

Magdalena Banul¹, Krzysztof Biesiada², Andrzej Olszyna³

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

KOMPOZYTY $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_{4w}$

Przedstawiono wyniki badań nad modyfikacją właściwości Al_2O_3 , przede wszystkim zwiększenia odporności materiału na kruche pękanie poprzez wprowadzenie do osnowy ceramicznych wiskersów azotku krzemu ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$). Proces wytwarzania materiałów kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4w}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) obejmuje: mieszanie proszków, suszenie, granulowanie, prasowanie jednoosiowe $p = 20$ MPa, dogęszczanie izostatyczne $p = 120$ MPa oraz spiekanie wyprasek próbek w temperaturze $T = 1450^\circ\text{C}/1$ h pod ciśnieniem $p = 35$ MPa w atmosferze argonu. Określono właściwości fizyczne otrzymanych kompozytów, takie jak: gęstość, porowatość i nasiąkliwość, metodą hydrostatyczną. Przeprowadzono jakościową analizę fazową kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Si}_3\text{N}_{4w}$. Określono twardość (HV) i odporność na kruche pękanie badanych kompozytów. W wyniku spiekania $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4w}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) pod ciśnieniem ($p = 35$ MPa) otrzymano spieki o zagęszczeniu nie mniejszym niż 98%, twardości 20 GPa (dla $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4w}$) i krytycznym współczynnikiem intensywności naprężeń $K_{IC} = 4,54$ MPa \cdot m^{1/2} (dla $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4w}$). Otrzymane wartości twardości i krytycznego współczynnika intensywności naprężeń badanych kompozytów spowodowane są obecnością twardych wiskersów Si_3N_4 (odchylanie i mostkowanie pęknięć).

Słowa kluczowe: materiały ceramiczne, kompozyty ceramiczne, odporność na kruche pękanie

 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_{4w}$ COMPOSITES

The study is concerned with the modification of the properties of Al_2O_3 , in particular aimed at improving the fracture toughness of this material, by introducing ceramic whiskers of the silicon nitride ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) into its matrix. The technological operations involved in the production of the $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4w}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) composite are: mixing the starting powders, drying the mixture, granulating, uniaxial pressing at $p = 20$ MPa, isostatic compacting at $p = 120$ MPa, and hot pressing sintering in $T = 1450^\circ\text{C}$, $p = 35$ MPa for 1 h in argon. The physical properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4w}$ composites thus produced, such as the density, porosity and absorptivity were determined using the hydrostatic method (Fig. 4). The phases in the $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Si}_3\text{N}_{4w}$ were identified. Investigation of the strength properties of the composite, such as the hardness (HV₁) and fracture toughness (Vickers method) was also carried out. The $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4w}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) composites hot-pressed under a pressure of 35 MPa show high hardness of 20 GPa (for $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4w}$) and critical value of stress intensity factor K_{IC} of 4,54 MPa \cdot m^{1/2} (for $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4w}$). The critical value of the stress intensity factor measured in the $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4w}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) composites can be attributed to the presence of the whiskers Si_3N_4 (crack deviation and bridging).

Keywords: ceramic materials, ceramic composites, fracture toughness

WPROWADZENIE

W grupie nowoczesnych materiałów narzędziowych szczególnie miejsce zajmuje ceramika na osnowie azotku krzemu (Si_3N_4). Ze względu na swoje znakomite właściwości (duża odporność cieplna i chemiczna) znajduje się ona ciągle w centrum badań przemysłu narzędziowego. Jednym z głównych zastosowań jest wytwarzanie z ceramiki azotowej płytek skrawających [1].

Ceramikę narzędziową wytwarza się obecnie najczęściej, stosując dwa podstawowe materiały wyjściowe: jednofazowy Al_2O_3 oraz azotek krzemu Si_3N_4 [2-6].

