www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 2, (2013), 204-208

Wpływ spiekania izostatycznego na wybrane właściwości mikrostrukturalne i mechaniczne ceramiki Al_2O_3 i SiC

A. Ozięblo[1]*, P. Chabera[2], K. Perkowski[1], M. Osuchowski[1], I. Witosławska[1], A. Boczkowska[2], A. Witek[1]

[1] Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa,
[2] Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
*e-mail: a.ozieblo@icimb.pl

Streszczenie

Praca zawiera wybrane wyniki badań materiałowych powstałych w trakcie realizacji projektu rozwojowego, którego celem było zbadanie zdolności ochronnych przed ostrzałem panelu ochronnego składającego się z kompozytu ceramiczno-polimerowego oraz litej ceramiki. W celu poprawy właściwości mechanicznych elementy ceramiczne, lite wykonano techniką spiekania w warunkach prasowania izostatycznego (HIP), przygotowując je do wytworzenia kompozytów ceramiczno-polimerowych metodą infiltracji porowatej ceramiki elastomerem. W celu oceny przydatności elementów ceramicznych do procesu infiltracji wykonano badania kąta zwilżania powierzchni ceramicznych spieków. Ponadto autorzy dokonali próby oceny wpływu procesu spiekania na właściwości wytrzymałościowe oraz mikrostrukturę próbek tlenku glinu oraz węglika krzemu. Praca zawiera wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie, próby zginania trójpunktowego, pomiarów gęstości pozornej. W przypadku węglika dokonano ilościowej analizy fazowej (XRD) oraz określono wielkość krystalitów poszczególnych faz. Badania wykazały, że proces prasowania izostatycznego na gorąco prowadzony na próbkach spieczonych uprzednio swobodnie powoduje wzrost gęstości materiału. Przekłada się to na wzrost wytrzymałości tych materiałów w porównaniu z próbkami spiekanymi swobodnie. Spiekanie z udziałem ciśnienia nie powoduje wtórnego rozrostu krystalitów. W przypadku próbek z tlenku glinu, proces prasowania izostatycznego na gorąco poprawia zwilżalność oraz zapewnia wyższą wartość energii powierzchniowej. Tego efektu nie obserwujemy w przypadku próbek z węglika krzemu.

Słowa kluczowe: HIP, SiC, Al_2O_3, kompozyt ceramika-polimer

INFLUENCE OF HOT ISOSTATIC PRESSING ON SELECTED MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINA AND SILICON CARBIDE

In this paper selected results of materials investigations obtained during the realization of a R&D project are described. The aim of the project was to examine protective properties of ballistic armour which consisted of ceramic-polymer composite and bulk ceramics. The hot isostatic pressing technique (HIP) was used to improve mechanical properties of bulk ceramics assigned to produce ceramic-polymer composites by infiltration of porous cellular ceramics with elastomer. The studies of wetting angle were carried out to determine suitability of cellular ceramics for infiltration by polymer. Moreover, the influence of hipping on mechanical properties and microstructure of alumina and silicon carbide was examined. In this paper, the results of tree point bending test, compression test and apparent density measurements are presented. In case of silicon carbide a quantitative phase analysis (XRD) was carried out. Average values of the crystallite size were also determined for each detected phase. The investigations showed that hot isostatic pressing increased materials density. It led As a consequence of this, an improvement in mechanical properties of hipped materials when compared to the pressureless sintered samples has been detected. The sintering under the isostatic pressure did not cause the growth of crystallites. There was observed that applying of the HIP process resulted in improving the wetting and increased the surface energy in case of alumina samples. Such an effect was not observed in case of silicon carbide sample.

