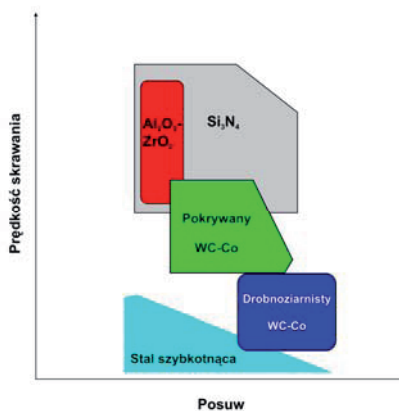


Magdalena Szutkowska, Barbara Smuk

Kompozyty ceramiczne na osnowie tlenku glinu

Najbardziej znaną i najstarszą grupę ceramicznych materiałów narzędziowych stanowią ceramika tlenkowa, tzw. biała ceramika bazująca na chemicznie i termicznie stabilnym tlenku glinu. Spieki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ charakteryzują się kombinacją szeregu użytecznych właściwości fizycznych, lecz ich szersze zastosowanie w przemyśle narzędziowym jest ograniczone z powodu ich kruchości. Zaletą zaawansowanych konstrukcyjnych materiałów ceramicznych jest to, że zachowują one dobre właściwości wytrzymałościowe do wysokich temperatur przy dużych prędkościach skrawania (rys. 1).



Rys. 1. Porównanie wybranych materiałów narzędziowych z punktu widzenia dopuszczalnego posuwu i prędkości skrawania [1]

Wybór materiału przeznaczonego na ostrza narzędzi skrawających, szczególnie w przypadku dokładnej i wysokowydajnej obróbki, jest kompromisem pomiędzy materiałem o wysokiej odporności na zużycie ścierne, jego odpornością na kruche pękanie i pasywnością chemiczną pomiędzy materiałem obrabianym i materiałem narzędzia. W celu zwiększenia odporności na pękanie spieków z tlenku glinu, wykorzystuje się technikę dyspersji cząstek drugiej fazy o znacznej różnicy współczynnika rozszerzalności cieplnej w stosunku do materiału osnowy. Wprowadzając przez odpowiednie zabiegi technologiczne tlenek cyrkonu ZrO₂ w ilości 3–15% (obj.) do

Al_2O_3 , otrzymujemy kompozyt ziarnisty typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Zjawisko wzmocnienia transformacyjnego, oparte na przemianie polimorficznej o charakterze martenzytycznym odmiany tetragonalnej tlenku cyrkonu $\text{ZrO}_2^{(t)}$ w odmianę jednoskośną $\text{ZrO}_2^{(m)}$, podczas studzenia od temperatury spiekania do temperatury otoczenia powoduje wzrost wytrzymałości i/lub odporności na pękanie tych tworzyw. Maschio [2] przypisuje metastabilnej tetragonalnej fazie ZrO_2 również rolę czynnika wpływającego na wzrost zarówno wytrzymałości, jak i odporności na pękanie. Wynika to ze zmiany objętości i kształtu towarzyszącemu przemianie polimorficznej, wywołanej przez pole naprężeń rozciągających na końcu pęknięcia. Natomiast obecność odmiany jednoskośnej z kontrolowanymi mikrospeknięciami decyduje o zwiększeniu odporności na pękanie. Przebieg tej przemiany zależy głównie od wielkości cząstek ZrO_2 . Krytyczna wielkość ulegających przemianie tetragonalnej ziaren $D_c^{(t)}$, jak również krytyczna wielkość ziaren powodujących mikropęknięcia $D_c^{(m)}$ zależą od czynników związanych z doбором materiału i stosowanym procesem technologicznym. Efekt podwyższania wielkości krytycznej cząstki ZrO_2 i obniżenia temperatury przemiany polimorficznej można uzyskać przez wprowadzenie do ZrO_2 stabilizatora w postaci np. MgO , Y_2O_3 , CaO , CeO_2 . Badania [3,4] potwierdziły istnienie granicznego udziału stabilizatora, powyżej którego tetragonalna czy regularna odmiana ZrO_2 staje się niezdolna do przemiany, a zatem nieprzydatna do wzmocnienia ceramicznych tworzyw tlenkowych. Dlatego też przez dokładne i umiejętne dozowanie dodatku ZrO_2 o określonej wielkości cząstek oraz/lub przez jego częściową stabilizację dodatkami Y_2O_3 można otrzymać ceramikę tlenkową wzmocnioną, o zwiększonej w porównaniu z ceramiką tlenkową Al_2O_3 wytrzymałości na zginanie (o ok. 40%) i/lub odporności na pękanie, przy równoczesnym zachowaniu odporności na zużycie ściernie [5].

