaje się, że powinno to wpłynąć m.in. na wzrost wytrzymałości połączeń.

OTRZYMYWANIE MATERIAŁÓW GRADIENTOWYCH $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$

W badaniach wykorzystano następujące materiały wyjściowe:

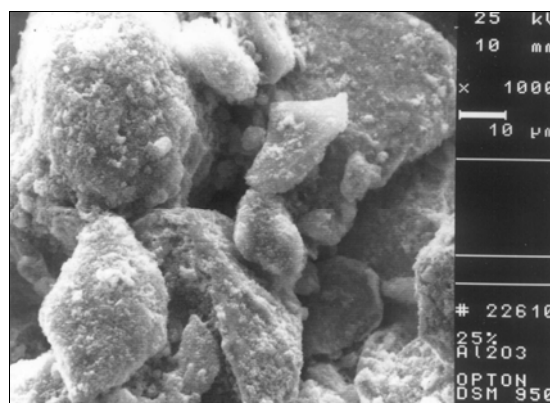
- kształtki z ceramiki korundowej (99,7% Al_2O_3),
- kształtki ze stali żaroodpornej H25T,
- mikroproszek chromu - firmy NewMet Koch o uziarnieniu $50\ \mu\text{m}$, ciężar właściwy $7,19\ \text{g/cm}^3$,
- nanoproszek tlenku glinu - o uziarnieniu $80\ \text{nm}$, ciężar właściwy $3,97\ \text{g/cm}^3$.

Po uwzględnieniu późniejszego zastosowania opracowywanego materiału gradientowego do spajania ceramiki Al_2O_3 ze stalą H25T do procesów spiekania przygotowano trzy składy chemiczne kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ o udziałach objętościowych poszczególnych składników:

- $25\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}75\%\text{Cr}$,
- $50\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\%\text{Cr}$,
- $75\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\%\text{Cr}$.

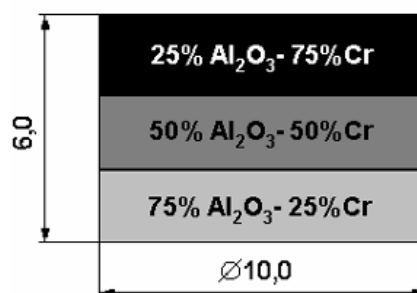
Poszczególne składy mieszano na sucho w młynku kulowym z dodatkiem kulek ceramicznych. Optymalny czas procesu wynosił 8 godzin dla każdego składu. Czas mieszania dobrano na podstawie obserwacji mikroskopowych mieszanin proszków; krótsze czasy nie pozwalały na uzyskanie jednorodnej struktury, a dłuższe nie poprawiały stopnia wymieszania.

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy równomierny rozkład nanoziaren ($80\ \text{nm}$) proszku Al_2O_3 na powierzchni mikroziaren ($50\ \mu\text{m}$) proszku chromu.



Rys. 1. Obraz z mikroskopu elektronowego mieszanin proszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ o składzie $25\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}75\%\text{Cr}$ (% obj.)

Fig. 1. SEM photograph $25\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}75\%\text{Cr}$ (in vol.%) powder mixture



Rys. 2. Schemat materiału gradientowego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$

Fig. 2. Scheme of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ gradient material

Przygotowane w opisany powyżej sposób trzy mieszaniny proszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ posłużyły do wykonania kształtek materiału gradientowego zgodnie ze schematem z rysunku 2. Kształtkę z gradientem składu otrzymano w procesie prasowania osiowego na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem $0,2\ \text{MPa}$. Czas trwania docisku wynosił 5 sekund. Następnie próbkę dogęszczano izostaticznie pod ciśnieniem $120\ \text{MPa}$. Próbkę umieszczono w szablonach grafitowych i spiekano w próżni ($10^{-3}\ \text{Pa}$) w temperaturze około 1600°C pod ciśnieniem $6\ \text{MPa}$. Czas spiekania wynosił 30 min. Docisk przenoszony był poprzez stemple ceramiczne. Na rysunku 3 przedstawiono obraz mikrostruktury uzyskanego materiału gradientowego.

Po procesie spiekania przeprowadzono badania gęstości poszczególnych warstw wchodzących w skład materiału gradientowego. Wyniki tych badań zamieszczono w tabeli 1.

