



Wybrane właściwości mechaniczne ceramiki



WIMiC

Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

Dr hab. inż. Zbigniew Pędzich

pedzich@agh.edu.pl tel. 23-97

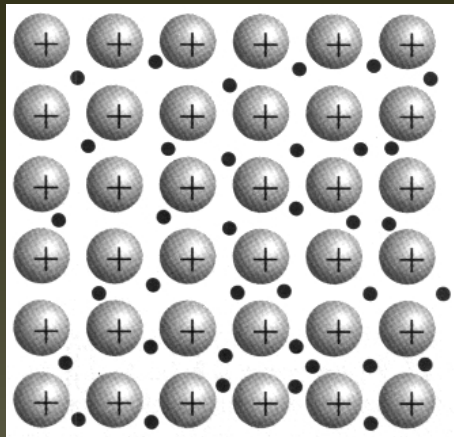
B8/pok. 1.14 *(to informacja na czasy po epidemii ;-)*

„Nauka o materiałach”

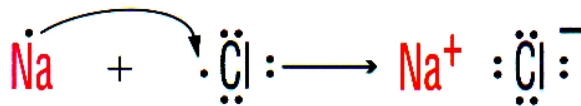
I Rok WIMiR rok akad. 2019-2020

PRZYPOMNIENIE NA START - WIĄZANIA CHEMICZNE

METALICZNE

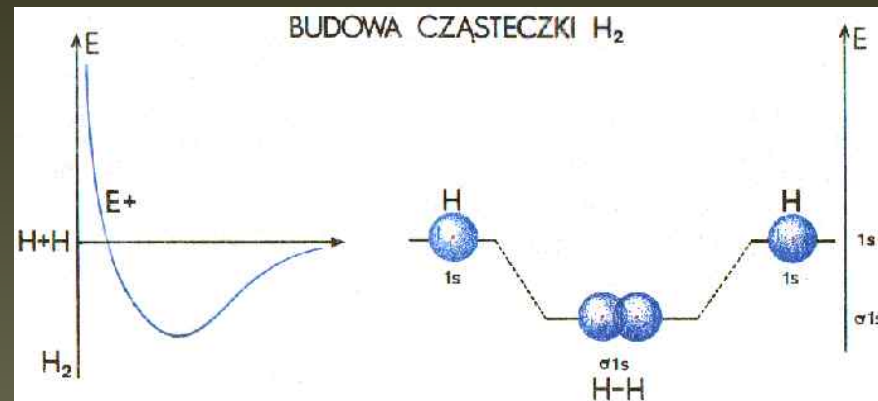
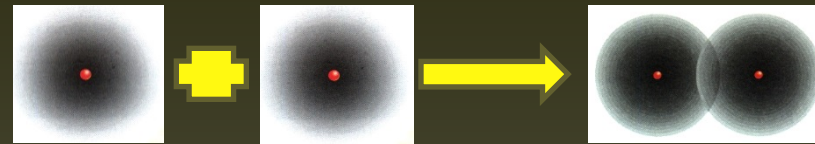


JONOWE

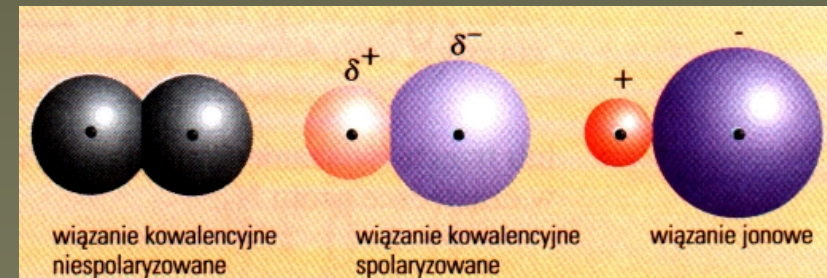


To jest slajd przypominający, że źródło właściwości materiałów, w tym też właściwości mechanicznych leży w ich budowie na poziomie atomowym, a szczególnie w rodzaju wiązań, które tworzą materiał

KOWALENCYJNE



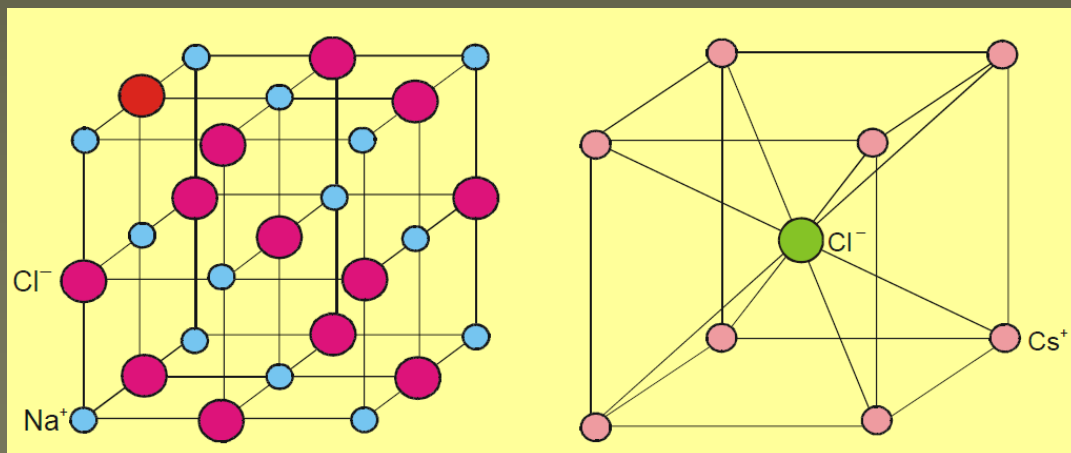
KOWALENCYJNE SPOLARYZOWANE



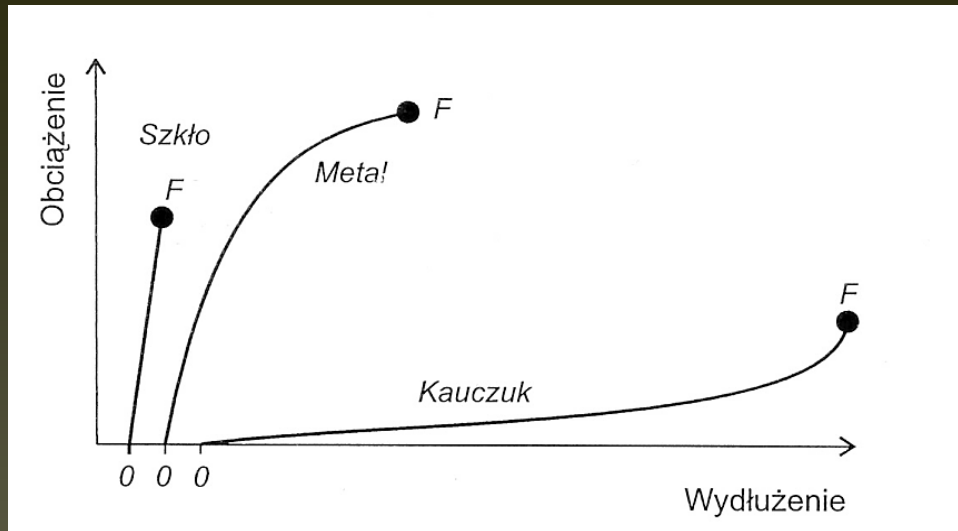
ENERGIA WIĄZAŃ

Typ wiązania	Przykłady	Energia wiązania	
		kJ/mol	eV/atom
Jonowe	AgCl	987	10,2
	LiF	1014	10,5
	KCl	694	7,2
	NaCl	765	7,9
Kowalencyjne	C	712	7,4
	Ge	374	3,9
	Si	448	4,6
Metaliczne	Cu	338	3,5
	Ag	286	2,9
	Fe	393	4,1
	Pb	197	2,0

Energia wiązania wskazuje na trwałość połączenia atomów, z tych przykładowych danych można wyciągnąć wnioski co do trwałości tworzyw ceramicznych (wiązania jonowe i kowalencyjne)