Badania własne

Technologię kompozytów typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ oparto na bazie tlenku glinu zawierającego 90% odmiany alfa, czystości 99,8% i średniej wielkości krystalitów submikronowych ok. 0,5 μm oraz o rozmiarach nanometrycznych. Badania przeprowadzono w dwóch grupach tworzyw, które w stanie wyjściowym oprócz tlenku glinu zawierały 4,2÷35% (mas.) dodatku ZrO_2 , różniącego się składem fazowym oraz tworzyw z dodatkiem TiC o wielkości krystalitów poniżej 130 nm. W pierwszej grupie zastosowano proszek ZrO_2 częściowo stabilizowany 5,3% (mas.) Y_2O_3 - (ZY5) zawierający dwutlenek cyrkonu w odmianie jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej (tworzywo 1, 2, 3) oraz mieszaninę drobnoziarnistych proszków jednoskośnego $\text{ZrO}_2^{(m)}$ z 5,3% (mas.) Y_2O_3 (tworzywo 4, 5). W drugiej grupie bazowano na tworzywach o składzie Al_2O_3 (85% masy)- $\text{ZrO}_{2(\text{Y}203)}$ (10% masy)- TiC (5,0% masy). Tlenek glinu oraz tlenek cyrkonu częściowo stabilizowany Y_2O_3 stanowił mieszaninę proszków submikronowych i nanometrycznych. Oznaczenie oraz skład wyjściowy wybranych sześciu wariantów materiałów przeznaczonych do badań przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Oznaczenie oraz skład wybranych materiałów

Oznaczenie tworzywa	Skład tworzywa w % (mas.)				
	Al ₂ O ₃	ZY5	ZrO ₂ ^(t)	ZrO ₂ ^(t) + 5,3% (mas.)Y ₂ O ₃	TiC
1	80,0	20,0	-	-	
2	70,0	30,0	-	-	
3	80,0	-	20,0	-	
4	80,0	-	-	20,0	
5	70,0	-	-	30,0	
6	85,0 (45nm+45μm)	10,0 (5,0 nm +5,0 μm)		-	5,0 (<130 nm)

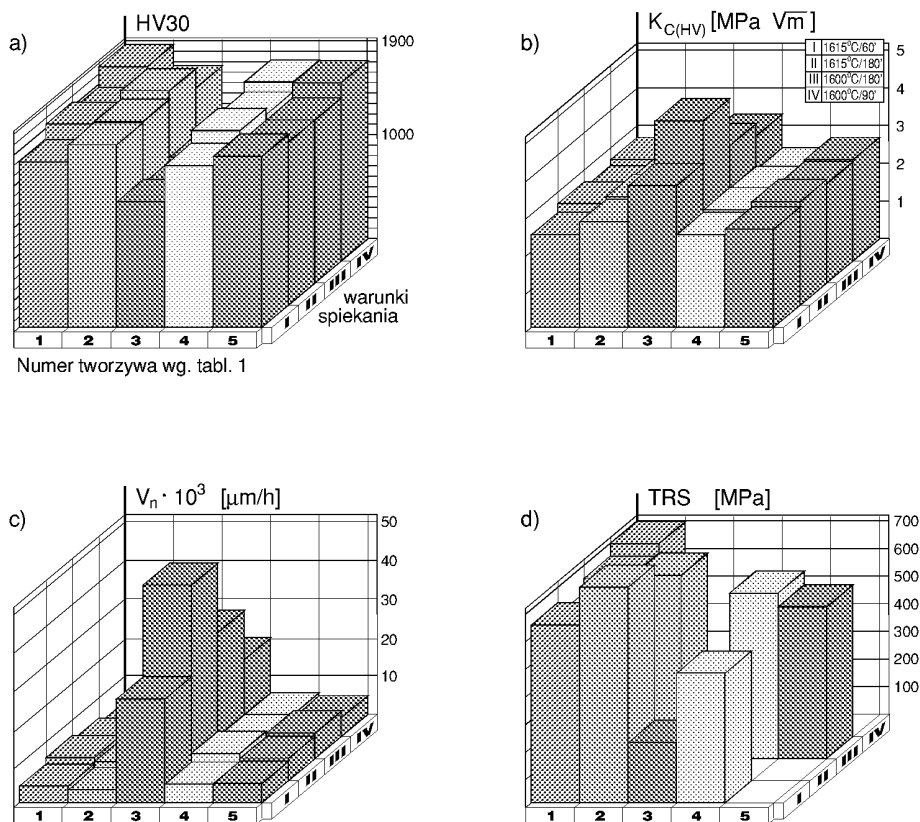
Zestawy tworzyw po ujednorodnieniu, uplastycznieniu i suszeniu granulowano. Próbkę do badań wykonano w postaci wałeczków o średnicy 8 mm (gęstość, twardość, odporność na pękanie powierzchniowe $K_{C(HV)}$), beleczek $5 \times 5 \times 12 \pm 0,1 \text{ mm}^3$ (doraźna wytrzymałość na zginanie TRS) oraz płytek kwadratowych $16,5 \times 16,5 \times 6,5 \text{ mm}^3$ do prób skrawania. Dogęszone izostatycznie próbki pod ciśnieniem ok. 250 MPa suszono, a następnie spiekano w piecu elektrycznym wysokotemperaturowym ze stałą szybkością grzania i chłodzenia pieca do maksymalnej temperatury 1600 i 1615°C, stosując czas wytrzymania 60, 90 i 180 min. Próbkę z dodatkiem TiC spiekano w piecu próżniowym typu MOV 3 Balzers przy temperaturze ok. 1700°C przez 60 min. Dla badanych materiałów wykonano pomiary: twardości Vickersa $HV30$, doraźnej wytrzymałości na zginanie TRS , odporności na pękanie powierzchniowe $K_{C(HV)}$, odporności na zużycie ściernie wyznaczonej z szybkości ubytku masy. Obserwację struktury próbek trawionych w próżni przeprowadzono na mikroskopie skaningowym. Badania rentgenowskie umożliwiły identyfikację odmian krystalograficznych ZrO₂ występujących w proszkach wyjściowych oraz ilościową ocenę udziału odmiany jednoskośnej (t) i tetragonalnej (t) w wybranych spiekach. Właściwości użytkowe badanych materiałów sprawdzono podczas prób eksploatacyjnych. Z badanych spieków wykonano płytki SNGN 12 08 12 i przeprowadzono testowe próby skrawania stali 38HMJ przy następujących parametrach: prędkość skrawania- $v_c=150\text{m}/\text{min}$, posuw- $f=0,15 \text{ mm}/\text{obrót}$, głębokość skrawania- $a_p=0,50 \text{ mm}$.

