

Hubert Matysiak¹, Katarzyna Konopka², Mateusz Kuźniak³, Andrzej Olszyna⁴
 Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTÓW ZIARNISTYCH Al_2O_3/Mo

Wytworzono kompozyty Al_2O_3/Mo o udziale wagowym molibdenu 10, 15, 20, 35, 50%. Przeprowadzono badania mechaniczne: twardości, wytrzymałości na zginanie i odporności na pękanie. Dokonano oceny wpływu naprężeń resztkowych na uzyskane wyniki doświadczalne.

SELECTED MECHANICAL PROPERTIES OF THE PARTICULATE Al_2O_3/Mo COMPOSITES

The study is concerned with the effect of the Mo particles introduced into the Al_2O_3 composites on their mechanical properties. The Al_2O_3 composite with Mo content of 10, 15, 20, 35 and 50 wt.% was fabricated using the sintering technique at a temperature of 1700°C in vacuum. The properties examined included: the density and porosity (by the Archimedes method), elastic constants (ultrasonic method), hardness (Vickers method), bending strength (three-point bending of beams - Fig. 1) and the fracture toughness (three-point bending of notched beams). An attempt was also made at estimating how the residual stresses (determined from the Eshelby formulas - eqs. 5-9) affect the results obtained experimentally.

It has been found that the Mo particulates introduced into the corundum matrix increase the relative density of the sintered material to 96+99% (Table 1, Fig. 3). They also increase the bending strength (Table 2, Fig. 5), K_{IC} and the fracture energy (Table 2, Fig. 6) with the relatively high hardness of the composites being maintained almost unchanged (Table 2, Fig. 5).

The introduction of Mo particles also affects the Young and Kirchoff moduli: they slightly decrease in a linear way with increasing Mo content of the composite (Table 2, Fig. 4).

In the composite containing 15% Mo, the bending strength increased by ca. 30%, the stress intensity factor by ca. 12% (Table 2, Fig. 6), the cracking energy by ca. 53% (Table 2, Fig. 6) with a minute decrease of the hardness by ca. 5% (Table 2, Fig. 5). In the composites with 50% Mo, the increase in the K_{IC} coefficient and the cracking energy was considerable (ca. 66% and ca. 230%, respectively - see Table 2, Fig. 6), but it was accompanied by a remarkable decrease of hardness (more than threefold) and a minute increase (ca. 3%) of the bending strength (Table 2, Fig. 5).

An analysis of the residual stresses has shown that the stresses induced in the Al_2O_3 matrix are tensile, whereas those in the Mo particles - compressive. As the Mo content increases, the tensile stresses in the matrix increase from 9 MPa with 10% Mo to 62 MPa with 50% Mo, and the compressive stresses in the Mo particles decrease from -206 MPa with 10% Mo to -149 MPa with 50% Mo (Table 3, Fig. 8).

WPROWADZENIE

Materiały ceramiczne z uwagi na swe interesujące właściwości cieplne, mechaniczne i chemiczne wydają się być idealnymi kandydatami do zastosowań w technice. Jednakże dużym problemem, znacznie ograniczającym możliwości aplikacyjne, jest ich kruchość. Jedną z wielu metod poprawienia odporności na kruche pękanie jest wprowadzenie do osnowy ceramicznej cząstek metalu. Pojawienie się drugiej fazy, o skrajnie odmiennych właściwościach, w osnowie ceramicznej wywołuje szereg zjawisk (tj. mostkowanie pęknięć czy odchylenie pęknięć wywołanych pojawieniem się w materiale periodycznie zmiennego pola naprężeń resztkowych), które mogą przyczynić się do wzrostu odporności na kruche pękanie materiału wyjściowego. Najczęściej wybieranymi do badań komponentami metalicznymi są: Ni, Al, Fe, Cr, Ag, Cu, NiAl, Ni₃Al i Mo [1-7]. Na podstawie wyników umieszczonych w literaturze należy stwierdzić, że wprowadzenie do osnowy ceramicznej tworzyw

metalicznych korzystnie wpływa na zwiększenie odporności na pękanie tych materiałów, pod warunkiem, że zapewni się warunki do trwałego połączenia komponentów.