WYTRZYMAŁOŚĆ CERAMIKI



To też przypomnienie Waszej już posiadanej wiedzy; Te różnice w zachowaniu materiałów pod obciążeniem mają związek z naturą wiązań chemicznych, ale także z mikrostrukturą

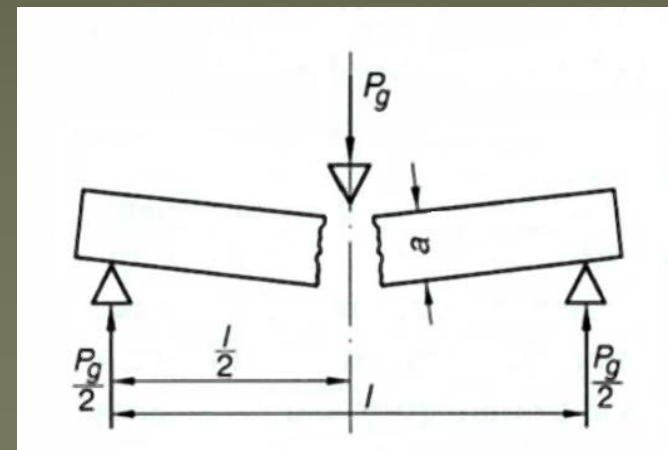
Dlaczego ceramika ma tak znaczną różnicę w wytrzymałości w zależności od rodzaju obciążenia?

wytrzymałość na zginanie

$$\sigma_{\text{rozciąganie}} < \sigma_{\text{zginanie}} < \sigma_{\text{ściskanie}}$$

$$\sigma_r \cong 0,5 \div 0,7 \sigma_{zg}$$

$$\sigma_{\acute{sc}} \cong 7 \div 9 \sigma_{zg}$$



WYTRZYMAŁOŚĆ TEORETYCZNA

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{E\gamma}{r_0}}$$

$$E \approx 10^3 \text{ GPa}$$

$$\gamma \approx 0,8 - 6 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

$$r_0 \approx 2 - 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

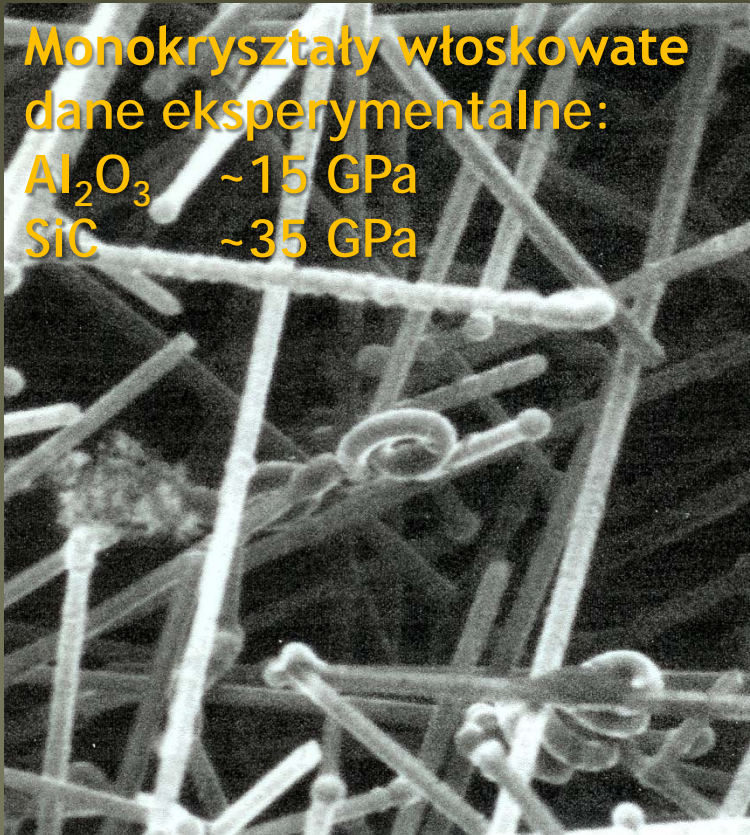
$$\sigma_T \approx 10 - 10^2 \text{ GPa}$$

Jeśli policzymy wytrzymałość podstawiając do wzoru przeciętne wartości modułu Younga, energii powierzchniowej i promienia atomu, to tak obliczona wytrzymałość materiałów ceramicznych powinna wynosić około kilkadziesiąt GPa.

Monokryształy włoskowate
dane eksperymentalne:

Al_2O_3 ~ 15 GPa

SiC ~ 35 GPa



Są experimentalne dowody na to, że materiały ceramiczne w postaci cienkich (rzędu kilku mikrometrów średnicy) włókien rzeczywiście mają wytrzymałość rzędu kilkunastu, a nawet kilkadziesiąt GPa. To dowodzi, że szacunki teoretyczne są prawidłowe.

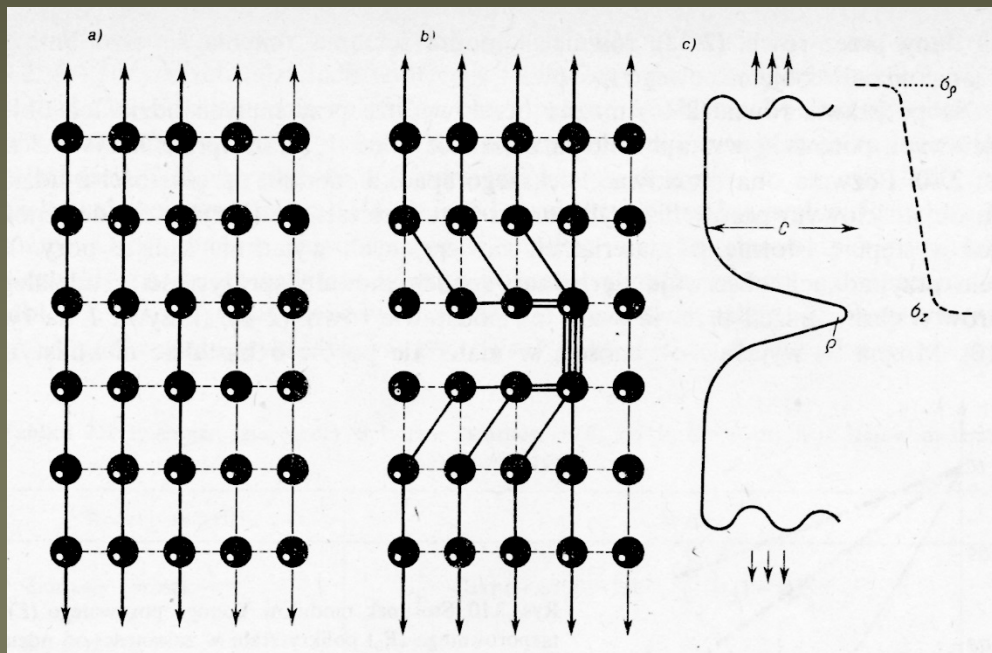
WYTRZYMAŁOŚĆ RZECZYWISTA

$$\sigma_M \approx 10^2 \text{ MPa}$$

?

$$\sigma_M \approx \sigma_T / 100$$

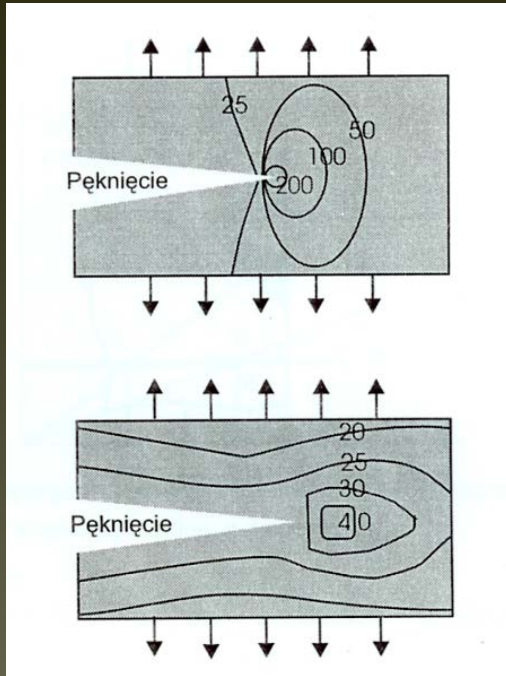
defekty mikrostruktury



W skali makro mierzone wytrzymałości są wielokrotnie, nawet 100 razy niższe.

