

Agnieszka Krawczyńska¹, Krzysztof Biesiada², Andrzej Olszyna³

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

KOMPOZYTY $Al_2O_3-SiC_w$

Przedstawiono wyniki badań nad modyfikacją właściwości Al_2O_3 , mającą na celu zwiększenie odporności materiału na kruche pękanie poprzez wprowadzenie do osnowy ceramicznych wiskersów węgla krzemu (β -SiC). Technika wytwarzania materiałów kompozytowych $Al_2O_3+x\% \text{ wag. } SiC_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) obejmuje: mieszanie proszków, suszenie, granulowanie, prasowanie jednoosiowe $p = 20$ MPa, dogęszczanie izostaticzne $p = 120$ MPa oraz spiekanie próbek w warunkach $T = 1650^\circ C/1$ h, $p = 35$ MPa w atmosferze argonu (rys. 3). Następnie oznaczono właściwości fizyczne kompozytów, takie jak: gęstość, porowatość, nasiąkliwość metodą hydrostatyczną (rys. 4). Przeprowadzono również przykładową jakościową analizę fazową kompozytu $Al_2O_3+15\% SiC_w$, która wykazała występowanie Al_2O_3 oraz dwóch odmian (politypów) węgla krzemu - β (rys. 5). Zbadano także właściwości wytrzymałościowe: twardość (HV) i odporność na kruche pękanie (metodą pomiaru długości pęknięć z odcisku Vickersa) (rys. 7). W wyniku spiekania kompozytów $Al_2O_3+x\% \text{ wag. } SiC_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) pod ciśnieniem ($p = 35$ MPa) otrzymano materiały o zagęszczeniu nie mniejszym niż 96%, twardości 18 GPa (dla $Al_2O_3+20\% \text{ wag. } SiC_w$) i współczynnika intensywności naprężeń $K_{IC} = 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (dla $Al_2O_3+20\% \text{ wag. } SiC_w$). Otrzymane wartości współczynnika intensywności naprężeń obserwowane w badanych kompozytach spowodowane są obecnością wiskersów SiC (odchylenie i mostkowanie pęknięć).

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

 $Al_2O_3-SiC_w$ 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 carbide (β -SiC) into its matrix. The technological operations involved in the production of the $Al_2O_3+x\% \text{ wt. } SiC_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) 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 $T = 1650^\circ C$, $p = 35$ MPa for 1 h in argon (Fig. 3). The physical properties of the $Al_2O_3+x\% SiC_w$ composites thus produced, such as the density, porosity and absorptivity were determined using the hydrostatic method (Fig. 4). The phases identified in the $Al_2O_3+15\% SiC_w$ composite by a qualitative phase analysis were Al_2O_3 and two variations of β -SiC (Fig. 5). Investigation of the strength properties of the composite, such as the hardness (HV) and fracture toughness (Vickers method) (Fig. 7). The $Al_2O_3+x\% \text{ wt. } SiC_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) composites hot-pressed under a pressure of 35 MPa show a high hardness of 18 GPa (for $Al_2O_3+20\% \text{ wt. } SiC_w$) and stress intensity factor K_{IC} of $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (for $Al_2O_3+20\% \text{ wt. } SiC_w$). The value of the stress intensity factor measured in the $Al_2O_3+x\% \text{ wt. } SiC_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) composites can be attributed to the presence of the whiskers SiC (crack deviation and bridging).

Keywords: ceramic materials, ceramic composites, fracture toughness

WPROWADZENIE

Ceramika Al_2O_3 ma wiele interesujących właściwości z punktu widzenia zastosowań. Do jej najważniejszych zalet należą: niska gęstość, stosunkowo wysoka twardość, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, wysoki współczynnik przewodnictwa cieplnego, odporność na działanie wysokich temperatur i odporność na ścieranie [1]. Jednak jej główną wadą jest mała odporność na pękanie. Poprawić tę własność można przez wytworzenie kompozytów, których osnową jest Al_2O_3 , a wzmocnieniem cząstki - włókna czy właśnie wiskersy [2, 3].

Perspektywy zastosowań kompozytów $Al_2O_3-SiC_w$ są wciąż analizowane. Najszerzej jest przebadane ich zastosowanie na narzędzia skrawające [4, 5]. Spełniają one wszystkie idące w tym kierunku wymagania, tj.

odznaczają się wysoką twardością, ponadto mają wysokie przewodnictwo cieplne, które wraz z niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej pozwala na uzyskanie dużej odporności narzędzia na gwałtowne zmiany temperatur [6-8].