W prezentowanej pracy badano wpływ wprowadzenia cząstek Mo na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów Al_2O_3/Mo . Molibden jest metalem wysokotopliwym ($T_T = 2890$ K), charakteryzującym się wysokim modułem Younga ($E = 322$ GPa), znaczą wytrzymałością na rozciąganie ($\sigma_y = 690$ MPa) i nieznacznie niższym, od Al_2O_3 , współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej ($\alpha = 5,4 \cdot 10^{-6}$ 1/K). Z uwagi na to wydaje się być dobrym kandydatem na komponent do wytworzenia kompozytu z materiałem ceramicznym, który nie obniży wysokich początkowych właściwości mechanicznych ceramiki (wytrzymałość na ściskanie, odporność na ścieranie itp.), a korzystnie wpłynie na wzrost odporności na kruche pękanie.

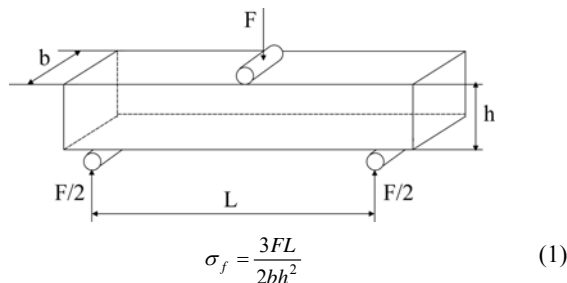
¹ mgr inż., ² dr inż., ³ student, ⁴ dr hab. inż., prof. PW

EKSPERYMENT I WYNIKI BADAŃ

Badania przeprowadzono na kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ o udziale wagowym molibdenu 10, 15, 20, 35, 50%. Do wykonania kompozytów użyto proszku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ AKP-50 firmy Sumitomo Chemical Co. Ltd. oraz proszku Mo wytworzonego przez Goodfellow Advanced Materials. Czystość chemiczna proszków wynosiła 3 N.

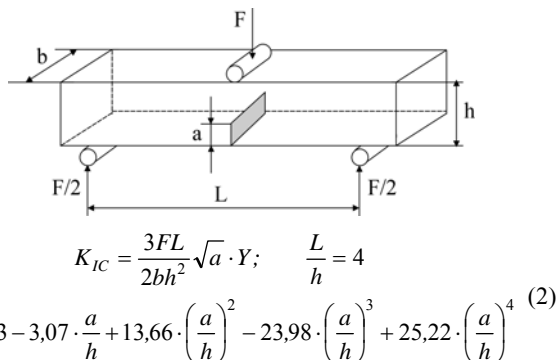
Przygotowanie spieków wykonano zgodnie z poniższą procedurą:

1. Wymieszanie substratów na mokro (w alkoholu etylowym) w młynku agatowym w ciągu 2 h.
2. Przygotowanie granulatów (przesianie przez sito 0,5 mm).
3. Przygotowanie wyprasek o wymiarach 40x50x6 mm (prasowanie jednoosiowe, $p = 20$ MPa).
4. Dogęszczanie izostatyczne, $p = 120$ MPa.
5. Spiekanie próbek 1700°C w ciągu 1,5 h w próżni ($p = 10^{-4}$ Pa).



Rys. 1. Trójpunktowe zginanie belek [7]

Fig. 1. Three-point bending of beams



Rys. 2. Trójpunktowe zginanie belki z karkbem [7]

Fig 2. Three-point bending of notched beams

Gęstość próbek z badanych materiałów wyznaczono metodą ważenia hydrostatycznego (metoda Archimedeasa) z użyciem wagi RADWAG WPS. Uzyskane wyniki, uśrednione z trzech pomiarów dla każdego ze składów, przedstawiono w tabeli 1 i na rysunku 3.