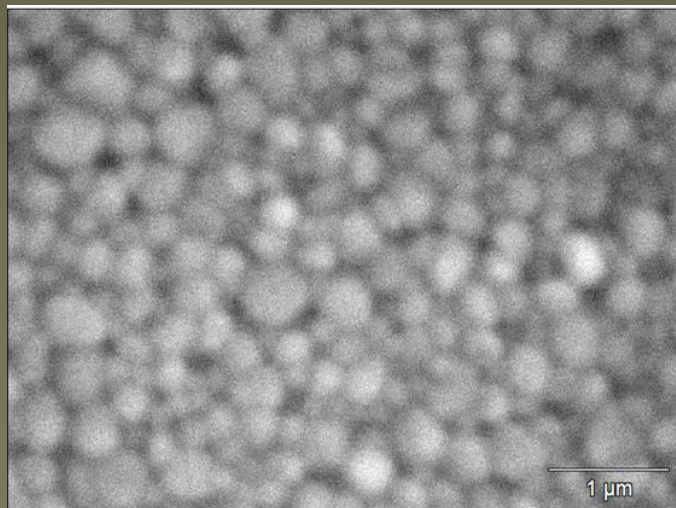
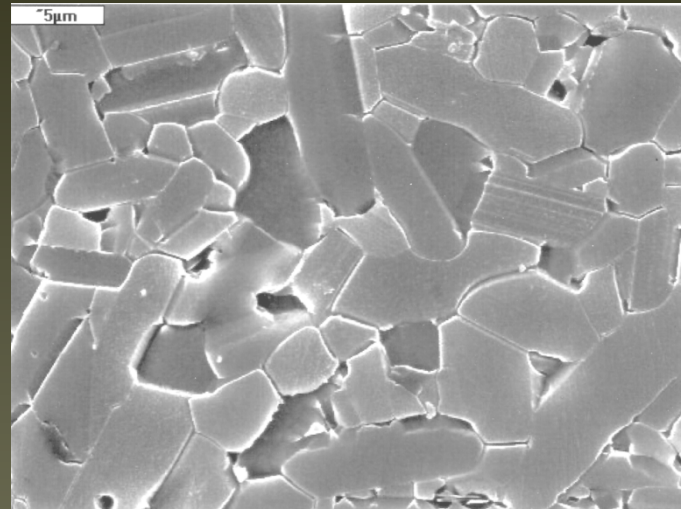
Tu kłaniam się uprzejmie o przypomnienie sobie przez Was wykładów o mechanice pękania, defektach krytycznych i koncentracji naprężeń na nich.

WYTRZYMAŁOŚĆ RZECZYWISTA



Mikrostruktura spieku SiC

$$\sigma_{zg} \approx 450 \text{ MPa}$$



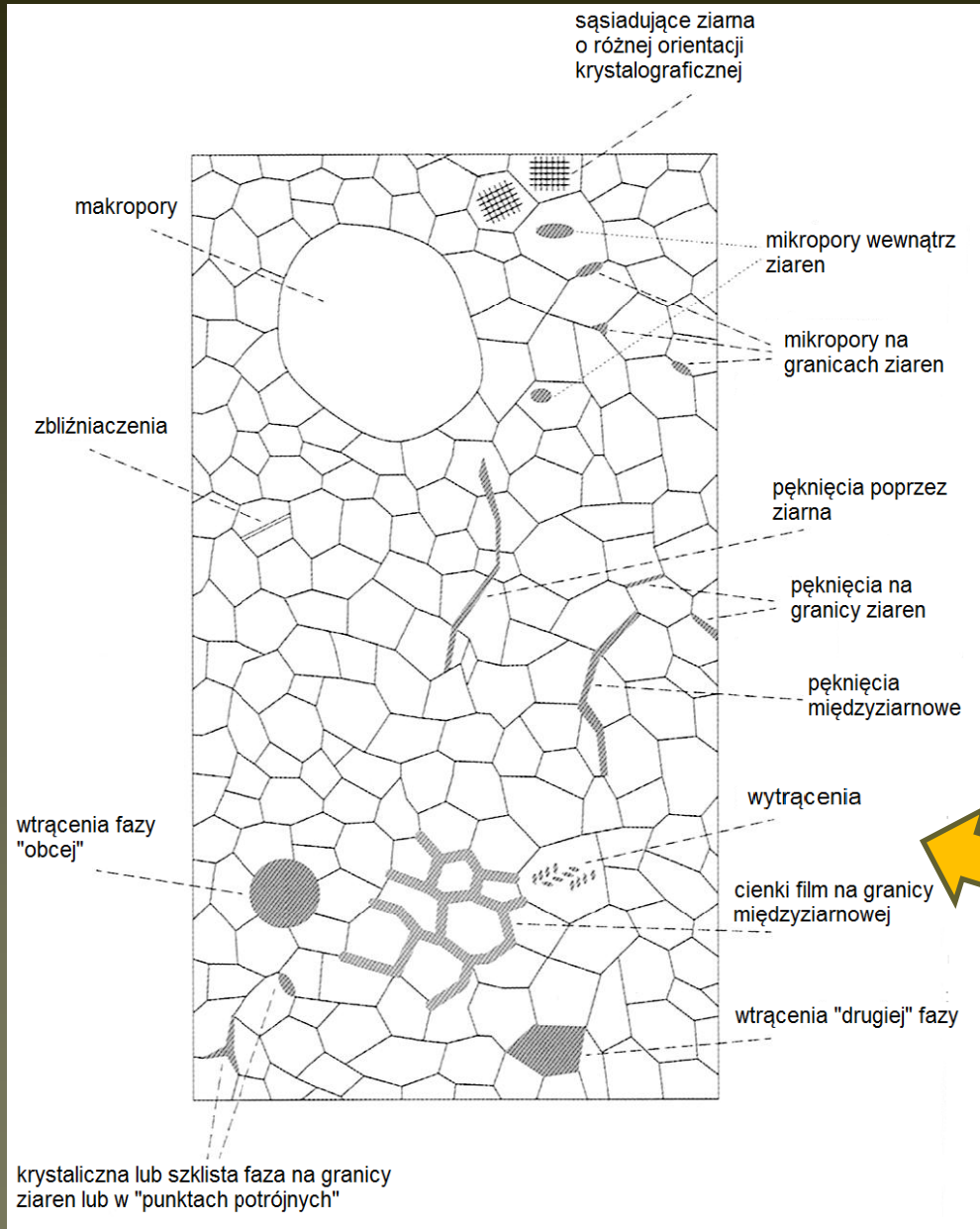
Mikrostruktura

spieku ZrO_2

$$\sigma_{zg} \approx 1000 \text{ MPa}$$

Przykładowe mikrostruktury dobrze zagęszczonych spieków o wyraźnie zróżnicowanej budowie ziaren.