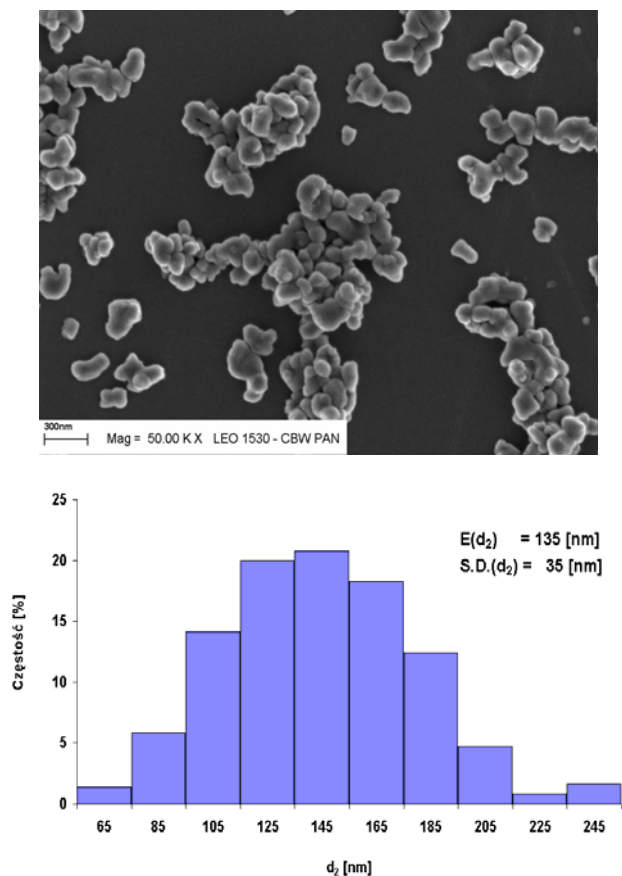
Przeprowadzone badania mają na celu modyfikację wpływu udziału objętościowego wiskersów na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów $Al_2O_3-SiC_w$.

Celem niniejszej pracy jest modyfikacja wybranych właściwości wytrzymałościowych (twardość, odporność na kruche pękanie) Al_2O_3 poprzez wprowadzenie do osnowy zmiennego udziału wiskersów SiC.

^{1,2} mgr inż., ³ prof. dr hab. inż.

PRACE DOŚWIADCZALNE

Materiałami do badań były proszek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ produkcji Taimei Co. Ltd Japonia oraz wiskersy $\beta\text{-SiC}$ firmy Alfa Aesar Niemcy. Czystość chemiczna $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wynosiła 99,99%, a powierzchnia właściwa $14,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Na rysunku 1 przedstawiono morfologię proszku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz rozkład wielkości cząstek.



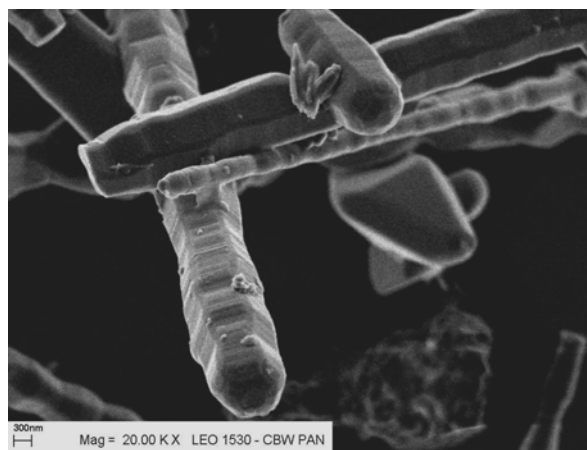
Rys. 1. Morfologia proszku oraz rozkład wielkości cząstek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Fig. 1. Morphology and the grain size distribution of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder

Wiskersy $\beta\text{-SiC}$ charakteryzowały się czystością na poziomie 99,5% oraz stosunkiem długości (d_{max}) do szerokości (l_{szer}) 20:1. Morfologię oraz charakterystykę opisującą kształt wybranych parametrów pokazano na rysunku 2.