Celem niniejszej pracy jest otrzymanie kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_{4w}$ o zmiennej zawartości wiskersów, o wysokim zagęszczeniu (nie mniejszym niż 98%) oraz o dużej twardości i dobrej odporności na pękanie.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

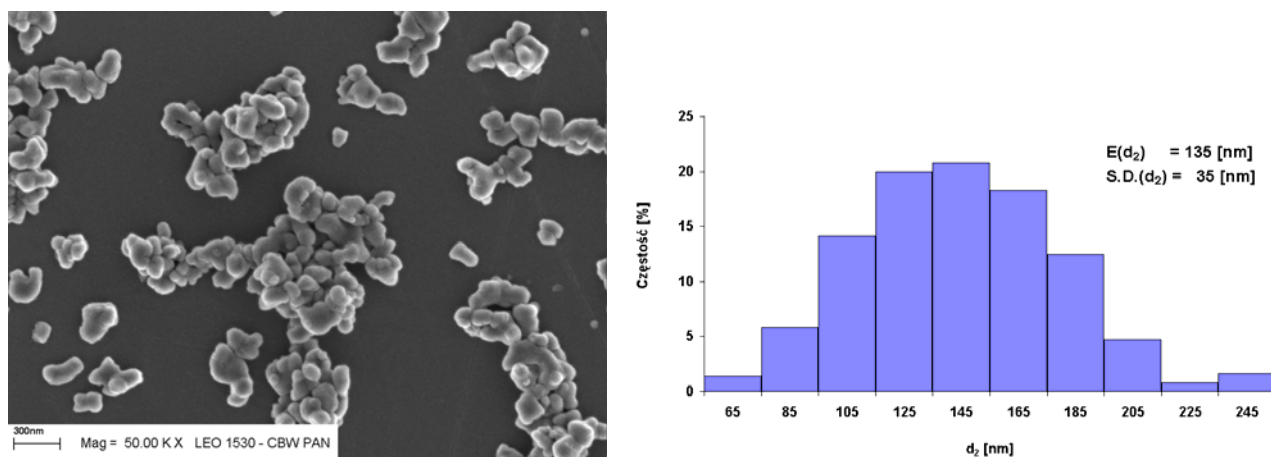
W badaniach stosowano proszek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ produkcji Taimei Co. Ltd Japonia oraz wiskersy $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ firmy Nanoamor USA.

Czystość chemiczna proszku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wynosi 99,99%, średni rozmiar cząstek 135 nm i powierzchnia właściwa 14,1 m²/g. Morfologię proszku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz rozkład rozmiarów cząstek (średnic ekwiwalentnych d_2) przedstawiono na rysunku 1.