PRZYCZYNY WYSTĘPOWANIA DEFEKTÓW MIKROSTRUKTURY



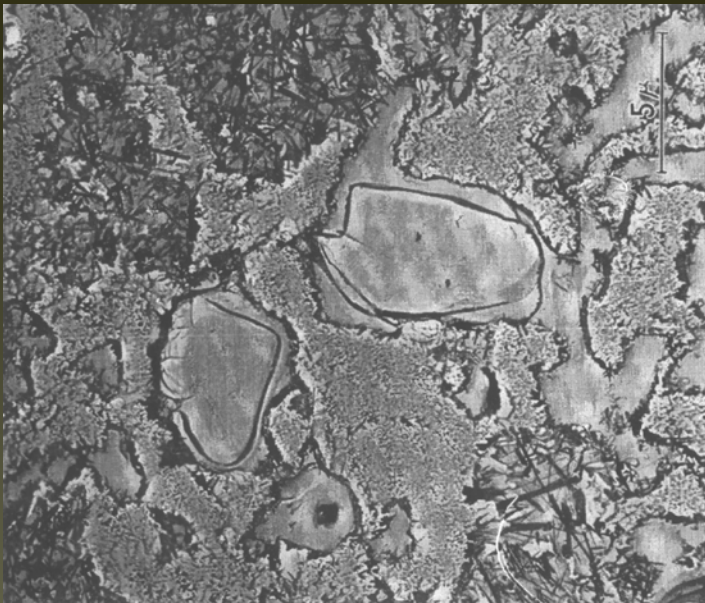
Na etapie formowania:

- zbyt wytrzymałe aglomeraty ziarnowe,
- niewłaściwe upakowanie ziaren podczas formowania (dwumodalny rozkład wielkości porów),
- niewłaściwy przebieg procesu spiekania,
- zanieczyszczenie surowców wyjściowych
- dodatki ułatwiające spiekanie

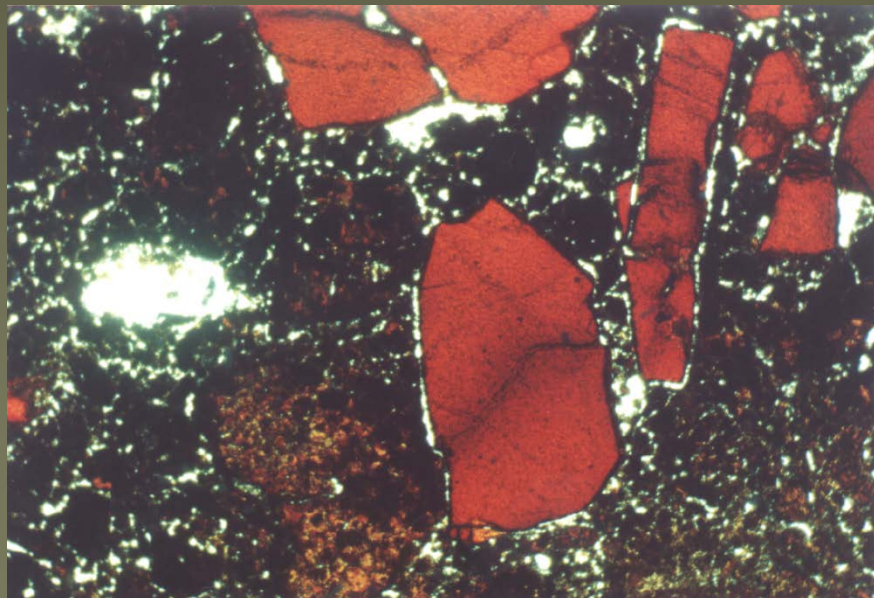
Rodzaje defektów w spieczonym materiale

PRZYKŁADY RZECZYWISTYCH MIKROSTRUKTUR

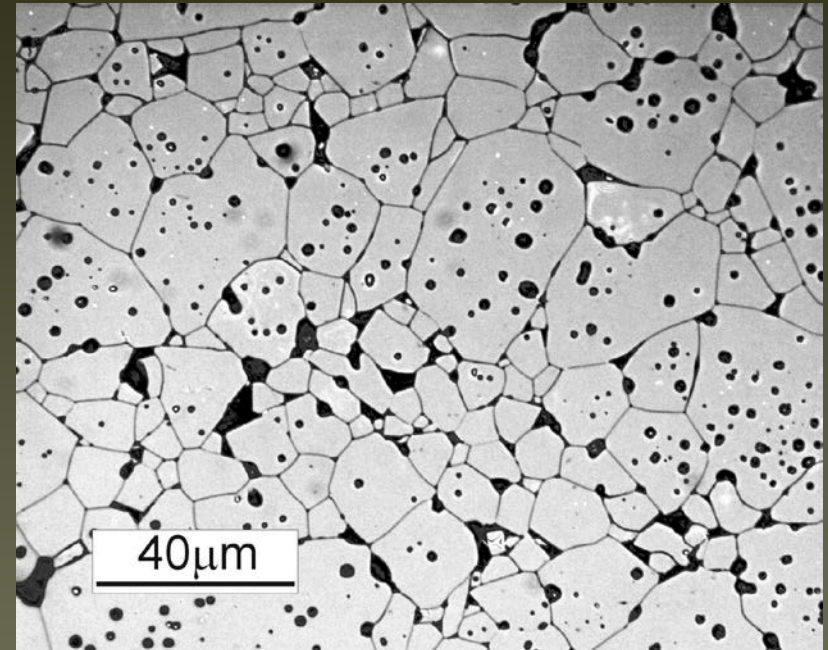
tworzywo porcelanowe



ruda chromitowa/klinkier magnezjowy



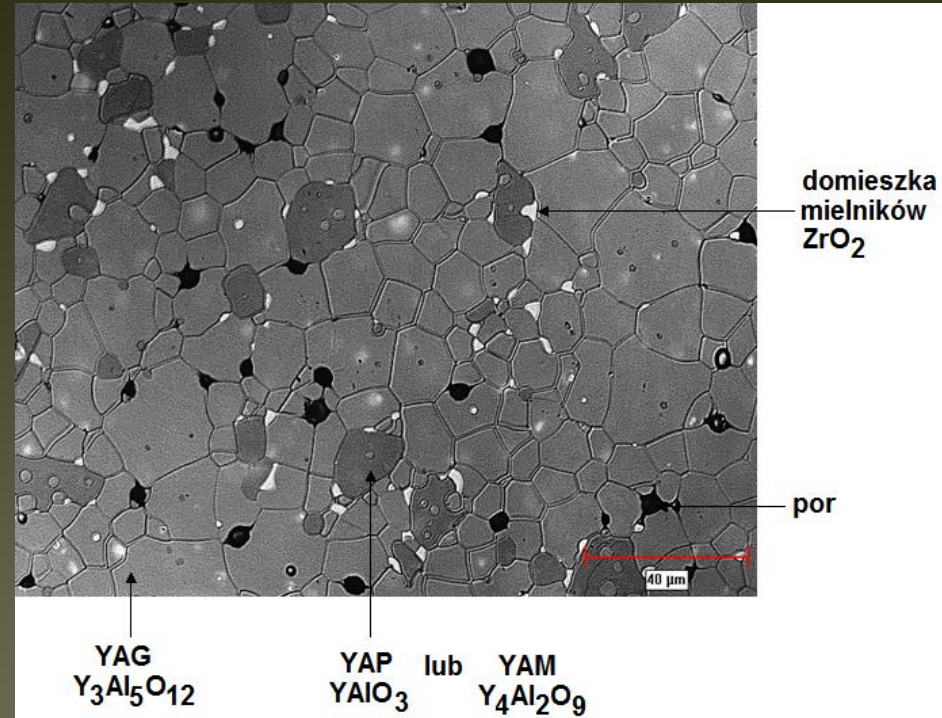
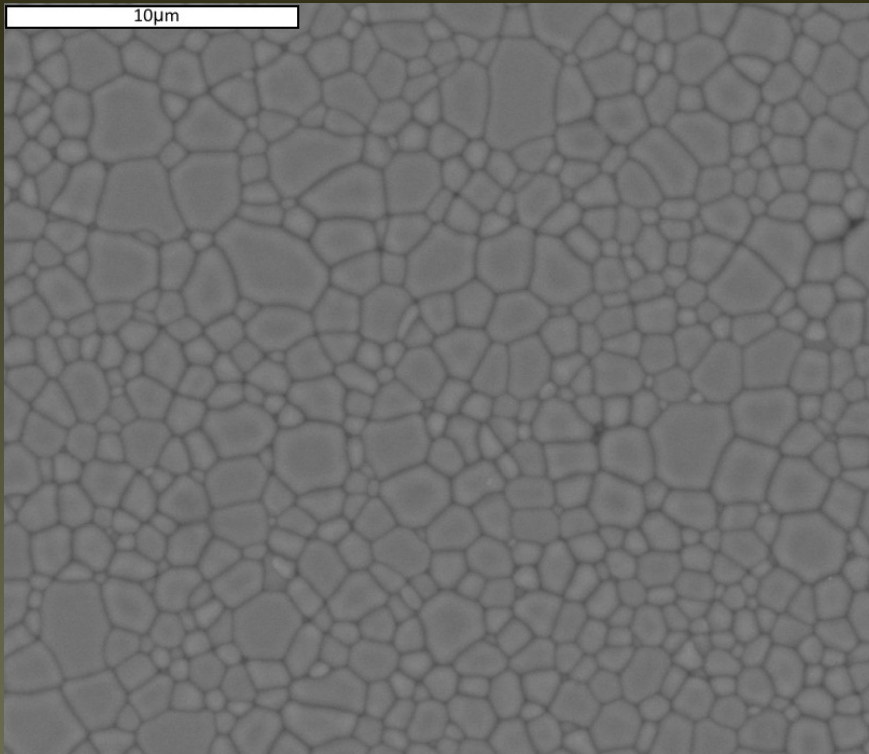
ferryt magnezowo-cynkowy