Keywords: HIP, SiC, Al_2O_3, Ceramics-polymer composite

1. Wprowadzenie

Postęp techniczny znajdujący odzwierciedlenie również w budowie maszyn i urządzeń stawia coraz wyższe wymagania materiałom konstrukcyjnym. Wydaje się, że obecnie ceramika przeżywa okres renesansu, a zwłaszcza w aspekcie jej zastosowań konstrukcyjnych. Rynek oczekuje coraz trwalszych rozwiązań, mniej awaryjnych, pracujących w ekstremalnie niekorzystnych warunkach (wysoka temperatura, środowisko agresywne chemicznie). Coraz więcej klasycznych materiałów konstrukcyjnych typu metale i polimery zastępowanych jest ceramiką [1]. Żeby nie być gołosłownym wymienić należy chociażby: dysze palników gazowych, rury w wymiennikach ciepła, ostrza narzędzi skrawających, uszczelnienia, łożyska i elementy cierne. W każdym przypadku oczekiwanie niezawodności elementu ceramicznego jest oczywiste, jednak niezawodność nabiera innego wymiaru, jeśli zależy od niej życie ludzkie. Tak jest w przypadku stosowania ceramiki przy budowie paneli chroniących przed ostrzałem obiekty mobilne (transportery, śmigłowce, czołgi) czy elementów ochrony osobistej (wkłady kamizelek kuloodpornych) [2]. Jednym ze sposobów poprawy właściwości

mechanicznych ceramiki przy jednoczesnym zwiększeniu powtarzalności parametrów, a w konsekwencji zwiększeniu jest spiekanie z udziałem ciśnienia izostatycznego gazów obojętnych (ang. *hot isostatic pressing* - HIP) [3].

Prezentowane w niniejszej pracy wyniki badań powstały w trakcie opracowywania panelu chroniącego przed ostrzałem o hybrydowej budowie ceramiczno-polimerowej. Do publikacji wybrano te rezultaty prac, które w najlepszy sposób przybliżą czytelnikowi aspekty związane z techniką prasowania izostatycznego na gorąco.

2. Materiał do badań

Badania prowadzono na próbkach w kształcie walców oraz belek przygotowanych do badań właściwości mechanicznych. Do produkcji próbek korundowych wykorzystano komercyjnie dostępny granulat prasowalniczy o nazwie handlowej „Granulox NM9922" firmy Nabaltec. Materiał charakteryzował się następującymi właściwościami zgodnie z danymi producenta:

– zawartość Al_2O_3 – 99,7%,
– zawartość Na_2O – 0,1%,
– średnia wielkość ziarna - 0,7 μm,
– wielkość kryształów pierwotnych – 0,5 μm,
– rozwinięcie powierzchni BET – 7-9 m^2/g,
– średnia wielkość granul – 150-200 μm,
– skurczliwość spiekania – (17-18)%

Do wytworzenia próbek z węglika krzemu użyto komercyjnie dostępnego granulatu firmy Saint-Gobain o nazwie handlowej SIKA Densitec 13. Materiał charakteryzował się następującymi właściwościami zgodnie z danymi producenta:

– zawartość SiC – > 98%,
– zawartość wolnego SiO_2 – 0,7%,
– zawartość wolnego C – 0,15 %,
– średnia wielkość ziarna - 0,6 μm,
– rozwinięcie powierzchni BET - 13 m^2/g,
– średnia wielkość granul - 100-300 μm.

Do badań przygotowano próbki w kształcie walców o wymiarach 10 mm × 10 mm oraz belek o wymiarach 5 mm × 10 mm × 100 mm.

Próbki z Al_2O_3 prasowano jednoosiowo przy ciśnieniu około 100 MPa, usuwano lepiszcze w temperaturze 1100 °C, a następnie spiekano swobodnie w temperaturze 1600 °C. Proces prasowania izostatycznego na gorąco (HIP), określany w skrócie jako spiekanie izostatyczne, prowadzono na części próbek spieczonych swobodnie. Temperatura spiekania izostatycznego wynosiła 1600 °C, czas – 1 h, a ciśnienie izostatyczne argonu wynosiło 200 MPa.