Wyniki badań

Wyniki uzyskane z badań właściwości mechanicznych kompozytu ceramicznego typu Al₂O₃-ZrO₂ dla różnych cykli spiekania przedstawiono na rys. 2.

Kompozyty ceramiczne na bazie Al₂O₃ z dodatkiem 20 i 30% (mas.) ZrO₂ (ZY5) spiekane przy parametrach 1615°C przez 60 min. wykazały najlepsze właściwości mechaniczne i skrawne spośród badanych składów tworzyw.

Właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytów z dodatkiem węgla tytanu Al₂O₃-ZrO₂-TiC przedstawiono w tabeli 2.



Rys. 2. Właściwości mechaniczne kompozytów ceramicznych typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$: a) twardość HV30, b) odporność na pękanie powierzchniowe $K_{C(HV)}$, c) odporność na ścieranie V_n , d) doraźna wytrzymałość na zginanie TRS.

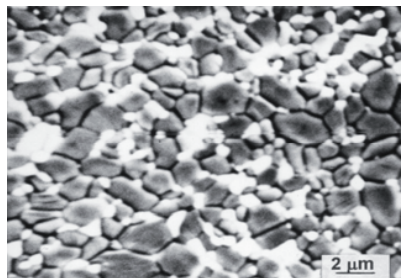
Tab. 2. Właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$

Oznaczenie spieku	Gęstość pozorna ρ_p [g/cm^3]	Porowatość P_o [%]	Gęstość teoretyczna ρ_t [g/cm^3]	Moduł Younga E [GPa]	$v_n \cdot 10^3$ [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Twardość HV1	Odporność na pękanie
6	4,062	0,0	96,4	358	4,85	1832	4,37

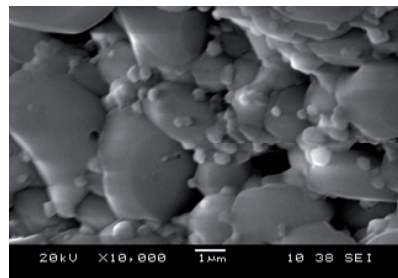
Kompozyt typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ z dodatkiem nanoproszków charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, a jego odporność na pękanie jest najwyższa spośród badanych tworzyw spiekanych (4,37 MPa $\text{m}^{1/2}$).