TABELA 1. Gęstości kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$
TABLE 1. Density of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ composites

Materiał	Gęstość ρ g/cm^3	Gęstość teoretyczna $\rho_{\text{teor.}}$, g/cm^3	Stopień spieczenia, %
75 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25Cr}$	6,32	6,38	99,2
50 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50Cr}$	5,52	5,58	98,9
25 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-75Cr}$	4,69	4,77	98,4

75% Al_2O_3 / 25% Cr 50% Al_2O_3 / 50% Cr 25% Al_2O_3 / 75% Cr



Rys. 3. Mikrostruktura materiału gradientowego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$
Fig. 3. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ gradient material

Zarówno wysoki stopień spieczenia poszczególnych warstw materiału gradientowego, jak i obraz mikrostruktury całego trzywarstwowego materiału, świadczą o uzyskaniu odpowiedniego, charakteryzującego się jednorodnością i „płynnością”, przejścia tworzywa kompozytowego.

ANALIZA NUMERYCZNA NAPRĘŻEŃ WŁASNYCH W ZŁĄCZACH $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FGM-H25T}$

W celu dodatkowego (poza praktycznym) zweryfikowania sensu zastosowania materiału gradientowego do spajania ceramiki Al_2O_3 ze stalą H25T przeprowadzono obliczenia stanu naprężeń dla układu odniesienia (złącze bezpośrednie ceramika $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-stal H25T}$) oraz układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FGM-H25T}$, uwzględniając różne grubości materiału gradientowego.

Do analizy stanu naprężeń własnych termicznych zastosowano numeryczny program metody elementów skończonych „TSP” opracowany na Politechnice Warszawskiej. Analizę przeprowadzono przy następujących założeniach:

a) materiały wykazują właściwości izotropowe,

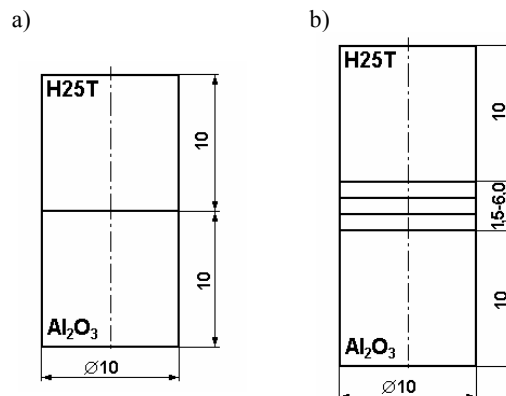
- b) podczas spajania w materiałach zachodzą zjawiska w zakresie termo-sprężysto-plastycznym,
c) odkształcenia w materiałach opisane są zależnościami z zakresu liniowej teorii sprężystości oraz małych odkształceń plastycznych,
d) założono, że nie występuje gradient temperatury w spajanych materiałach.

Z uwagi na symetrię osiową do obliczeń przyjęto połowę założonego modelu. Siatka elementów skończonych została zagęszczona w obszarze spodziewanej koncentracji naprężeń w ceramice, tj. przy zewnętrznej powierzchni walcowej oraz w pobliżu linii spajania. Właściwości materiałów do analizy naprężeń własnych określone przez: współczynnik rozszerzalności cieplnej α , moduł Younga E , granicę plastyczności oraz liczbę Poissona ν przedstawiono w tabeli 2. Z wyjątkiem liczby Poissona, którą przyjęto jako stałą, pozostałe wielkości były zależne od temperatury. Właściwości (α , E) kompozytowych warstw pośrednich $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ określono, wykorzystując regułę mieszanin. Z uwagi na brak danych literaturowych dotyczących granicy plastyczności kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ do analizy przyjęto granicę plastyczności chromu.

TABELA 2. Właściwości fizyczne i mechaniczne materiałów (w temperaturze otoczenia) przyjęte do obliczeń numerycznych stanu naprężeń własnych

TABLE 2. Materials properties (at room temperature) used for calculations of the residual stresses by FEM

Materiał	E , GPa	Re , MPa	α , [$\cdot 10^{-6}/\text{K}$]	ν
Al_2O_3	318	-	5,93	0,22
75 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25Cr}$	321	239	5,95	0,22
50 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50Cr}$	319	239	5,98	0,22
25 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-75Cr}$	318	239	6,01	0,22
Stal H25T	206	400	10,0	0,30

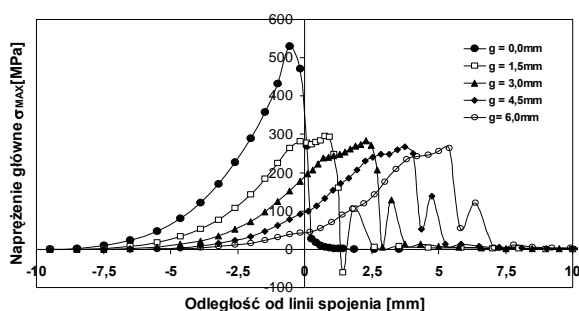


Rys. 4. Modele przyjęte do analizy naprężeń własnych metodą MES: a) złącze bezpośrednie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H25T}$, b) złącze z warstwą pośrednią $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FGM-H25T}$