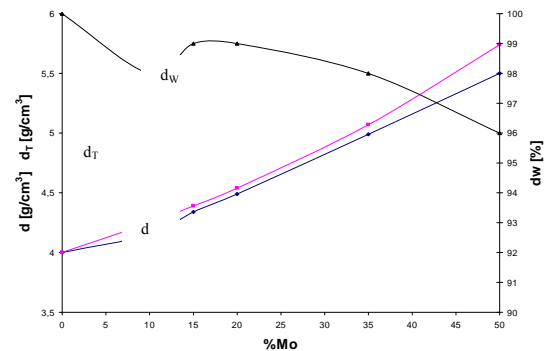
Stałe materiałowe (moduły Younga i Kirchhoffa) wyznaczono metodą ultradźwiękową w refraktrometrze typu UR10A. Uzyskane wyniki, uśrednione z 5 pomiarów dla każdego ze składów, przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 4.

Pomiar twardości kompozytów przeprowadzono metodą Vickersa (HV10) wg PN-91H-04360 (siła obciążająca 98,08 N, czas obciążania 15 s). Wykonano po trzy odciski, dla każdego ze składów, w celu określenia średniej arytmetycznej wartości twardości kompozytów. Uzyskane wyniki umieszczono w tabeli 2 i na rysunku 5.

TABELA 1. Gęstość pozorną d , teoretyczną d_T , względną d_w i porowatość P_z kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$

TABLE 2. Density d , theoretical density d_T , specific gravity d_w and porosity P_z of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ composites

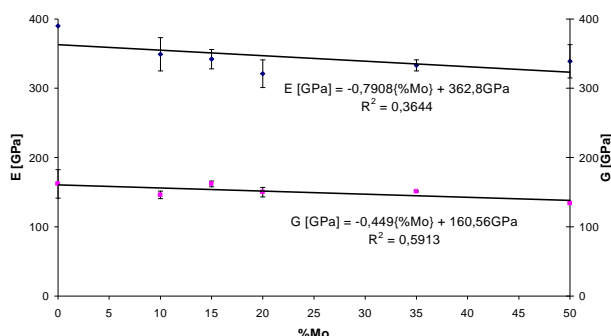
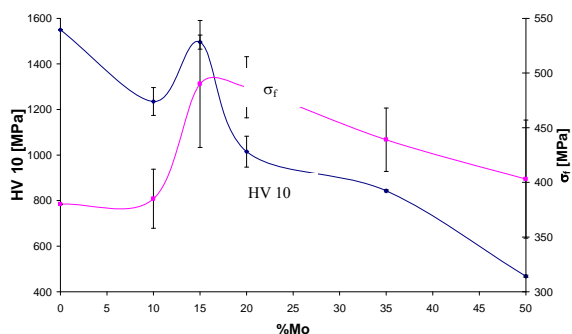
Materiał	d , g/cm ³	d_T , g/cm ³	d_w , %	P_z , %
$\text{Al}_2\text{O}_3+10\%\text{Mo}$	4,15	4,25	98	2
$\text{Al}_2\text{O}_3+15\%\text{Mo}$	4,34	4,39	99	1
$\text{Al}_2\text{O}_3+20\%\text{Mo}$	4,49	4,54	99	1
$\text{Al}_2\text{O}_3+35\%\text{Mo}$	4,99	5,07	98	2
$\text{Al}_2\text{O}_3+50\%\text{Mo}$	5,50	5,74	96	4



Rys. 3. Gęstość, gęstość teoretyczna i względna kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{Mo}$
Fig. 3. Density, theoretical density, and specific gravity of $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{Mo}$ composites

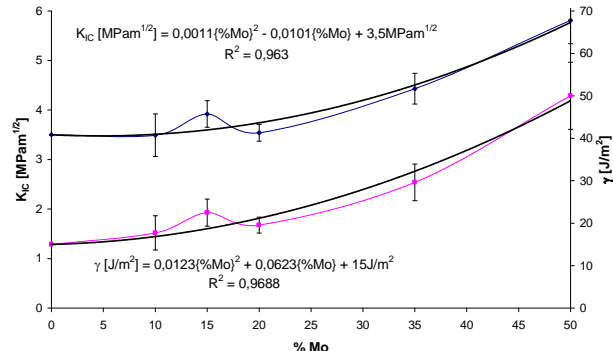
TABELA 2. Właściwości mechaniczne kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$
TABLE 2. Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ composites