Przykładowe mikrostruktury materiałów wielofazowych lub spieczonych z dużym udziałem porowatości. Widoczne duże wady mikrostrukturalne

PRZYKŁADY RZECZYWISTYCH MIKROSTRUKTUR

granat itrowo-glinowy (YAG)



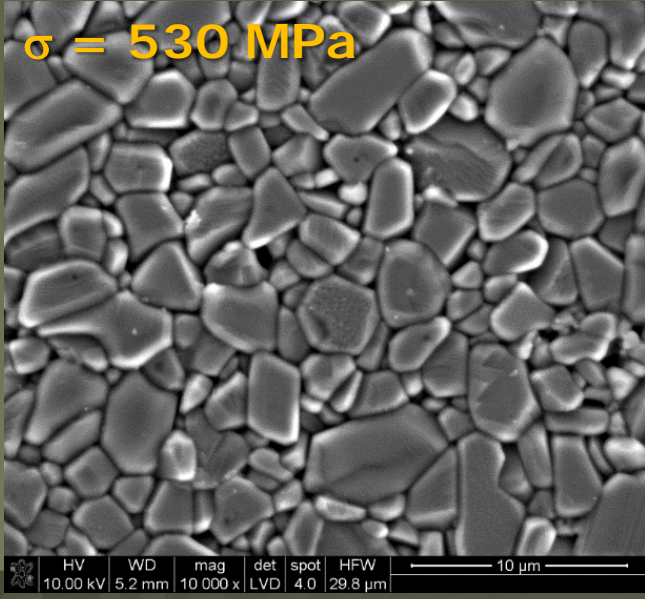
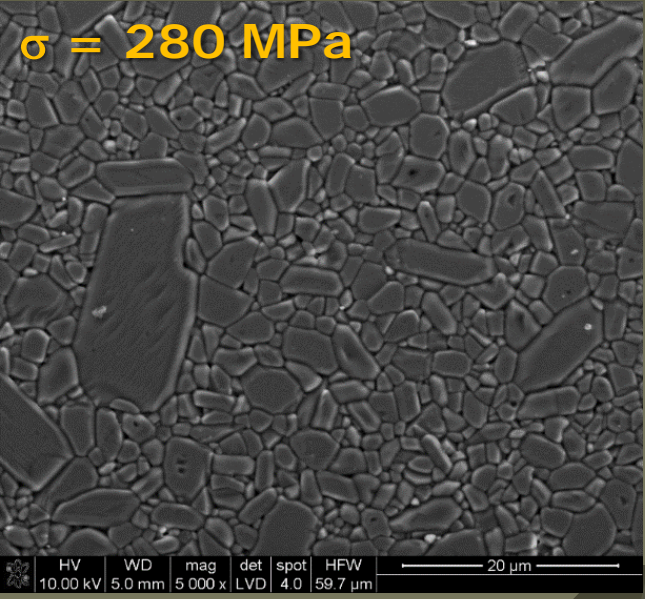
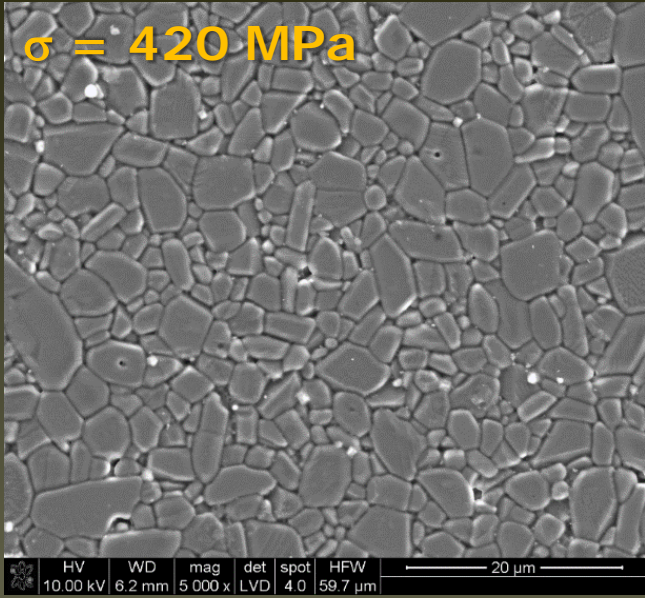
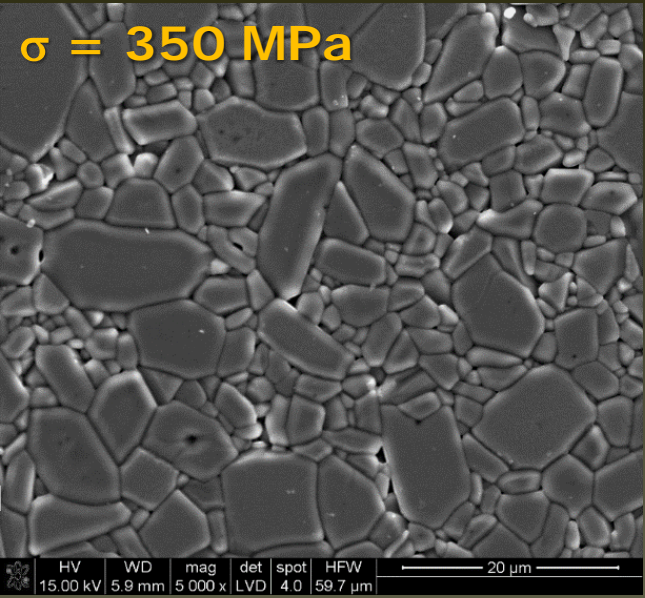
Przykład dobrze i źle zrealizowanej technologii. Prawidłowy spiek o dużej gęstości i jednorodnym ziarnie (po lewej) oraz spiek gęsty, ale zróżnicowany fazowo, ze sporą ilością zanieczyszczeń (po prawej)