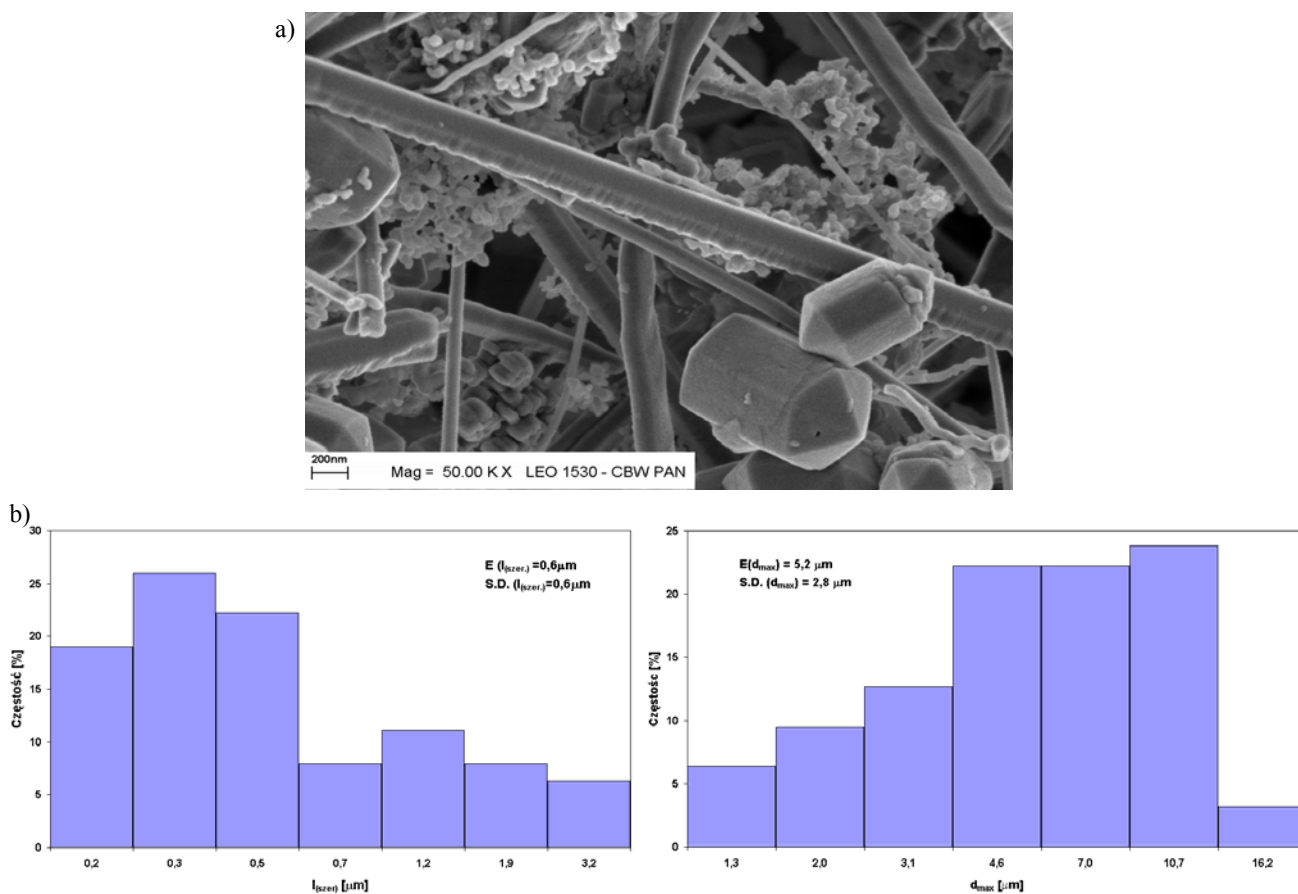
W badaniach stosowano wiskersy $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ o czystości chemicznej 99% oraz proporcji długości (d_{max}) do szerokości (l_{szer}) 5:0,6. Morfologię wiskersów oraz charakterystykę wybranych parametrów stereologicznych przedstawiono na rysunku 2.

Z surowców tych wykonano mieszaniny proszkowe $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3+x\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4w}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) o założonym

^{1,2} mgr inż., ³ prof. dr hab. inż.



Rys. 1. Morfologia proszku oraz rozkład rozmiarów cząstek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
 Fig. 1. Morphology and the grain size distribution of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder



Rys. 2. Morfologia (a) i rozkłady wartości wybranych parametrów opisujących ($l_{(szer.)}$, d_{max}) kształt wiskersów $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (b)
 Fig. 2. Morphology (a) and the size distribution of selection parameters (b) for whiskers $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

składzie w procesie homogenizacji w młynku kulowym i w alkoholu etylowym.

Proszki po wysuszeniu granulowano, formowano metodą prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem 20 MPa i doprasowywano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa. Prasowano walce o wymiarach: $\phi = 15$ mm, $h = 10$ mm. Zagęszczanie przeprowadzono metodą spiekania pod ciśnieniem $p = 35$ MPa w temperaturze

$T = 1450^\circ\text{C}/1$ h. Schemat procesu wytwarzania materiałów kompozytowych przedstawiono schematycznie na rysunku 3.

Spieczone kształtki szlifowano i polerowano przy użyciu past diamentowych (3, 1 i $\frac{1}{4}$ μm), następnie określono ich gęstość, porowatość oraz nasiąkliwość metodą ważenia hydrostatycznego przy użyciu wagi RADWAG WPS. Wyznaczono także moduł Younga (E) z reguły

mieszanin, twardość HV (przy obciążeniu 9,81 N) oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} (metodą pomiaru długości pęknięć z odciśku Vickersa) na kruchościomierzu FV-700B firmy Future-Tech.