Materiał	E GPa	G GPa	HV10 MPa	σ_f MPa	K_{IC} MPam ^{1/2}	γ J/m ²
$\text{Al}_2\text{O}_3+10\%\text{Mo}$	349±24	146±21	1235±61	385±27	3,49±0,4 3	17,79±4,0 5
$\text{Al}_2\text{O}_3+15\%\text{Mo}$	342±14	162±6	1496±31	490±59	3,92±0,2 7	22,50±3,1 9
$\text{Al}_2\text{O}_3+20\%\text{Mo}$	321±20	150±4	1015±68	487±28	3,54±0,1 7	19,55±1,8 6
$\text{Al}_2\text{O}_3+35\%\text{Mo}$	333±8	151±7	843±5	439±29	4,43±0,3 1	29,63±4,3 2
$\text{Al}_2\text{O}_3+50\%\text{Mo}$	339±24	134±2	468±5	403±54	5,81±0,4 7	50,02±7,9 1

Rys. 4. Moduł Younga i moduł Kirchhoffa w funkcji wzrastającej zawartości molibdenu w kompozytach ziarnistych Al₂O₃+x%MoFig. 4. Young's modulus and shear modulus versus molybdenum content in particulate Al₂O₃+x%Mo compositesRys. 5. Wpływ molibdenu na zmianę wytrzymałości na zginanie i twardość kompozytów Al₂O₃+x%MoFig. 5. Influence of molybdenum on the change of bending strength and hardness of Al₂O₃+x%Mo composites

Pomiar wytrzymałości na zginanie badanych kompozytów wykonano na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 1114 w układzie trójpunktowego zginania (rys. 1) belek (po 10 sztuk dla każdej grupy materiałów) o wymiarach 5x5x50 mm. Rozstaw podpór wynosił $L = 40$ mm. Próbkę obciążano z szybkością równą 1 mm/min aż do złamania, rejestrując wartość siły niszczonej F . Wytrzymałość na zginanie σ_f badanych materiałów wyznaczono z zależności (1). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2. Zależność zmian wytrzymałości w funkcji zmieniającej się zawartości molibdenu w kompozycie przedstawiono na rysunku 5.

Współczynnik intensywności naprężeń wyznaczono metodą trójpunktowego zginania belki z karbem (rys. 2) na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 1114. Próbkę (po 8 sztuk dla każdej grupy materiałów) przeznaczoną do badań wyszlifowano na wymiar 4x4x50 mm oraz nacięto karb, w połowie ich długości, o głębokości $a = 1,1$ mm (0,9 mm piłą diamentową o szerokości 0,2 mm oraz 0,2 mm piłą diamentową o szerokości 0,025 mm). Rozstaw podpór $L = 15$ mm, szybkość przesuwu trawersy - 1 mm/min. Współczynnik K_{IC} obliczono z zależności (2). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2 i na rysunku 6.

Rys. 6. Wpływ molibdenu na zmianę współczynnika intensywności naprężeń i energii pęknięcia kompozytów Al₂O₃+x%MoFig. 6. Influence of molybdenum on the change of the stress intensity factor and the cracking energy of Al₂O₃+x%Mo composites

Zależność zmian współczynnika intensywności naprężeń w funkcji zmieniającej się zawartości molibdenu w kompozycie przedstawiono na wykresie. Znając moduły Younga E i K_{IC} kompozytów, można wyliczyć energię pęknięcia γ badanych materiałów [7]

$$\gamma \left[\frac{J}{m^2} \right] = \frac{K_{IC}^2}{2E} \quad (3)$$

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 6.