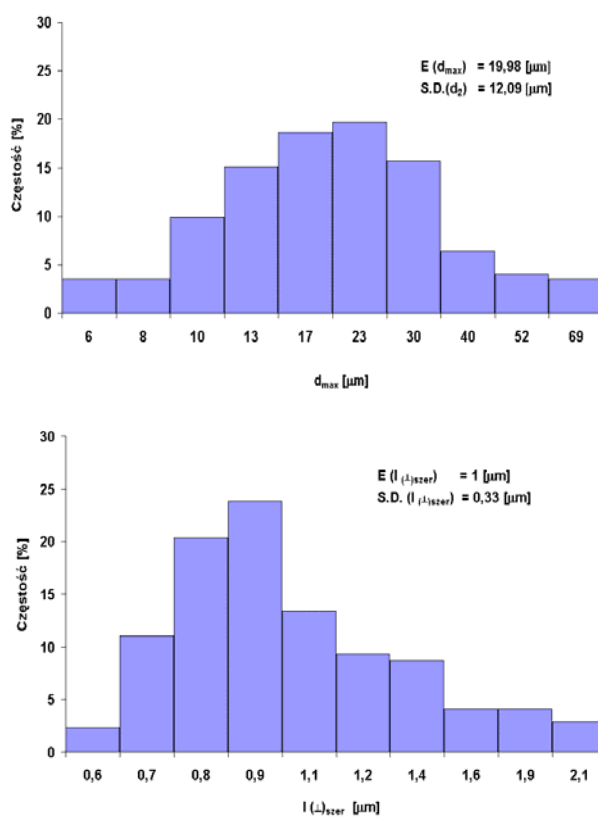
Z użytych do badań materiałów wykonano mieszaniny proszkowe $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\% \text{wag. SiC}_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) o założonym składzie drogą homogenizacji w młynku kulowym w alkoholu etylowym. Po wysuszeniu proszki granulowano, a następnie formowano metodą prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem 20 MPa i doprasowywano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa. W wyniku prasowania otrzymano próbki walcowe o wymiarach $\phi 15 \times 10 \text{ mm}$. Zagęszczanie przeprowadzono metodą spiekania przy parametrach: $T = 1650^\circ\text{C}$, 1 h , $p = 35 \text{ MPa}$. Technika wytwarzania

materiałów kompozytowych z udziałem wiskersów przedstawiono schematycznie na rysunku 3.

a)



b)



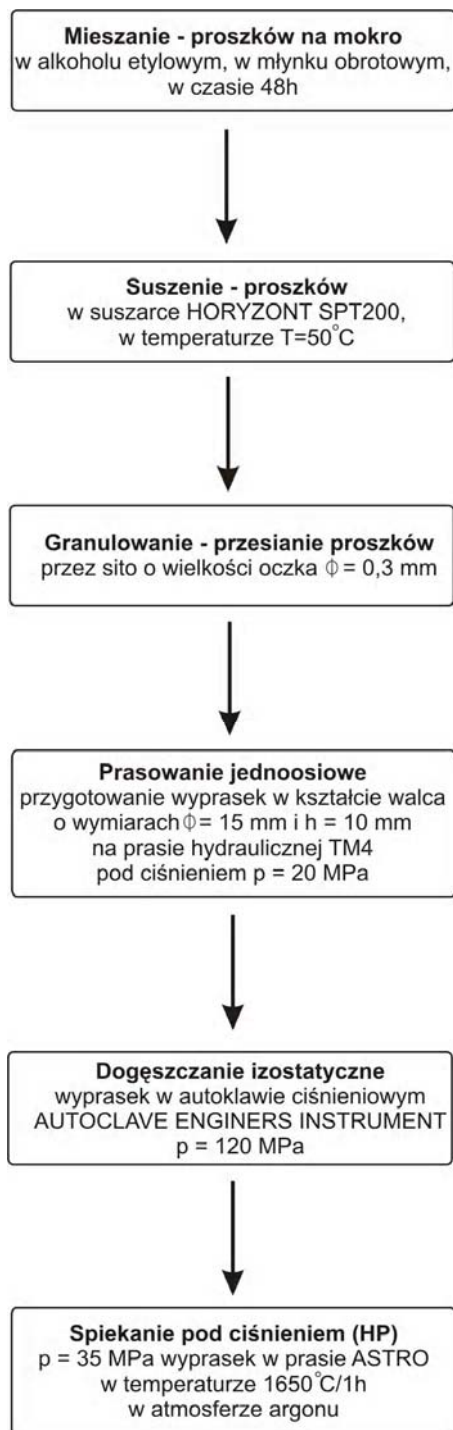
Rys. 2. Morfologia (a) oraz rozkłady wybranych parametrów opisujących (l_{szer} , d_{max}) kształt wiskersów $\beta\text{-SiC}$ (b)