Mikrostrukturę kompozytów z dodatkiem ZrO_2 częściowo stabilizowanym (ZY5)- (próbka 2) oraz kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ (próbka 6) przedstawiono na rys. 3.

a)



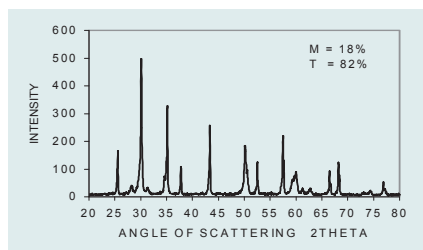
b)



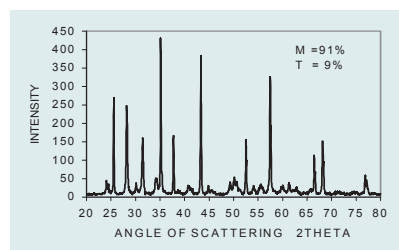
Rys. 3. Mikrostruktura kompozytów: a) typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ z udziałem 30% (mas.) ZY5; b) typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$

Analizę składu fazowego kompozytu z dodatkiem ZrO_2 : stabilizowanego (ZY5) – próbka 2 i kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ (próbka 6) przedstawiono na rys. 4.

a)



b)



Rys. 4. Dyfraktogram kompozytu typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ z dodatkiem: a) stabilizowanego ZrO_2 (ZY5), b) niestabilizowanego jednoskośnego ZrO_2 ⁽¹⁾.

Podwyższenie odporności na zużycie ścierne i doraźnej wytrzymałości na zginanie jest związane z obecnością metastabilnej tetragonalnej odmiany ZrO_2 ^(t) w ilości ponad 80%. Udział (ok. 90%) niestabilizowanej jednoskośnej odmiany ZrO_2 ⁽¹⁾ powoduje znaczne obniżenie odporności na zużycie ścierne spieku (3), a tym samym staje się on materiałem nieprzydatnym na narzędzia skrawające.

Próba toczenia stali 38HJ o twardości 229 HB w czasie $T=30$ min. wykazała trzykrotnie mniejsze zużycie kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ z dodatkiem nanoproszków w porównaniu do płytek skrawających wykonanych z kompozytu o tym samym składzie z udziałem proszku o wielkości ziaren od 0,5 do 1,5 μm .

Wnioski

1. Nowy gatunek kompozytu narzędziowego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC}$ z dodatkiem nanoproszków charakteryzuje się najwyższymi właściwościami wytrzymałościowymi i użytkowymi spośród badanych tworzyw spiekanych.
2. Zastosowanie tych materiałów w próbach skrawania przyczyni się do powiększenia obszaru zastosowania ceramiki zarówno do obróbki średniodkładnej, jak i zgrubnej żeliwa oraz stali węglowej.

Bibliografia

- [1] Riedel R., *Handbook of Ceramic Hard Materials*, vol. 1, 2, Wiley-Vch, 2000
- [2] Maschio S., *Mechanical Properties and Microstructure of CeO₂ Stabilized ZrO₂/Al₂O₃ Composites*, Interceram 1995, no 44, p. 2
- [3] Tomaszewski H., Kulczycki A., *Wpływ stopnia stabilizacji ZrO₂ tlenkiem itrowym na właściwości termomechaniczne ceramiki z układu Al₂O₃ – ZrO₂*, Inżynieria Materiałowa 1990, s. 6
- [4] Lin C.L., [et al.], *The Effects of TiO₂ Additions on the Microstructure and Transformation of ZrO₂ with 3 and 6 Mole % Y₂O₃*, Mater. Sci. Eng., A 129 1990
- [5] Wysiecki M., *Nowoczesne materiały narzędziowe*, WNT, Warszawa 1997

Ceramic composites with alumina matrix

Abstract

A series of zirconia toughened alumina ceramics (ZTA) of Al₂O₃-ZrO₂ having different forms and amounts of ZrO₂ (unstabilized monoclinic ZrO₂^(m), partially stabilized ZrO₂ with Y₂O₃) and composites type Al₂O₃-ZrO₂-TiC were tested. Al₂O₃-ZrO₂ composites with zirconia stabilized (ZY5) and Al₂O₃-ZrO₂-TiC composites with addition of nanopowders are characterized by the best mechanical properties. These composites give the greater wear resistance, transverse rupture strength (even about 80%), durability of cutting edge and the better toughness at the same hardness, in comparison with pure Al₂O₃ ceramics.

Key words: alumina, ceramic composites, nanopowder