Próbki SiC prasowano jednoosiowo przy ciśnieniu około 100 MPa, a następnie spiekano swobodnie w atmosferze ochronnej argonu w temperaturze 2150 °C przez 1 h. Proces spiekania izostatycznego (HIP) prowadzono na części próbek spieczonych swobodnie w sposób opisany powyżej. Temperatura spiekania izostatycznego wynosiła 2000 °C, a ciśnienie izostatyczne argonu wynosiło 300 MPa.

3. Metodyka badań

Pomiaru gęstości próbek spieczonych dokonano metodą ważenia hydrostatycznego (metoda Archimedesa) zgodnie z normą PN-EN 623-2:2001. Gęstość wyznaczono zarówno w przypadku próbek spiekanych swobodnie, jak i po procesie prasowania izostatycznego na gorąco.

Statyczną próbę ściskania wykonano zgodnie z normą PN-EN 658-2 na maszynie wytrzymałościowej Zwick 250. Statyczną próbę zginania trójpunktowego wykonano na tej samej maszynie według normy PN-EN 843-1.

Ilościową analizę fazową oraz pomiar wielkości krystalitów wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru D8 Discover firmy Bruker AXS.

Rejestrację danych przeprowadzono w zakresie kątowym 30° - 110° 2Θ CuKα, stosując krok 0,02° i czas zliczeń wynoszący 0,5 sekundy na krok. Zarejestrowane dyfraktogramy analizowano jakościowo poprzez porównanie zmierzonych refleksów z zawartymi w bazie danych PDF2 dostarczonej przez ICDD. Analiza ilościowa została przeprowadzona w oparciu o metodę Rietvelda z użyciem oprogramowania TOPAS, po wcześniejszym określeniu stałych parametrów wiązki promieniowania rentgenowskiego na wzorcu NIST LaB_6 nr 660a.

Do oceny wpływu rodzaju podłoża ceramicznego na zwilżalność posłużono się dwoma parametrami: kątem zwilżania i całkowitą energią powierzchniową. Obie wielkości wyznaczono przy pomocy przenośnego goniometru PG-X. Do badań zwilżalności podłoży ceramicznych zastosowano wodę destylowaną.

4. Wyniki badań

Wyniki pomiarów gęstości zebrano w Tabeli 1. Pomiar gęstości próbek Al_2O_3 spiekanych swobodnie wskazuje na uzyskanie 98% gęstości teoretycznej (zakładając, że gęstość teoretyczna wynosi 3,95 g/cm^3). Poddanie powtórnemu procesowi spiekania izostatycznego próbek spiekanych swobodnie przyniosło wzrost gęstości o 1,5%, zbliżając ją do poziomu gęstości teoretycznej. W przypadku próbek z węglika krzemu spiekanie swobodne doprowadziło do uzyskania 95% gęstości teoretycznej (zakładając, że gęstość teoretyczna wynosi 3,21 g/cm^3). Poddanie próbek procesowi spiekania izostatycznego spowodowało wzrost gęstości względnej do wartości 97,5%.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie oraz wytrzymałości na zginanie zebrano odpowiednio w Tabelach 2 i 3.

Statyczna próba ściskania próbek Al_2O_3 przyniosła wartość średnią wytrzymałości na ściskanie próbek spiekanych swobodnie równą 1848 MPa. Wzrost gęstości materiału

Tabela 1. Wartości gęstości pozornej tworzyw Al_2O_3 i SiC spiekanych swobodnie i izostatycznie.
Table 1. Apparent density of Al_2O_3 and SiC bodies sintered naturally and hipped.