Fig. 2. Morphology (a) and the size distribution of selection parameters for whiskers $\beta\text{-SiC}$ (b)

Spieczone kształtki poddano procesowi szlifowania i polerowania przy użyciu past diamentowych 3, 1 i $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, a następnie oznaczono ich właściwości fizyczne, takie jak: gęstość, porowatość, nasiąkliwość metodą ważenia hydrostatycznego za pomocą wagi RADWAG WPS. Wyznaczono moduł Younga (E) z reguły mieszanin, twardość HV (przy obciążeniu

3 kG) oraz współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} (metodą pomiaru długości pęknięć z odcisku Vickersa) na kruchościomierzu FV-700B firmy Future-Tech.

Skład fazowy badano na dyfraktometrze PHILIPS 1830 przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Jakościową analizę fazową przeprowadzono na podstawie zapisów wykonanych w zakresie kątowym 2Θ $20 \div 120^\circ$ z krokiem $2\Theta - 0,05^\circ$, czas zliczania 3 s, błąd pomiaru $2 \div 3\%$. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono z użyciem mikroskopu optycznego NEOPHOT oraz mikroskopu skaningowego (SEM) LEO 1530.

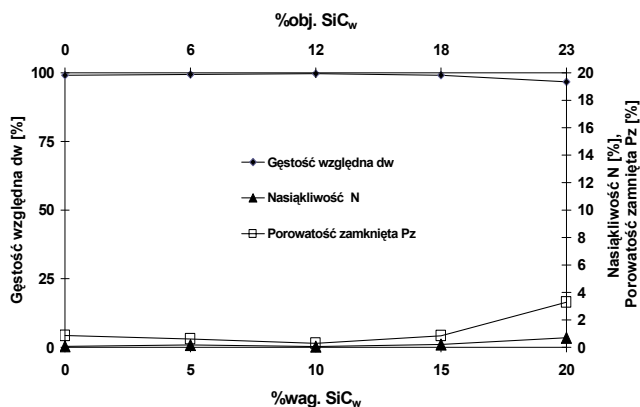


Rys. 3. Technika wytwarzania materiałów kompozytowych $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\%\text{wt.SiC}_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$)

Fig. 3. Flow chart of the fabrication of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\%\text{wt.SiC}_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) composites

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badania gęstości względnej (d_w), nasiąkliwości (N) oraz porowatości zamkniętej (P_z) przedstawiono w formie graficznej na rysunku 4.



Rys. 4. Zmiany gęstości względnej (d_w), nasiąkliwości (N) i porowatości zamkniętej (P_z) kompozytu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\%\text{wt.SiC}_w$ w zależności od udziału (% wag.) SiC_w w kompozycie

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

Rys. 5. Przykładowa analiza fazowa kompozytu α -Al₂O₃+15%wag.SiC_w spiekane w warunkach 1650°C/1 h, $p = 35$ MPa

Fig. 5. Phase analysis of the α -Al₂O₃+15%wag.SiC_w composite hot pressed at $T = 1650^\circ\text{C}$ for 1 hour, $p = 35$ MPa

Przeprowadzona przykładowa jakościowa analiza fazowa kompozytu α -Al₂O₃+x%SiC_w z zawartością $x = 15\%$ wag. SiC_w wykazała występowanie następujących faz zgodnie z kartami JCPDS: Al₂O₃ - 10-0173, SiC - 29-1129 polityp 24R, SiC - 76-1625 (rys. 5).

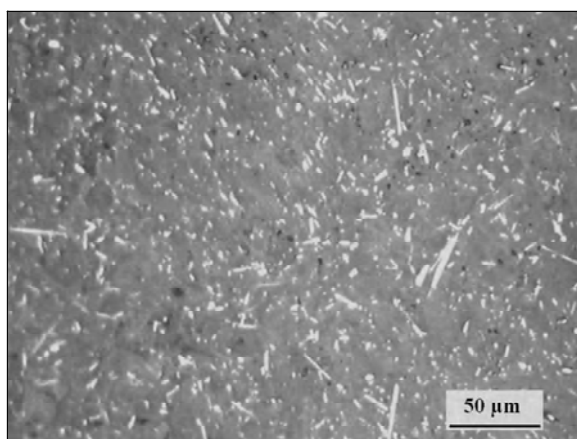
Przykładowe mikrostruktury kompozytów Al₂O₃+x%wag.SiC_w ($x = 5, 10, 15, 20$) przedstawiono na rysunku 6. Zaobserwować na nich można równomierny rozkład whiskersów β -SiC w osnowie ceramicznej Al₂O₃.