Fig. 4. The models for the residual stress calculations by FEM: a) direct joint $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H25T}$ steel, b) joint with graded interlayer $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FGM-H25T}$

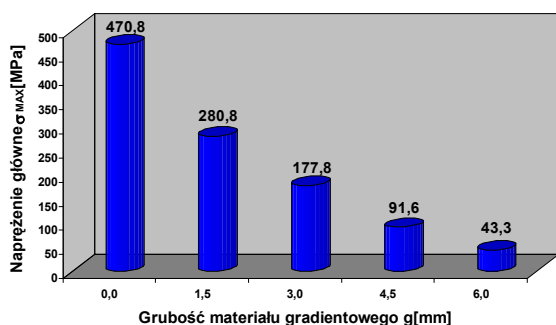
Głównym celem analizy numerycznej było zbadanie wpływu obecności oraz grubości materiału gradientowego na stan naprężeń własnych w modelu połączenia ceramika korundowa-stal H25T. Do obliczeń przyjęto kołowsymetryczne modele połączenia Al₂O₃-stal H25T (rys. 4). Obliczenia przeprowadzono dla układu bez warstwy pośredniej (złącze bezpośrednie Al₂O₃-H25T) oraz dla układu Al₂O₃-FGM-H25T o zmiennej grubości materiału gradientowego. Założony materiał gradientowy składał się z trzech warstw o grubości: 0,5; 1,0; 1,5 lub 2,0 mm każda.

Wyniki przeprowadzonej analizy numerycznej przedstawiono na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Rozkład naprężenia głównego σ_{MAX} w analizowanych modelach połączeń Al₂O₃-FGM-stal H25T ($r = 4,971$ mm)

Fig. 5. The σ_{MAX} stress distribution for models of Al₂O₃-FGM-H25T joints



Rys. 6. Wpływ grubości materiału gradientowego na poziom naprężeń własnych w analizowanych modelach połączeń Al₂O₃-FGM-stal H25T w obszarze koncentracji w elemencie ceramicznym ($r = 4,971$ mm, $z = -0,179$ mm)

Fig. 6. The influence of gradient material thickness for the residual stresses ($r = 4,971$ mm, $z = -0,179$ mm)

W wyniku przeprowadzonej analizy numerycznej można stwierdzić m.in., że:

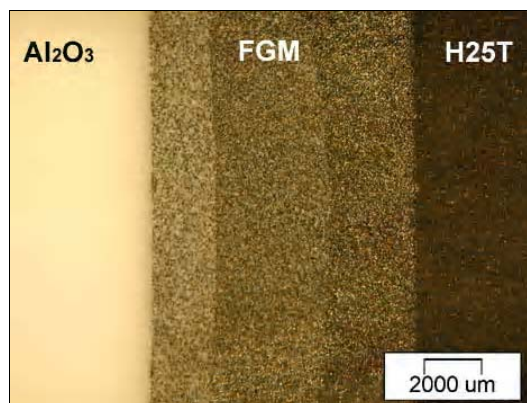
- zastosowanie materiału gradientowego Al₂O₃-Cr, jako materiału pośredniego w złączu ceramika Al₂O₃-stal H25T, powoduje obniżenie poziomu naprężeń głównych σ_{MAX} w elemencie ceramicznym złącza w porównaniu z połączeniem bezpośrednim,
- w układzie połączenia Al₂O₃-FGM-stal H25T w porównaniu do złącza bezpośredniego obszar koncentracji naprężeń rozciągających σ_{MAX} ulega przemieszczeniu z powierzchni spajania ceramika-stal w głąb materiału gradientowego (rys. 5),

- grubość materiału gradientowego ma istotny wpływ na poziom i rozkład naprężeń własnych; wzrost grubości powoduje zmniejszenie poziomu naprężeń (rys. 6),
- przyjmując wytrzymałość ceramiki na zginanie (ok. 250 MPa), jako kryterium otrzymania złącza bez pęknięć, widać, że konieczne jest zastosowanie materiału gradientowego o sumarycznej grubości co najmniej 3,0 mm.