PRZYKŁADY RZECZYWISTYCH MIKROSTRUKTUR

tlenek glinu
- korund –
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

spiekany swobodnie
w 1500°C

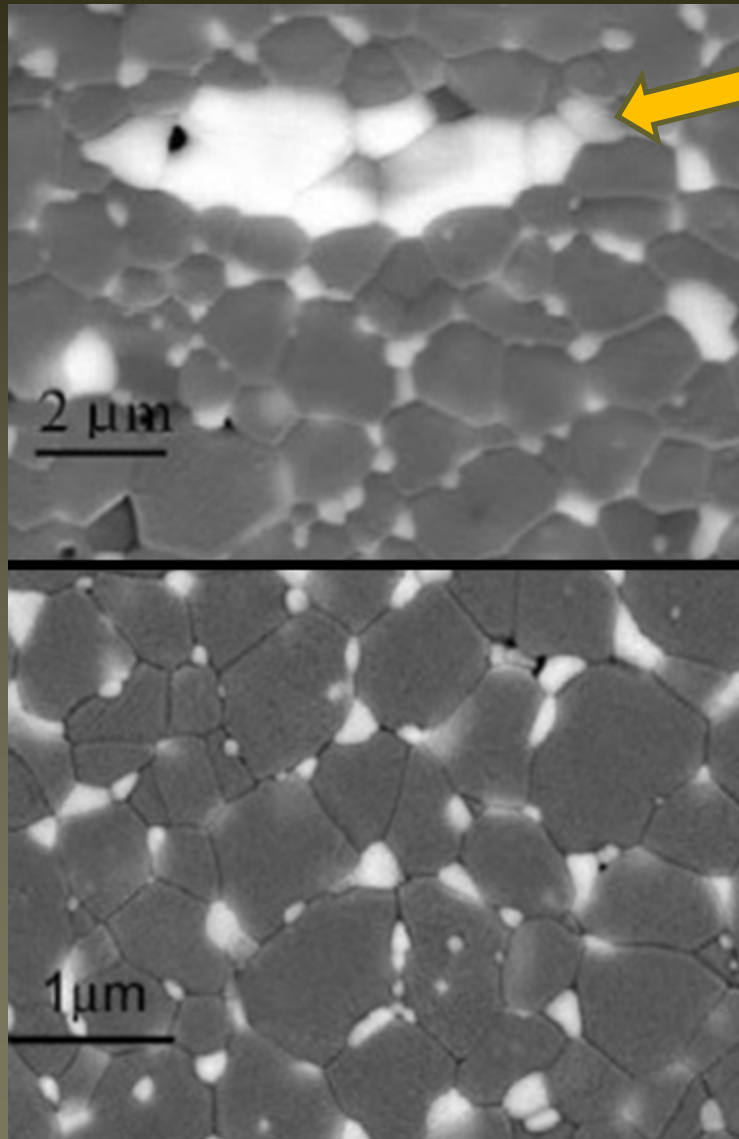
średni rozmiar ziarna
od kilku do kilkunastu
mikrometrów



Przykład tego samego materiału otrzymanego z różnych proszków, w efekcie różne są końcowe mikrostruktury i różne wytrzymałości

PRZYKŁADY RZECZYWISTYCH MIKROSTRUKTUR

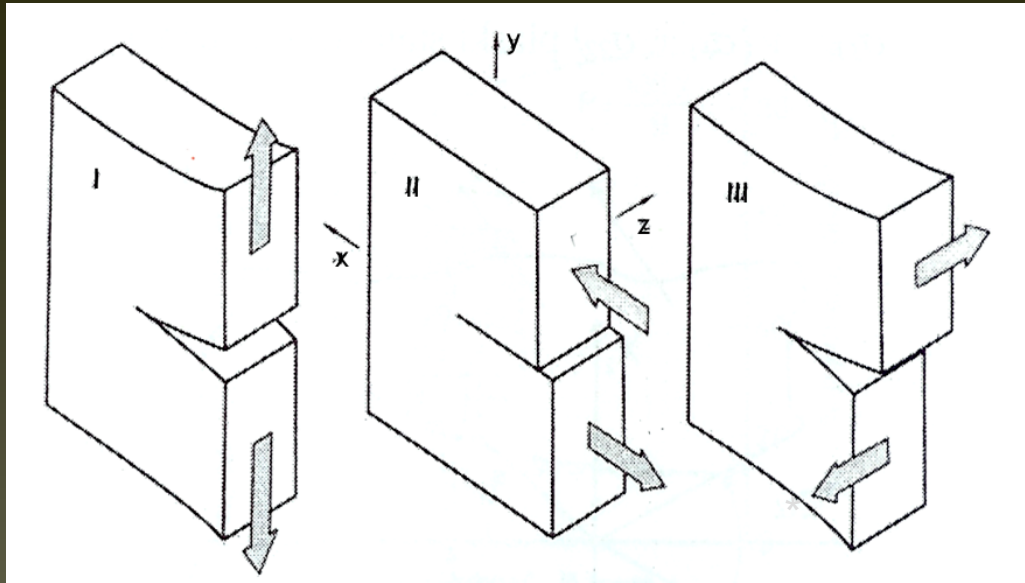
Siek kompozytowy
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$



*Agregat ziaren wtrąceń
obniżający wytrzymałość*

*Przykład niejednorodności
w rozłożeniu wtrąceń fazy
wzmacniającej w
kompozycie ziarnistym*

ODPORNOŚĆ NA KRUCHE PĘKANIE



$$\sigma_{\max} \cong 2\sigma_{sr} \left[\sqrt{a/\rho} \right] / \cdot \sqrt{\pi\rho}$$

$$1/2\sigma_{\max} \sqrt{\pi\rho} = \sigma_{sr} \sqrt{\pi a}$$

$$K_I = \sigma_{sr} \sqrt{\pi a}$$

pęknięcie może rozwijać się samoczynnie
gdy K_I osiągnie wartość krytyczną K_{Ic}

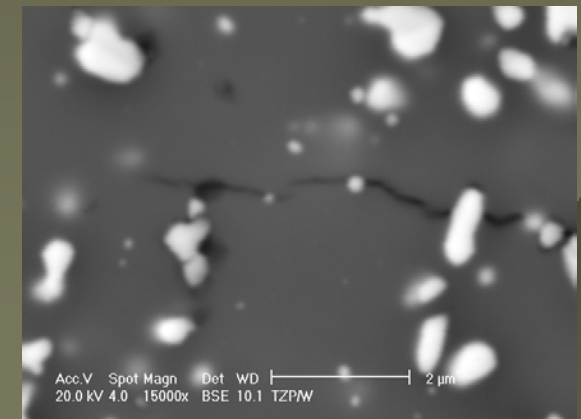
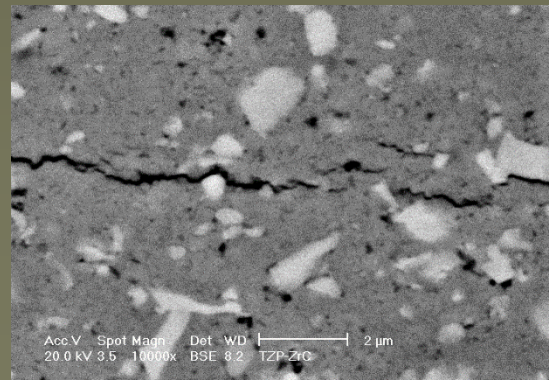
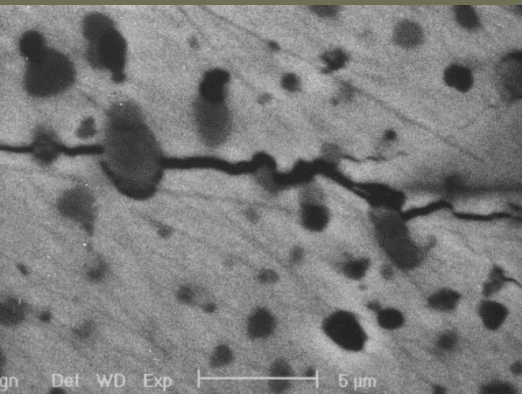
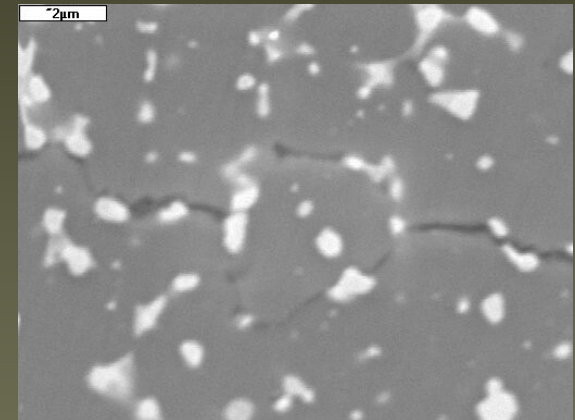
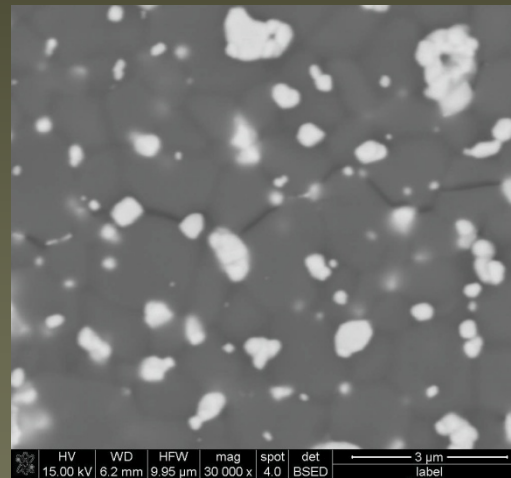
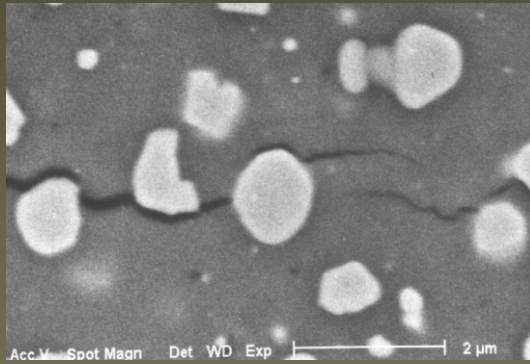
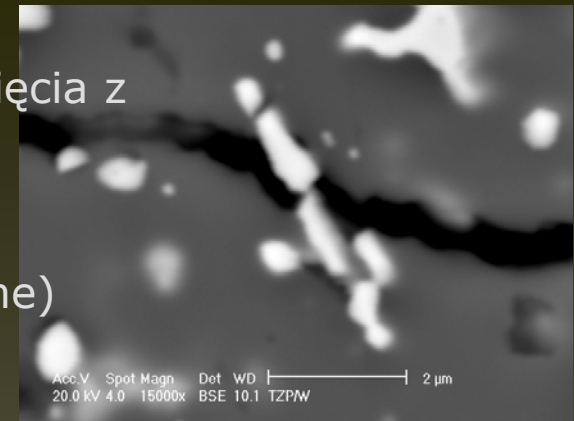
$$K_{Ic} = \sigma_{sr} \sqrt{\pi a_c}$$