Kolejnym etapem było wyznaczenie właściwości mechanicznych, takich jak moduł Younga E , wyliczony z reguły mieszanin (1), twardość HV₃ oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} metodą pomiaru pęknięć z odcisku Vickersa.

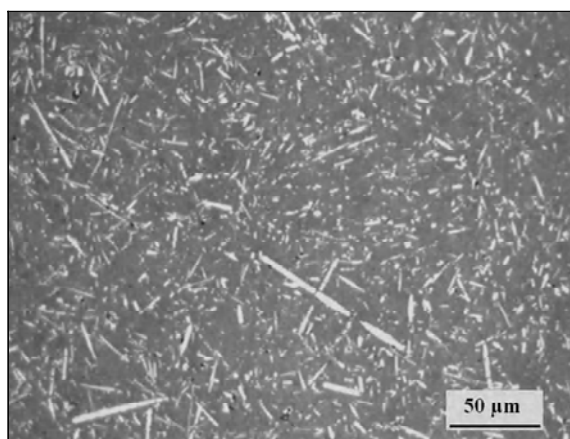
Moduł Younga E dla kompozytów Al₂O₃+x%wag.SiC_w został wyznaczony z reguły mieszanin według zależności

$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3+x\% \text{wag. SiC}_w} = \frac{E_o \cdot E_w}{(V_o \cdot E_w + V_w \cdot E_o)} \quad (1)$$

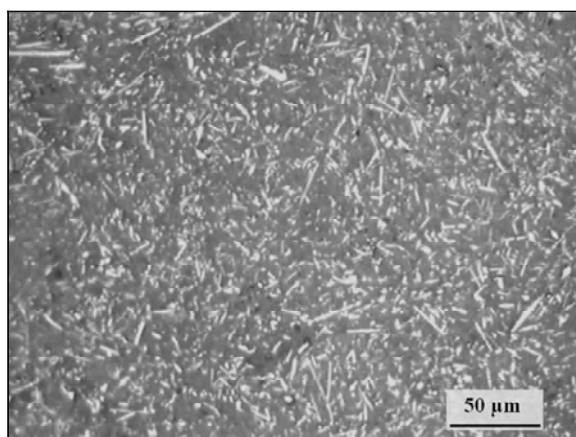
a)



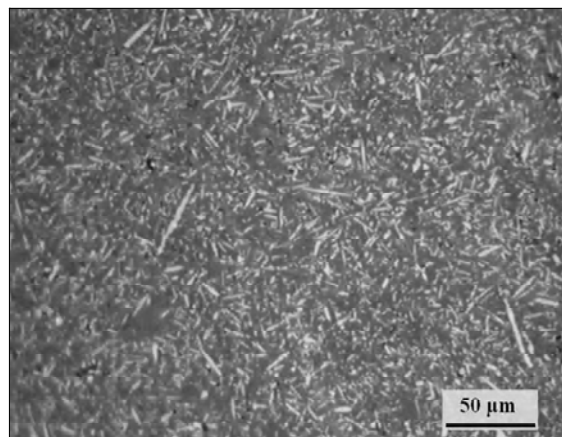
b)



c)



d)



Rys. 6. Przykładowe mikrostruktury kompozytów: a) Al₂O₃+5%wag.SiC_w, b) Al₂O₃+10%wag.SiC_w, c) Al₂O₃+15%wag.SiC_w, d) Al₂O₃+20%wag.SiC_w

Fig. 6. Example microstructures of the composites sintered under a pressure of 35 MPa at a temperature of 1650°C/1 h: a) Al₂O₃+5%wt. SiC_w, b) Al₂O₃+10%wt. SiC_w, c) Al₂O₃+15%wt. SiC_w, d) Al₂O₃+20%wt. SiC_w

● 29-1129 SiC polityp 24R

○ 72-1625 SiC polityp 3C

■ 10-0173 Al₂O₃

gdzie:

E_o, E_w - moduły odpowiednio osnowy Al_2O_3 i wiskersów β -SiC,

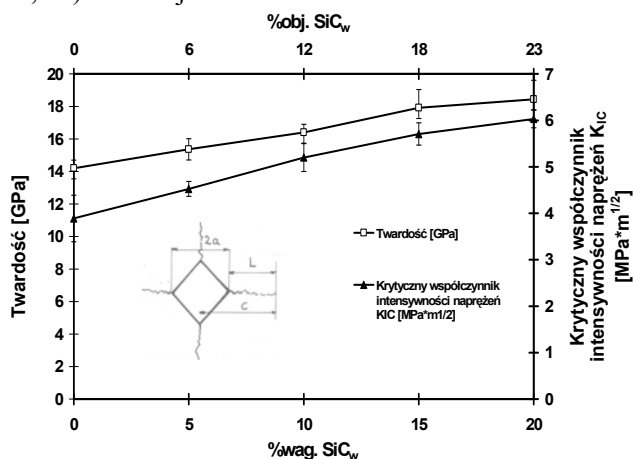
V_o i V_w - ułamki objętościowe odpowiednio osnowy Al_2O_3 i wiskersów β -SiC.

Jego wartość zwiększała się wraz ze wzrostem udziału wiskersów β -SiC w kompozycie od 390 GPa dla czystego Al_2O_3 do 420 GPa dla $Al_2O_3 + 20\% \text{ wag. SiC}_w$.

Następnie wyznaczono twardość HV_3 oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} (z pomiaru długości pęknięć z odcisku Vickersa). Do wyznaczenia K_{IC} zastosowano zależność Niihary

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

Na rysunku 7 przedstawiono zmiany twardości i krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_{IC}) badanych kompozytów $Al_2O_3 + x\% \text{ wag. SiC}_w$ ($x = 5, 10, 15, 20$) w funkcji zawartości wiskersów SiC.



Rys. 7. Wpływ udziału wiskersów SiC na twardość i krytyczny współczynnik intensywności K_{IC} kompozytu $Al_2O_3 + x\% \text{ SiC}_w$ spiekane w warunkach $1650^\circ\text{C}/1 \text{ h}, p = 35 \text{ MPa}$

Fig. 7. Effect of the SiC_w admixture on the hardness and stress intensity factor K_{IC} of a hot-pressed $Al_2O_3 + x\% \text{ SiC}_w$ composite ($1650^\circ\text{C}/1 \text{ h}, p = 35 \text{ MPa}$)

Z przedstawionych wyników pomiaru twardości badanych kompozytów $Al_2O_3 + x\% \text{ wag. SiC}_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) spiekanych pod ciśnieniem można stwierdzić, że wprowadzanie wiskersów β -SiC do osnowy korundowej powoduje wzrost twardości z 14,2 GPa dla

czystego spieku Al_2O_3 do 18,4 GPa dla kompozytu $Al_2O_3 + 20\% \text{ wag. SiC}_w$.

Również odporność na kruche pękanie (K_{IC}) badanych kompozytów $Al_2O_3 + x\% \text{ wag. SiC}_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) zwiększa się wraz ze wzrostem udziału wiskersów SiC (dla czystego spieku Al_2O_3 wartość współczynnika K_{IC} wynosi $3,89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, natomiast po wprowadzeniu do osnowy $20\% \text{ wag. SiC}_w$ wartość K_{IC} wzrasta o około 65% do wartości $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$).

W celu wyjaśnienia przyczyny wzrostu odporności na kruche pękanie kompozytów $Al_2O_3 + x\% \text{ wag. SiC}_w$ ($x = 5, 10, 15, 20$) przeprowadzono badania propagacji pęknięć, powstających w wyniku wciskania węgelnika Vickersa. Przedstawiony sposób propagacji pęknięć w kompozytach sugeruje, że za wzrost odporności na kruche pękanie jest odpowiedzialny mechanizm odchylenia i mostkowania pęknięć na wiskersach β -SiC.