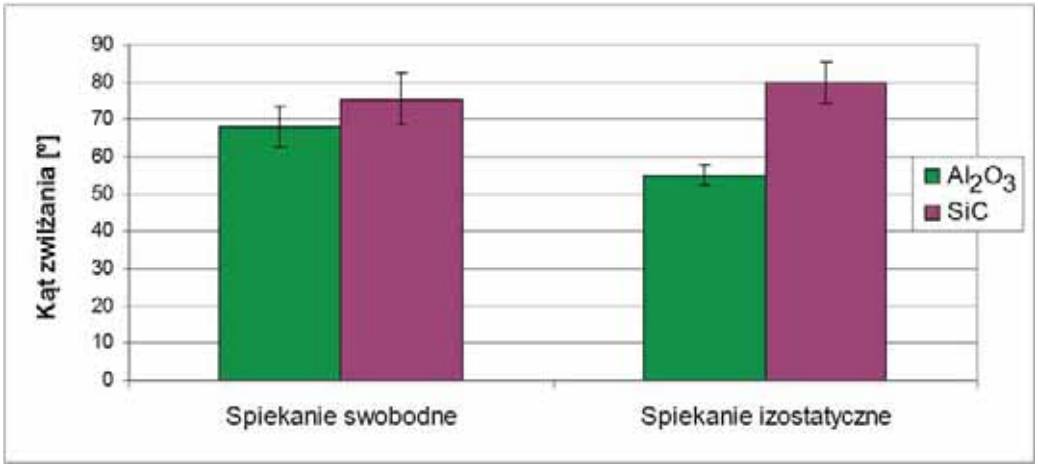
Gęstość pozorna [g/cm^3]	Al_2O_3		SiC	
	Spiekanie swobodne	Spiekanie izostatyczne	Spiekanie swobodne	Spiekanie izostatyczne
Wartość średnia	3,88	3,94	3,04	3,13
Odchylenie standardowe	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela 2. Wyniki pomiaru wytrzymałości na ściskanie przed i po procesie prasowania izostatycznego na gorąco tworzyw Al_2O_3 i SiC.
Table 2. Compressive strength of Al_2O_3 and SiC bodies before and after hipping.

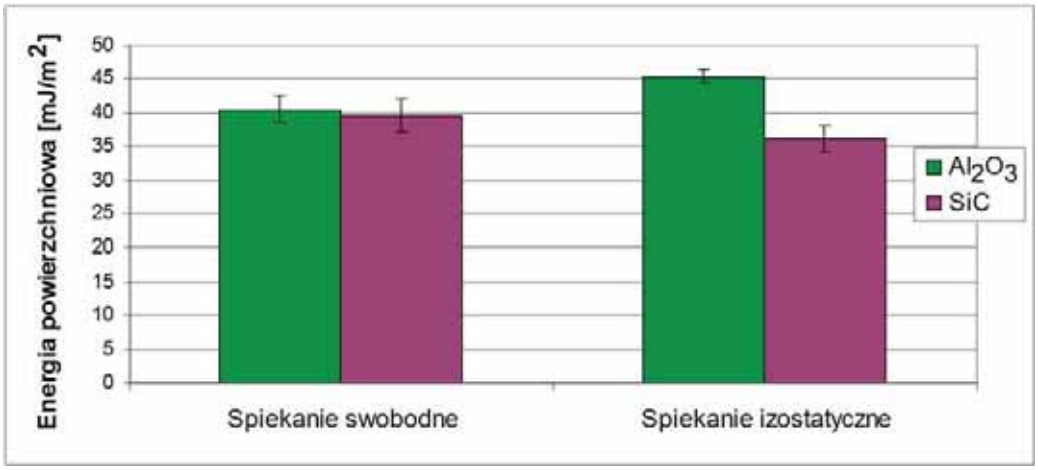
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Al_2O_3		SiC	
	Spiekanie swobodne	Spiekanie izostatyczne	Spiekanie swobodne	Spiekanie izostatyczne
Wartość średnia	1848	1991	1296	2525
Odchylenie standardowe	114	99	164	267

Tabela 3. Wyniki pomiaru wytrzymałości na zginanie przed i po procesie prasowania izostatycznego na gorąco tworzyw Al_2O_3 i SiC.
Table 3. Flexural strength of Al_2O_3 and SiC bodies before and after hipping.

Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Al_2O_3		SiC	
	Spiekanie swobodne	Spiekanie izostatyczne	Spiekanie swobodne	Spiekanie izostatyczne
Wartość średnia	238	249	293	352
Odchylenie standardowe	3	7	32	45



Rys. 1. Wykres przedstawiający wpływ metody spiekania na kąt zwilżania litych tworzyw Al_2O_3 i SiC.
Fig. 1. Wetting angle of Al_2O_3 and SiC bodies as a function of sintering method.



Rys. 2. Wykres przedstawiający wpływ metody spiekania na energię powierzchniową litych tworzyw Al_2O_3 i SiC.
Fig. 2. Surface energy of Al_2O_3 and SiC bodies as a function of sintering method.

w wyniku procesu spiekania izostatycznego skutkował 7-procentowym wzrostem wytrzymałości na ściskanie do poziomu bliskiego 2000 MPa. Wyniki otrzymane w próbie ściskania dla próbek spiekanych swobodnie mieszczą się zakresie podawanym przez literaturę [4] dla próbek wysokoglinowych o gęstości nie przekraczającej 3,82 g/cm^3. Zważywszy na fakt, że próbki te wykazują gęstość 3,88 g/cm^3 należałoby oczekiwać wyższych wartości wytrzymałości na ściskanie. W przypadku próbek prasowanych izostatycznie, gdzie uzyskano gęstość 3,94 g/cm^3, spodziewana wytrzymałość na ściskanie powinna zawierać się w przedziale 2000-4000 MPa [4], natomiast w naszym przypadku uzyskano blisko 2000 MPa.

W przypadku badania próbek z węglika krzemu wytrzymałość na ściskanie próbek spiekanych swobodnie

Tabela 4. Wyniki analizy fazowej ilościowej i jakościowej wraz z wielkością krystalitów SiC wyjściowego, spiekanego swobodnie i prasowanego izostatycznie na gorąco.
Table 4. Qualitative and quantitative phase composition, and crystallite sizes of starting, naturally sintered and hipped SiC bodies.

Nazwa próbki	Faza krystaliczna*	Udział procentowy	Wielkość krystalitów [nm]
Materiał wyjściowy	6H I	34,35 ± 0,49	21,25 ± 0,61
	6H II	33,89 ± 0,44	231 ± 20
	4H	23,39 ± 0,32	61,1 ± 0,22
	15R	8,37 ± 0,30	45 ± 0,30
Spiekanie swobodne	6H	49,07 ± 0,20	600 ± 28
	4H	46,22 ± 0,21	585 ± 29
	R15	4,71 ± 0,13	213 ± 22
Spiekanie izostatyczne	6H	47,71 ± 0,29	463 ± 18
	4H	47,47 ± 0,29	575 ± 26
	R15	4,82 ± 0,22	257 ± 47

**6H – SiC odmiana heksagonalna, 4H – SiC odmiana heksagonalna, R15 – SiC odmiana trygonalna*

wyniosła 1296 MPa. Jest to wartość zdecydowanie niższa od spodziewanej dla tego materiału. Dane literaturowe [4] podają wytrzymałość na poziomie 2000 MPa. Co bardziej zadziwiające wartość ta jest niższa nawet od wyniku dla tlenku glinu. Proces prasowania izostatycznego na gorąco węglika krzemu powoduje dwukrotny wzrost

Analizując wyniki wytrzymałości na ściskanie nie sposób nie zauważyć, że proces prasowania izostatycznego na gorąco poprawia wytrzymaość w przypadku obydwu badanych materiałów. W przypadku tlenku glinu obserwujemy nieznaczny, bo około 4,5-procentowy wzrost wytrzymałości na zginanie. W przypadku węglika krzemu zrost ten jest znaczny i wynosi 20%. Nadmienić należy, że wyniki otrzymane w przypadku węglika krzemu są wyraźnie wyższe niż w przypadku tlenku glinu, co potwierdza ogólną opinię na ten temat. Nie mniej jednak otrzymane wartości wytrzymałości na zginanie są zdecydowanie niższe niż wyniki pojawiające się w doniesieniach literaturowych. W przypadku tlenku glinu najwyższe wartości otrzymujemy w przypadku próbek spiekanych izostatycznie i jest to średnio 249 MPa, podczas gdy autorzy pracy [5] dla najczystszych tlenków glinu uzyskali wartość 594 MPa przy gęstości 3,91 g/cm^3.