Największa koncentracja naprężeń występuje w czystym rozciąganiu i dlatego K_{Ic} jest podawane jako wartość odporności na kruche pęknięcie

Na kolejnym slajdzie są zebrane mikrostruktury kompozytów z uwidocznionym przebiegiem pęknięcia, pokazują one jak obecność wtrąceń wpływa na drogę pęknięcia oraz na energię pochłanianą w trakcie tego procesu. To oczywiście wpływa na podniesienie wartości K_{Ic}

KOMPOZYTY ZIARNISTE

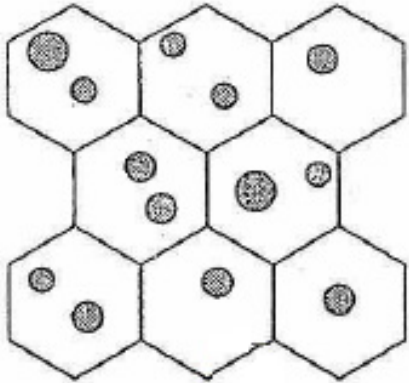
- mechanizmy umacniania związane z oddziaływaniem pęknięcia z wtrąceniami
 - odchylenie biegu pęknięcia
 - rozgałęzianie biegu pęknięcia
 - mostkowanie pęknięcia (cząstki sztywne lub plastyczne)
 - fragmentacja pęknięcia
- inny typ granicy (międzyfazowy)
- naprężenia resztkowe (residual stresses)



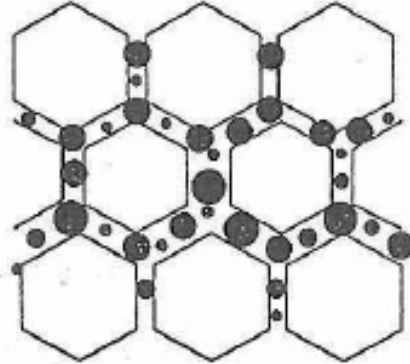
SPIEKANE KOMPOZYTY CERAMICZNE

Podział na typy (według K. Niihary)

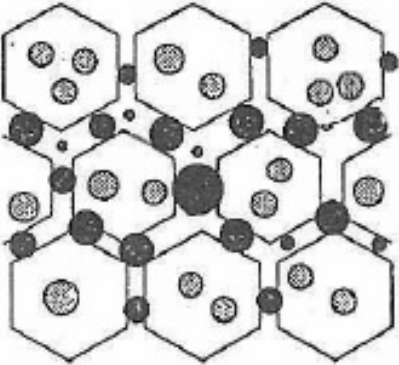
Typ intra-



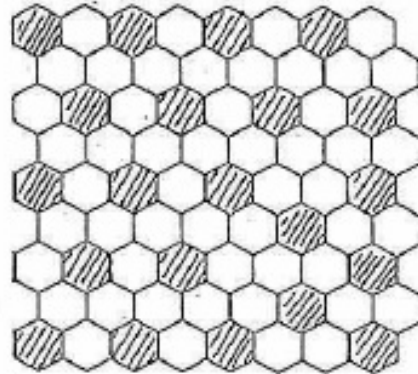
Typ inter-



Typ intra-inter



Typ nano-nano



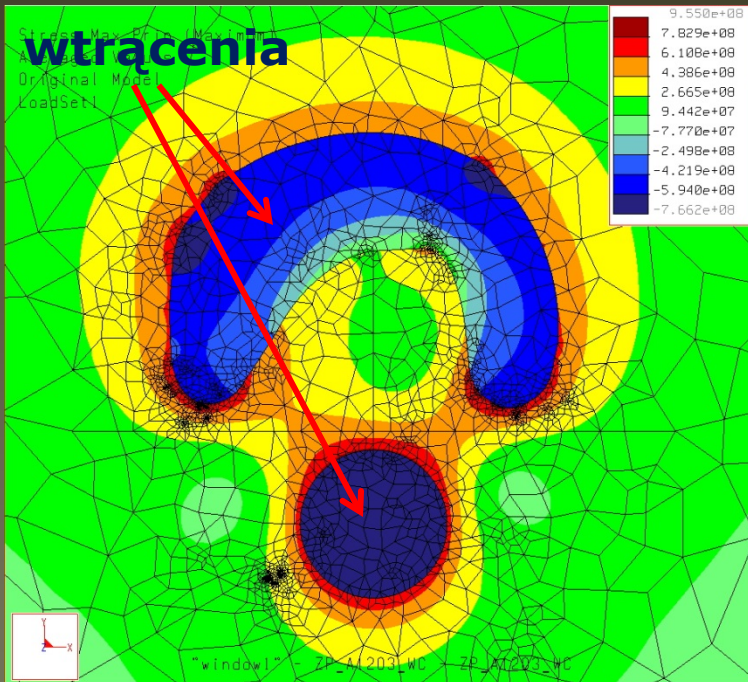
Można wytwarzać spiekane kompozyty ziarniste o dużej różnorodności mikrostruktur

NAPRĘŻENIA RESZTKOWE W KOMPOZYTACH

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}$

$$\text{CTE}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

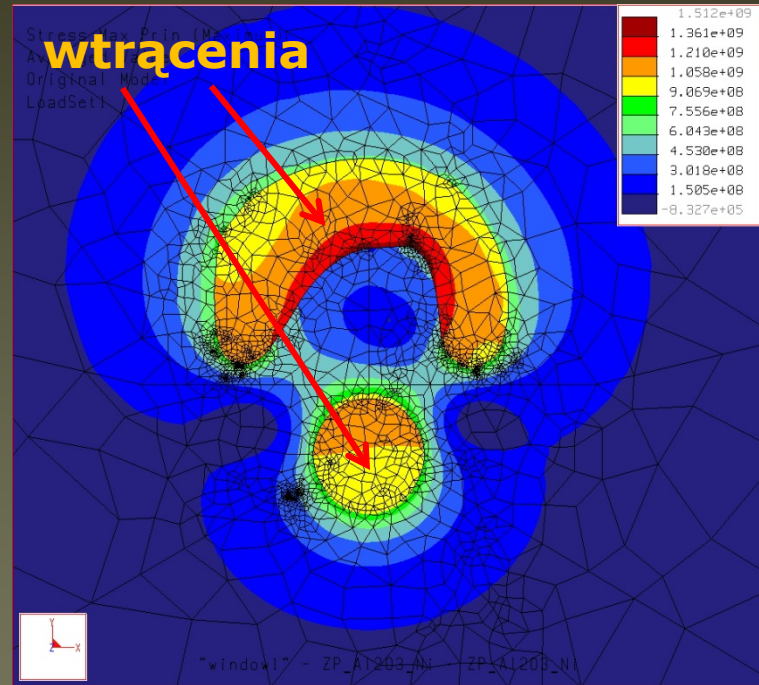
$$\text{CTE}_{\text{WC}} = 5.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$