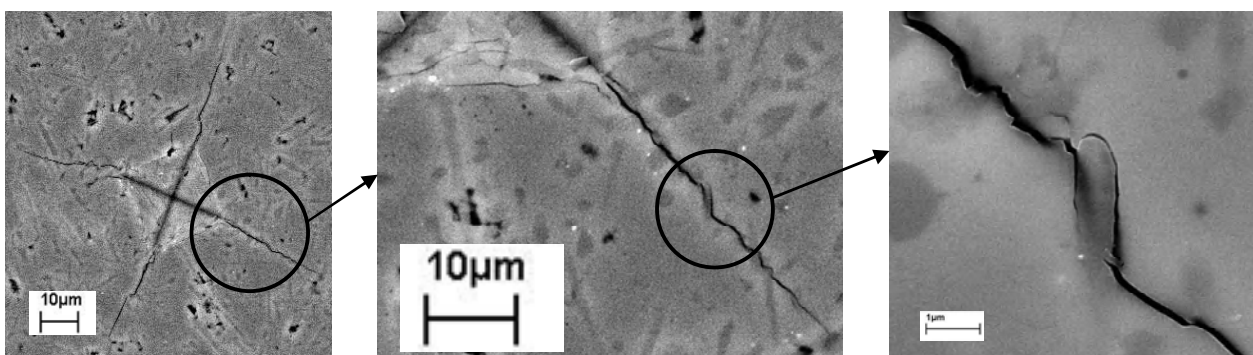
PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania nad modyfikacją właściwości Al_2O_3 poprzez wprowadzenie do osnowy twardych wiskersów ceramicznych węgelnika krzemu β -SiC wykazały, że stopień zagęszczenia otrzymanych kompozytów jest na poziomie 99% (od 0 do 15% wag. SiC_w). Dalszy wzrost udziału wiskersów SiC (dla 20% wag. SiC_w) powoduje spadek wartości gęstości względnej (d_w) do około 96%. Z wynikami gęstości względnej badanych kompozytów $Al_2O_3 + x\% \text{ wag. SiC}_w$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) korelują wartości nasiąkliwości i porowatości.

Wprowadzanie wiskersów SiC do osnowy Al_2O_3 powoduje wzrost modułów Younga, twardości kompozytów od 14,2 GPa dla 0% wag. SiC_w w osnowie do 18,4 GPa dla $Al_2O_3 + 20\% \text{ wag. SiC}_w$.

Współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} wzrasta z $3,89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ dla czystego spieku Al_2O_3 do $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ dla $Al_2O_3 + 20\% \text{ wag. SiC}_w$.

Wzrost właściwości wytrzymałościowych kompozytów $Al_2O_3 - SiC_w$ należy przypisać obecności ziaren fazy ceramicznej β -SiC. Grupa mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane uplastycznienie w badanych kompozytach jest bezpośrednio związana blokowaniem, mostkowaniem i odchyleniem pęknięć na wiskersach β -SiC.



Rys. 8. Przykładowa propagacja pęknięć dla kompozytu $Al_2O_3 + 15\% \text{ wag. SiC}_w$ spiekane w warunkach $1650^\circ\text{C}/1 \text{ h}, p = 35 \text{ MPa}$

Fig. 8. Example cracks propagation observed in the $Al_2O_3 + 15\% \text{ wt. SiC}_w$ composite

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

LITERATURA

- [1] Olszyna A.R., Ceramika supertwarda, WPW, Warszawa 2001.
- [2] Yongqing Fu, Gu Y.W., Hejun Du, SiC whisker toughened Al₂O₃-(Ti, W)C ceramic matrix composites, Scripta Materialia 2001, 44, 111-116.
- [3] Lin G.Y., Lei T.C., Microstructure, mechanical properties and thermal shock behavior of Al₂O₃+ZrO₂+SiC_w composites, Ceramics International 1998, 24, 313-326.
- [4] Young Mok Ko, Won Tae Kwon, Young-Wook Kim, Development of Al₂O₃-SiC composite tool for machining application, Ceramics International 2004, 30, 2081-2086.
- [5] Chuanzhen H., Xing A., Development of advanced composite ceramic tool material, Materials Research Bulletin 1996, 31, 8, 951-956.
- [6] Kato A., Nakamura H., Tamari N., Tanaka T., Kondo I., Usefulness of alumina-coated SiC whiskers in the preparation of whisker-reinforced alumina ceramics, Ceramics International 1995, 21, 1-4.
- [7] Garnier V., Fantozzi G., Nruyen D., Dubois J., Thollet G., Influence of SiC whisker morphology and nature of SiC/Al₂O₃ interface on thermomechanical properties of SiC reinforced Al₂O₃ composites, Journal of European Ceramic Society 2005, 25, 3485-3493.
- [8] Ye F., Lei T.C., Zhou Y., Interface structure and mechanical properties of Al₂O₃-SiC_w ceramic matrix composite, Materials Science and Engineering 2000, 305-309.

Recenzent
Jan Leżański