Rys. 3. Schemat procesu wytwarzania materiałów kompozytowych $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\% \text{mas. Si}_3\text{N}_4$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$)

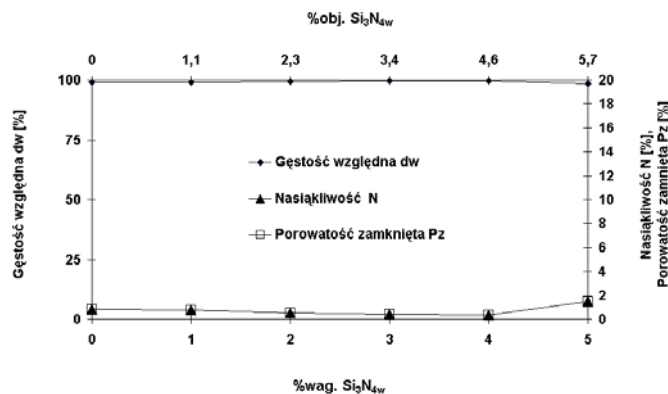
Fig. 3. Flow chart of the fabrication of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\% \text{wt Si}_3\text{N}_4$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) composites

Skład fazowy określano na dyfraktometrze PHILIPS 1830 przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Jakościową analizę fazową przeprowadzono na podstawie dyfraktogramów (zakres kątów 2θ $20 \div 120^\circ$, krok $2\theta - 0,05^\circ$, czas zliczania 3 s, błąd pomiaru $2 \div 3\%$). Obserwacje mikrostruktury kompozytów wykonano przy użyciu mi-

kroskopu optycznego NEOPHOT oraz mikroskopu skaningowego (SEM) LEO 1530.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania gęstości względnej (d_w), nasiąkliwości (N) oraz porowatości zamkniętej (P_z) kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\% \text{Si}_3\text{N}_4$ przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Zmiany gęstości względnej (d_w), nasiąkliwości (N) i porowatości zamkniętej (P_z) kompozytu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\% \text{Si}_3\text{N}_4w$ w zależności od zawartości (% mas.) Si_3N_4w w kompozycie

Fig. 4. Relative density (d_w), absorptivity (N) and close porosity (P_z) of a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\% \text{Si}_3\text{N}_4w$ composite depending on the (% wt.) Si_3N_4w content

Przeprowadzono również pomiary stopnia zagęszczenia dla spieków z zawartością 10, 15, 20% mas. Si_3N_4 . Stwierdzono, że wzrost objętości względnej wiskersów Si_3N_4 w kompozycie powoduje zmniejszenie wartości gęstości względnej (d_w) do około 90% (dla 20% mas. Si_3N_4w). W związku z tym do dalszych badań wybrano kompozyty charakteryzujące się gęstością względną na poziomie 99%.

Przykładowa jakościowa analiza fazowa kompozytu wykazała obecność w kompozycie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\% \text{Si}_3\text{N}_4w$ z zawartością $x = 5\% \text{mas. Si}_3\text{N}_4w$ następujących faz: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{-}0173$ oraz $\text{Si}_3\text{N}_4 - 76\text{-}1407$ zgodnie z kartami JCPDS (rys. 5).

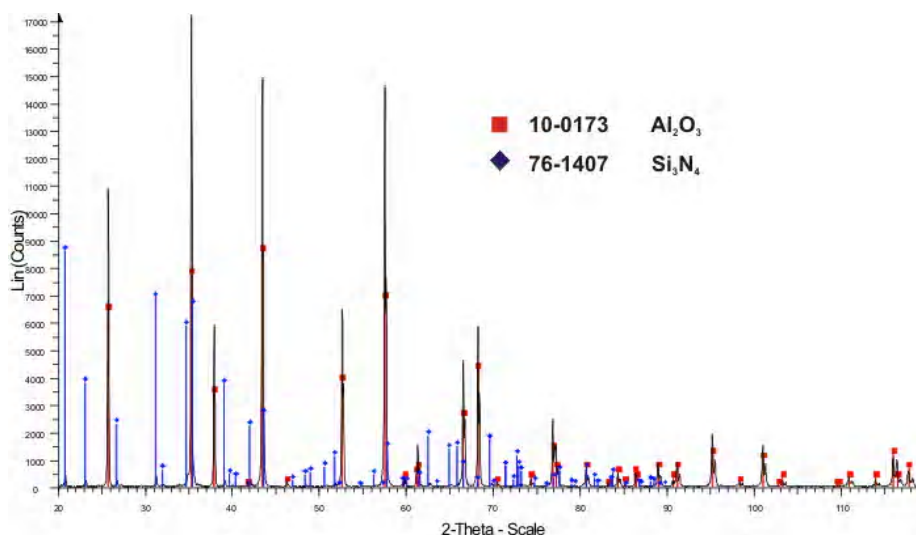
W kolejnym etapie badań wyznaczono moduł Younga E wyliczony z reguły mieszanin (1), twardość HV_1 oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} .