W przypadku węglika krzemu wyniki wytrzymalości na zginanie są zadowalające, zarówno w przypadku próbek spiekanych swobodnie, jak i spiekanych izostatycznie. Te ostanie wykazują wytrzymałośc na poziomie 350 MPa, co jest zgodne z aktualnym stanem techniki wzmiankowanym w opracowaniu [4].

Dokonując analizy wyników z próby ściskania oraz zginania trójpunktowego zauważamy analogiczne tendencje. Ustalona w próbie zginania trójpunktowego tendencja przekłada się na wyniki otrzymane w próbie ściskania (lepsze wyniki dla próbek hipowanych). Na uwagę zasługuje wyjątkowo niski wynik otrzymany w probie ściskania próbki z SiC spiekanej swobodnie, mimo iż wynik zginania dla tej serii próbek jest bardzo dobry. Jest on zdecydowanie wyższy (min. 500 MPa) niż uzyskany w przypadku próbek wykonanych z Al_2O_3.

Wyniki pomiarów kąta zwilżania i energii powierzchniowej przedstawiono w formie graficznej na Rys. 1 i 2.

Zwilżalność opisywana jest najczęściej ze pomocą kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej. Im wartość kąta zwilżania jest mniejsza tym lepszą zwilżalnością charakteryzuje się materiał. Wraz ze wzrostem kąta zwilżania maleje wartość energii powierzchniowej, czyli pracy potrzebnej do utworzenia nowej jednostki powierzchni rozdziału między dwoma fazami będącymi w równowadze.

Zaobserwowano, że w przypadku ceramiki korundowej zastosowanie metody HIP zmniejsza rozwinięcie powierzchni, co sprzyja poprawie zwilżalności. Kąt zwilżania ulega spadkowi, a energia powierzchniowa rośnie. Z kolei sposób wykonania próbek z węgliku krzemu nie wywiera znacznego wpływu na ich zwilżalność.

Wyniki analiz dyfrakcyjnych zamieszczono w Tabeli 4. Analiza fazowa próbek węglika krzemu prowadzona na każdym etapie procesu spiekania wykazała obecność węglika krzemu w trzech odmianach krystalicznych: 6H, 4H i 15R. W przypadku materiału wyjściowego (granulat) odmiana heksagonalna 6H stanowiła około 70%, odmiana 4H (również heksagonalna) - około 23%, pozostałą część (8%) stanowiła odmiana trygonalna 15R. Po procesie spiekania swobodnego zdecydowanie maleje udział fazy 6H na korzyść fazy 4H (odpowiednio 49% i 46%). Udział fazy R15 zmalał z 8% do około 5%. Poddanie próbek spieczonych swobodnie procesowi spiekania izostatycznego (HIP) nie wpływa w istotny sposób na zmianę udziału procentowego poszczególnych faz.

Analiza wielkości krystalitów surowca użytego do wykonania próbek badawczych wykazała, że odmiana heksagonalna grupy 6H wystepuje w dwóch odmianach (6HI i 6HII) różniących się o rząd wielkości rozmiarem krystalitów. Pierwsza z odmian posiada średnią wielkość krystalitów wynoszącą 21 nm, podczas gdy druga z odmian składa się z krystalitów o średniej wielkości równaj 231 nm. Nadmienić należy, że obie fazy stanowią po około 33% składu fazowego surowca.