NAPRĘŻENIA RESZTKOWE

Do obliczenia średnich naprężeń resztkowych w kompozytach ziarnistych Al₂O₃/Mo wykorzystano model Eshelby'ego [8]. Założono, że modelowa mikrostruktura kompozytu ziarnistego składa się z trzech faz: kulistych wydzielen Mo o udziale objętościowym f_P , sferycznych porów o udziale objętościowym f_V i osnowy Al₂O₃, której udział objętościowy stanowi $1 - (f_P + f_V)$. Chłodząc kompozyty z temperatury spiekania T_P do temperatury pokojowej T_R , na skutek występowania różnicy w wartościach współczynników liniowej rozszerzalności cieplnej komponentów, pojawią się w materiale naprężenia resztkowe. Znając stałe sprężystości komponentów (moduł Younga osnowy $E_M = 417$ GPa; liczba Poissona osnowy $\nu_M = 0,23$; moduł Younga cząstek $E_P = 322$ GPa; liczba Poissona cząstek $\nu_P = 0,32$) i ich udziały objętościowe (tab. 3) oraz zależności współczynników liniowej rozszerzalności cieplnej od temperatury (rys. 7), to korzystając ze wzorów (5)-(9) można obliczyć średnie naprężenia resztkowe w osnowie $\langle \sigma_M \rangle$ oraz cząstkach $\langle \sigma_P \rangle$:

$$\langle \sigma_P \rangle = \frac{-2(1 - f_P - f_V)\beta\alpha^*}{A} \cdot E_M \quad (4)$$

$$\langle \sigma_M \rangle = \frac{2f_P \beta \alpha^*}{A} \cdot E_M \quad (5)$$

gdzie:

$$A = (1 - f_V) \left[\left\{ 1 - \frac{f_P}{1 - f_V} \right\} (\beta + 2)(1 + \nu_M) + \frac{3\beta f_P (1 - \nu_M)}{1 - f_V} \right] \quad (6)$$

$$\alpha^* = \int_{T_P}^{T_R} (\alpha_P - \alpha_M) \delta T \quad (7)$$

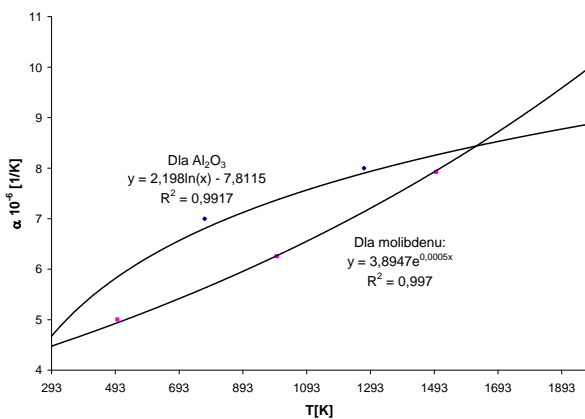
$$\beta = \left(\frac{1 + \nu_M}{1 - 2\nu_P} \right) \left(\frac{E_P}{E_M} \right) \quad (8)$$

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3 i na rysunku 8.

TABELA 3. Obliczone naprężenia szcztkowe w kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$

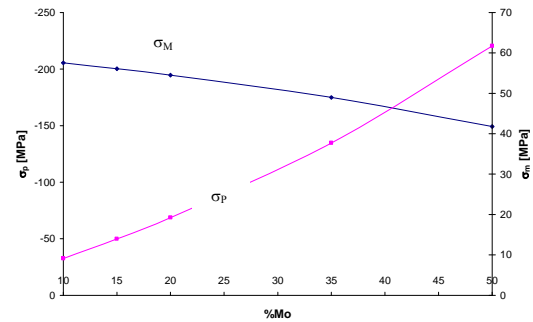
TABLE 3. Calculated residual stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ composites

Material	f_P	f_V	α^*	A	β	$\langle \sigma_M \rangle$ MPa	$\langle \sigma_P \rangle$ MPa
$\text{Al}_2\text{O}_3+10\%\text{Mo}$	0,0415	0,02	$0,56 \cdot 10^{-3}$	5,61	2,64	9	-206
$\text{Al}_2\text{O}_3+15\%\text{Mo}$	0,0645	0,01	$0,56 \cdot 10^{-3}$	5,67	2,64	14	-200
$\text{Al}_2\text{O}_3+20\%\text{Mo}$	0,0890	0,01	$0,56 \cdot 10^{-3}$	5,68	2,64	19	-195
$\text{Al}_2\text{O}_3+35\%\text{Mo}$	0,1737	0,02	$0,56 \cdot 10^{-3}$	5,66	2,64	38	-175
$\text{Al}_2\text{O}_3+50\%\text{Mo}$	0,2808	0,04	$0,56 \cdot 10^{-3}$	5,64	2,64	62	-149