Moduł Younga E dla kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\% \text{mas. Si}_3\text{N}_4w$ wyznaczono z reguły mieszanin według zależności

$$E_{\text{kompozytu}} = \frac{E_o \cdot E_w}{(V_o \cdot E_w + V_w \cdot E_o)} \quad (1)$$

gdzie:

E_o, E_w - moduły osnowy Al_2O_3 i wiskersów $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$,
 V_o i V_w - objętości względne osnowy Al_2O_3 i wiskersów $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.



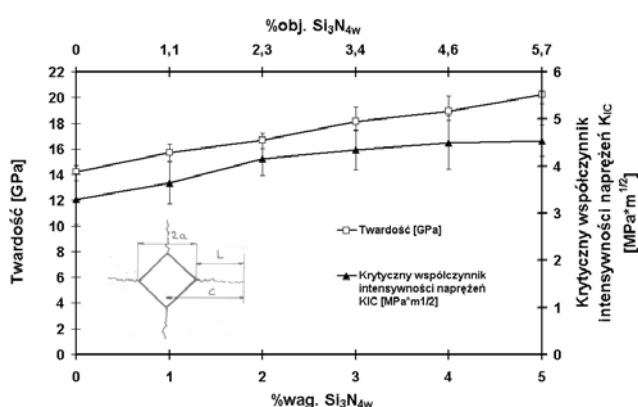
Rys. 5. Dyfraktogram kompozytu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3+5\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ spiekanego w temperaturze $1450^\circ\text{C}/1\text{ h}$ pod ciśnieniem $p = 35\text{ MPa}$
 Fig. 5. Phase analysis of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3+5\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ composite hot pressed at $T = 1450^\circ\text{C}$ for 1 hour, $p = 35\text{ MPa}$

Wartości modułów Younga E dla kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{mas.Si}_3\text{N}_4$ zmieniały się w zakresie od 400 GPa dla czystego Al_2O_3 do 398 GPa dla $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$.

Twardość HV_1 oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} wyznaczono metodą Vickersa. Do obliczenia K_{IC} stosowano zależność Niihary [7, 8]:

$$K_{\text{IC}} = 0,048 \cdot \phi^{-3/5} \cdot \text{HV} \cdot \sqrt{a} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \quad (2)$$

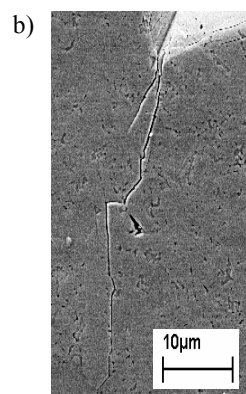
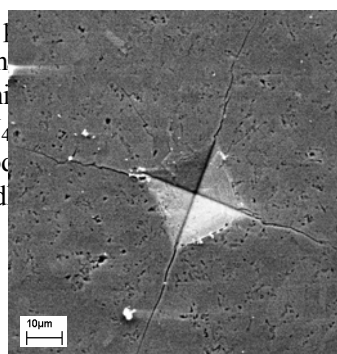
Zmianę twardości oraz wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_{IC}) badanych kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) w funkcji zawartości wiskersów Si_3N_4 przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Wpływ zawartości wiskersów Si_3N_4 na twardość i krytyczny współczynnik intensywności K_{IC} kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ spiekanego pod ciśnieniem $p = 35\text{ MPa}$ w temperaturze $1450^\circ\text{C}/1\text{ h}$

Fig. 6. Effect of the $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ admixture on the hardness and stress intensity factor K_{IC} of a hot-pressed $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ composite ($1450^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $p = 35\text{ MPa}$)

Wyniki dla kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{mas.Si}_3\text{N}_4$ spiekanych pod ciśnieniem $p = 35\text{ MPa}$ w temperaturze 1450°C przedstawiono w tabeli 1. Wyniki te potwierdzają, że dodanie wiskersów $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ powoduje wzrost twardości o wartości od 20,17 GPa dla Al_2O_3 do 398 GPa dla $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$.