TECHNOLOGICZNE PRÓBY SPAJANIA CERAMIKI ZE STAŁĄ Z WYKORZYSTANIEM FGM JAKO WARSTWY POŚREDNIEJ ZŁĄCZA

W celu zastosowania wytworzonych materiałów gradientowych przeprowadzono próby spajania ceramiki korundowej ze stalą żaroodporną H25T z wykorzystaniem FGM jako warstwy pośredniej. Próby spajania prowadzono w dwojaki sposób. W pierwszym przypadku najpierw spiekano materiał gradientowy w temperaturze około 1600°C, a następnie umieszczano go pomiędzy powierzchniami łączonych elementów i spajano w temperaturze około 900°C (próżnia 10⁻³ Pa, ciśnienie 6 MPa). Tak zaplanowany i przeprowadzony proces łączenia nie przyniósł spodziewanego efektu, gdyż nie następowało połączenie ceramiki z warstwą gradientową. Sądzić należy, że przyczyną tego była zbyt niska temperatura procesu spajania. W drugim przypadku spiekanie warstwy gradientowej prowadzono na podłożu ceramicznym w temperaturze 1600°C. Tak otrzymane połączenia Al₂O₃-FGM spajano ze stalą H25T w temperaturze 900°C. Równoczesne spiekanie warstw Cr-Al₂O₃ i spajanie ich z podłożem ceramicznym pozwoliło otrzymać złącza Al₂O₃-FGM-H25T.

Zgodnie z wynikami analizy numerycznej, zastosowanie materiału gradientowego o całkowitej grubości (po procesie spajania) 4,5 mm pozwoliło otrzymać pełnowartościowe złącza Al₂O₃-FGM-H25T. Na rysunku 7 przedstawiono otrzymane połączenie ceramika korundowa-stal H25T z wykorzystaniem materiału gradientowego Al₂O₃-Cr jako warstwy pośredniej złącza.



Rys. 7. Struktura połączenia ceramiki korundowej ze stalą H25T poprzez materiał gradientowy $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$

Fig. 7. Structure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FGM}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$)-H25T joint

Na rysunku 8 przedstawiono obraz mikrostruktury na granicy ziarno chromu-nanoziarna ceramiki Al_2O_3 w materiale gradientowym po cyklu cieplnym spajania stali z ceramiką.



Rys. 8. Obraz mikrostruktury na granicy ziarno chromu-nanoziarna ceramiki Al_2O_3

Fig. 8. The structure of boundry Cr micrograin- Al_2O_3 nanograins

Z analizy tego obrazu widać, że proces spajania nie spowodował zasadniczych zmian struktury materiału gradientowego, a doprowadził jedynie do spiekania nanoziaren ceramiki między sobą, jak i do spiekania obszarów złożonych ze spieczonych nanoziaren Al_2O_3 z mikroziarnami Cr.

PODSUMOWANIE

Wybrane wyniki przedstawionych prac, dotyczących spajania ceramiki Al_2O_3 ze stalą H25T z wykorzystaniem materiału gradientowego spiekanego z trzech warstw o różnych składach z nanoproszków Al_2O_3 i mikroproszków Cr, wykazały, że można w ten sposób

uzyskać odpowiednie, ciągłe i charakteryzujące się „płynnością” struktury złącze (rys. 7).

Zamieszczone w pracy wyniki analizy stanu i rozkładu naprężeń własnych pozwoliły na stosowanie w pracach technologicznych materiałów gradientowych o odpowiedniej grubości. Na uwagę zasługuje fakt, że proces spajania nie spowodował zasadniczych zmian struktury materiału gradientowego, a doprowadził jedynie do spiekania nanoziaren ceramiki między sobą, jak i do spiekania obszarów złożonych ze spieczonych nanoziaren Al_2O_3 z mikroziarnami Cr (rys. 8).

W dalszych badaniach przewiduje się prace technologiczne polegające m.in. na obniżeniu temperatury spiekania materiału gradientowego. Równoległe prowadzone będą badania numeryczne modeli złącza ceramika $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-stal}$ H25T z wykorzystaniem materiału gradientowego o różnych grubościach poszczególnych warstw.

Praca realizowana jest w ramach projektu zamawianego KBN Nr Z-KBN K011/T08/2000.

LITERATURA

- [1] Włosiński W., The joining of advanced materials, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999.
- [2] Grujicic M., Zhao H., Optimization of 316 stainless steel/alumina functionally graded material for reduction of damage by thermal residual stresses, Materials Science and Engineering 1998, A 252, 117-132.
- [3] Włosiński W., Golański D., The key issues affecting the strength of bonded ceramic to metal joints, Advanced in Manufacturing Science and Technology 2001, 25.
- [4] Pietrzak K., Barlak M., Wykorzystanie materiału gradientowego do spajania ceramiki ze stalą, Przegląd Spawalnictwa 2002, LXXIV, 12, 19-24.

Recenzent
Stanisław Mazurkiewicz