Rys. 7. Zależność współczynników liniowej rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury dla Mo i Al_2O_3

Fig. 7. Linear coefficients of thermal expansion versus temperature for Mo and Al_2O_3



Rys. 8. Wpływ Mo na wartość naprężeń resztkowych w kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$

Fig. 8. Influence of Mo on the values of residual stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ composites

PODSUMOWANIE

Jak wykazały przeprowadzone badania, wprowadzenie do osnowy korundowej ziaren Mo pozwala na uzyskanie spieków o wysokiej gęstości względnej (od 96 do 99%), jak również na podwyższenie zarówno wytrzymałości na zginanie, jak i K_{IC} oraz energii pęknięcia γ przy zachowaniu stosunkowo dużej twardości kompozytów.

Wprowadzenie Mo wywołuje również nieznaczny liniowy spadek modułów Younga i Kirchhoffa w funkcji wzrastającej zawartości Mo w kompozycie.

Dla kompozytu zawierającego 15% Mo uzyskano ~30% wzrost wytrzymałości na zginanie, ~12% wzrost współczynnika intensywności naprężeń, ~53% wzrost energii pęknięcia przy niewielkim spadku twardości ~5%. Zaobserwowano znaczny wzrost współczynnika K_{IC} (~66%), energii pęknięcia γ ~230% dla kompozytów zawierających 50% Mo, jednakże połączony był on ze znacznym spadkiem twardości (ponad 3-krotnym) i niewielkim (~3%) wzrostem wytrzymałości na zginanie.

Na podstawie wykonanej analizy naprężeń resztkowych należy stwierdzić, że w osnowie Al_2O_3 generowane są naprężenia rozciągające, a w cząstkach Mo naprężenia ściskające. W miarę zwiększania zawartości Mo następuje wzrost naprężeń rozciągających w osnowie od 9 MPa dla 10% Mo do 62 MPa dla 50% Mo oraz spadek naprężeń ściskających w cząstkach od -206 MPa dla 10% Mo do -149 MPa dla 50% Mo.

LITERATURA

- [1] Sung-Tag, Tohru Seiko, Koichi Niihara, Fabrication and Mechanical Properties of 5% Copper Dispersed Alumina Nanocomposite, J. European Ceram. Soc. 1998, 18, 31-37.

- [2] Chou W.B., Tuan W.H., Toughening and Strengthening of Alumina with Silver Inclusions, *J. European Ceram. Soc.* 1995, 15, 291-295.
- [3] Osso D., Tillement O., Mocellin A., La Cear G., Babushkin O., Lindback T., Mechanical-Thermal Synthesis of Al₂O₃-Cr Composite Powders, *J. European Ceram. Soc.* 1995, 15, 1207-1212.
- [4] Tuan W.H., Toughening alumina with nickel aluminide inclusions, *J. European Ceram. Soc.* 2000, 20, 895-899.
- [5] Zhang B.R., Marino F., Influence of 1% vol. Ni₃Al Addition on Sintering and Mechanical Properties of Reaction-Bonded Si₃N₄, *J. European Ceram. Soc.* 1995, 15, 1065-1070.
- [6] Khan A.A., Labbe J.C., Aluminium Nitride-Molybdenum Ceramic Matrix Composites, Influence of Molybdenum Addition on Electrical, Mechanical and Thermal Properties, *J. European Ceram. Soc.* 1997, 17, 1885-1890.
- [7] Sbaizero O. Pezzotti G., Influence of residual and bridging stresses on the R-curve behavior of Mo- and FeAl-toughened alumina, *J. European Ceram. Soc.* 2000, 20, 1145-1152.
- [8] Oczóś K.E., *Kształowanie ceramicznych materiałów technicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996, 56-76.
- [9] Taya M., Hayashi S., Kbayashi A.S., Yoon H.S., Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic-Matrix Composite by Thermal Residual Stress, *J. American Ceram. Soc.* 1990, 5, 1382-1391.

Recenzent
Edward Fraś