Rys. 7. Przykładowa propagacja pęknięć dla kompozytu: a) $\text{Al}_2\text{O}_3+2\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3+4\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ spiekanego w temperaturze $1450^\circ\text{C}/1\text{ h}$ pod ciśnieniem $p = 35\text{ MPa}$

Fig. 7. Example cracks propagation observed in the: a) $\text{Al}_2\text{O}_3+2\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3+4\%\text{wt.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ composite

Odporność na kruche pęknięcie (K_{IC}) badanych kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3+x\%\text{mas.Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$)

zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości wiskersów Si_3N_4 . Dla czystego spieku Al_2O_3 współczynnik $K_{IC} = 3,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, natomiast po wprowadzeniu do 5% mas. Si_3N_{4w} jego wartość zwiększa się i $K_{IC} = 4,54 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Przeprowadzone badania propagacji pęknięć (rys. 7) w kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3+x\% \text{mas. Si}_3\text{N}_{4w}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$), sugerują, że za wzrost odporności na pękanie odpowiedzialne jest odchylenie i mostkowanie pęknięć na twardych wiskersach $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania nad modyfikacją właściwości Al_2O_3 poprzez wprowadzenie do osnowy twardych wiskersów ceramicznych azotka krzemu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ wykazały, że stopień zagęszczenia otrzymanych kompozytów jest na poziomie 99% dla zawartości Si_3N_{4w} w zakresie 1÷5% mas. Wykonano również pomiary stopnia zagęszczenia dla próbek z zawartością 10, 15, 20 mas. Si_3N_{4w} . Dla tych zawartości Si_3N_{4w} zaobserwowano zmniejszenie gęstości względnej (d_w) wraz ze wzrostem zawartości wiskersów Si_3N_4 do 90% (dla 20% mas. Si_3N_{4w}).

Wprowadzanie wiskersów Si_3N_4 o założonej zawartości (od 1 do 5% mas.) do osnowy Al_2O_3 powoduje wzrost twardości kompozytów od 14,2 GPa dla $\text{Al}_2\text{O}_3+0\% \text{mas. Si}_3\text{N}_{4w}$ do 20,2 GPa dla $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{mas. Si}_3\text{N}_{4w}$.

Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} zwiększa się od 3,5 dla czystego spieku Al_2O_3 do 4,45 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ dla $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{mas. Si}_3\text{N}_{4w}$.

Praca była finansowana z grantu PBZ-KBN-100/T08/.

LITERATURA

- [1] Olszyna A.R., Ceramika supertwarda, PW, Warszawa 2001.
- [2] Wysiński M., Nowoczesne materiały narzędziowe, WNT, Warszawa 1997.
- [3] Lee C.S., DE Jonghe L.C., Thomas G., Mechanical properties of polytypoidally joined $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, Acta Mater. 2001, 49, 3767-3773.
- [4] Lee C.S., Zhang X.F., Thomas G., Novel joining of dissimilar ceramics in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ system using polytypoid functional gradients, Acta Mater. 2001, 49, 3775-3780.
- [5] Rajan K., Sajgalik P., Microstructurally induced internal stresses in B- Si_3N_4 whisker-reinforced Si_3N_4 ceramics, Journal of European Ceramic Society 1997, 17.
- [6] Chuanzhen H., Xing A., Development of advanced composite ceramic tool material, Materials Research Bulletin 1996, 31, 8, 951-956.
- [7] Ponton C.B., Rawlings R.B., Mater. Sci. Technol. 1989, 5, 865.
- [8] Olszyna A.R., Twardość a kruchość tworzyw ceramicznych, PW, Warszawa 2004.

Recenzent
Jan Sieniawski