W wyniku procesu spiekania (2150 °C) dochodzi do znacznego wzrostu wielkości krystalitów. Krształy fazy 6H osiągają rozmiar 600 nm, fazy 4H rozmiar 585 nm, a fazy R15 - 213 nm. Ponowny proces spiekania (2000 °C) prowadzony w warunkach ciśnienia izostatycznego argonu (300 MPa) nie powoduje dodatkowego rozrosu krystalitów. W przypadku fazy 6H obserwuje się nawet niewielki spadek wielkości krystalitów.

5. Podsumowanie

Poddanie powtórnemu procesowi spiekania w warunkach prasowania izostatycznego na gorąco izostatycznego próbek spiekanych swobodnie przyniosło wzrost gęstości w przypadku próbek korundowych o 1,5%, a w przypadku próbek z węglika krzemu o 2,9%, co daje odpowiednio 98,5% i 97,5% gęstości teoretycznej tych materiałów. W przypadku obydwu badanych materiałów proces prasowania izostatycznego na gorąco zwiększył ich wytrzymałość na ściskanie. W przypadku Al_2O_3 jest to 143 MPa, co stanowi około 8%, natomiast w przypadku próbek SiC obserwujemy 94-procentowy wzrost wytrzymałości na ściskanie odpowiadający wartości 1229 MPa.

Wpływ procesu prasowania izostatycznego na gorąco na poprawę własności wytrzymałościowych jest również widoczny w przypadku węglika krzemu i badaniu wytrzymałości na zginanie. Obserwujemy tu wzrost wytrzymałości o 20%. Natomiast w przypadku próbki korundowej jest to wzrost nieznaczny (11 MPa).

Na uwagę zasługuje fakt, że pomimo wyraźnie wyższej odporności na zginanie (w porównaniu z korundem) węglik krzemu spiekany swobodnie wykazuje niższą wytrzymałość na ściskanie niż korund. W przypadku materiałów twardych, takich jak SiC czy Al_2O_3, wątpliwości budzi zasadność stosowania próby ściskania, gdzie po pierwsze mamy do czynienia ze złożonym stanem naprężeń, a po drugie z sytuacją kiedy stalowe stemple mają zdecydowanie niższą twardość niż ceramika.

Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że opracowany proces spiekania izostatycznego dla próbek SiC nie powoduje rozrostu ziaren oraz zmian w udziale procentowym poszczególnych faz.

Badania kąta zwilżania w przypadku tlenku glinu wykazały, że zastosowanie spiekania izostatycznego zapewnia niższą wartość kąta zwilżania oraz wyższą wartość energii powierzchniowej. Jest to dowód poprawy zwilżalności w porównaniu do próbek Al_2O_3 spiekanych swobodnie. Zwilżalność węglika krzemu nie ulega zmianie dla różnych parametrów spiekania.

Podziękowania

Podziękowania dla kolegi Gustawa Konopki za wykonanie rentgenowskiej analizy fazowej próbek SiC.

Praca została wykonana w ramach projektu rozwojowego Nr N R15 0021 06/2009 pt. ”Gradientowe kompozyty ceramiczne z perkolacją faz o szczególnych właściwościach do zastosowań jako pasywne bariery ochronne”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

[1] Klocke, F.: Modern approaches for the production of ceramic components, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, (1997), 457–465.
[2] Huang, F.L., Zhang, L.S.: Investigation on Ballistic Performance of Armor Ceramics against Long-Rod Penetration, *Metall. Mater. Trans.* A, 38a, (2007), 2891.
[3] Atkinson, H.V., Davies, S.: Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview, *Metall. Mater. Trans. A*, 31, 12, (2000), 2981-3000.
[4] Linsmeier, K.D.: *Technical Ceramics*, S-V Onpact GmbH, Munich 2011.
[5] Latella, B.A., O'Connor, B.H.: Processing high-purity and liquid-phase-sintered alumina ceramics using locally synthesized alumina powders, *J. Mater. Sci.*, 33, (1998), 877-886.

♦

Otrzymano 11 grudnia 2012, zaakceptowano 4 lutego 2013