$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

$$\text{CTE}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

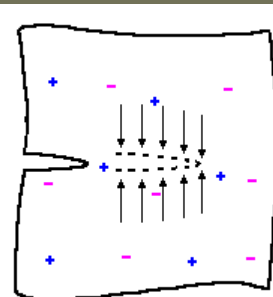
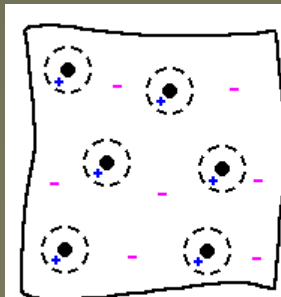
$$\text{CTE}_{\text{Ni}} = 13.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$



CTE – współczynnik rozszerzalności cieplnej

Skala Naprężeń

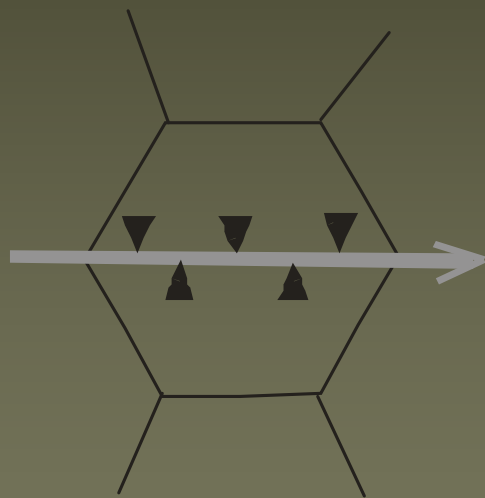
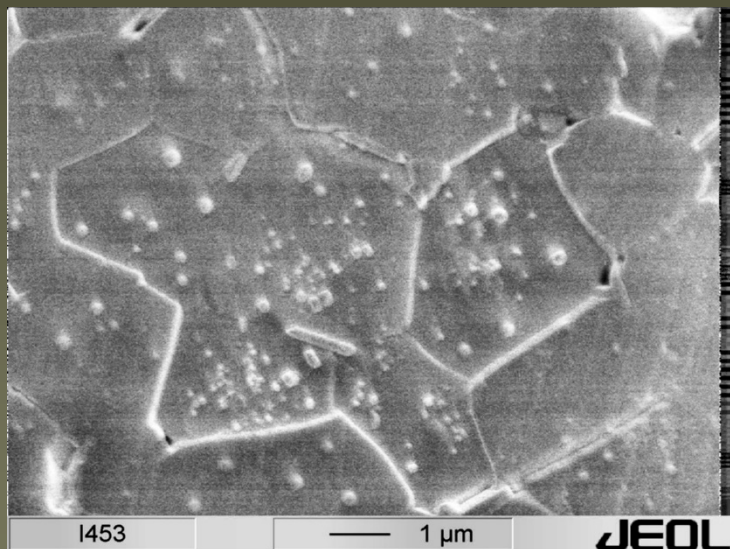
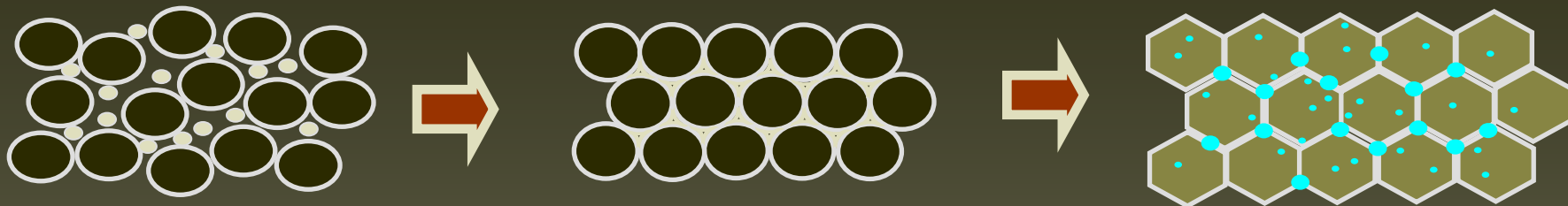
Osnowa rozciągana



Osnowa ściskana

Naprężenia resztkowe zawsze są obecne w spieczonym, gęstym materiale

UMACNIANIE POPRZEZ STAN NAPRĘŻEŃ

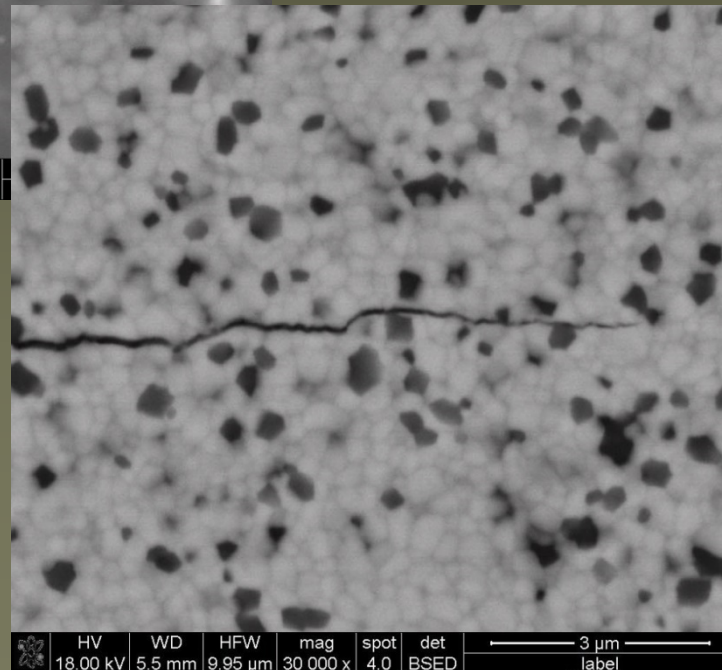
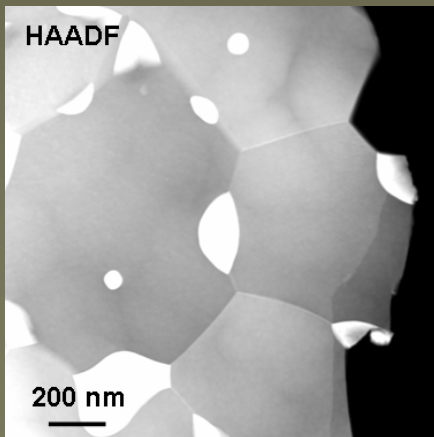
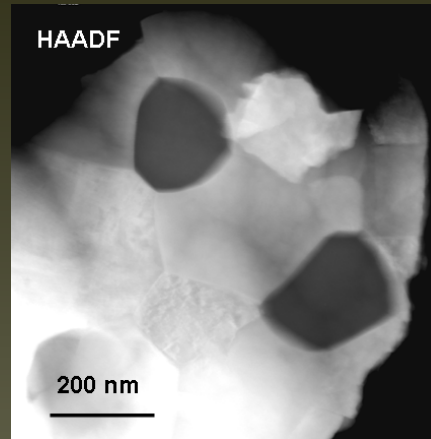
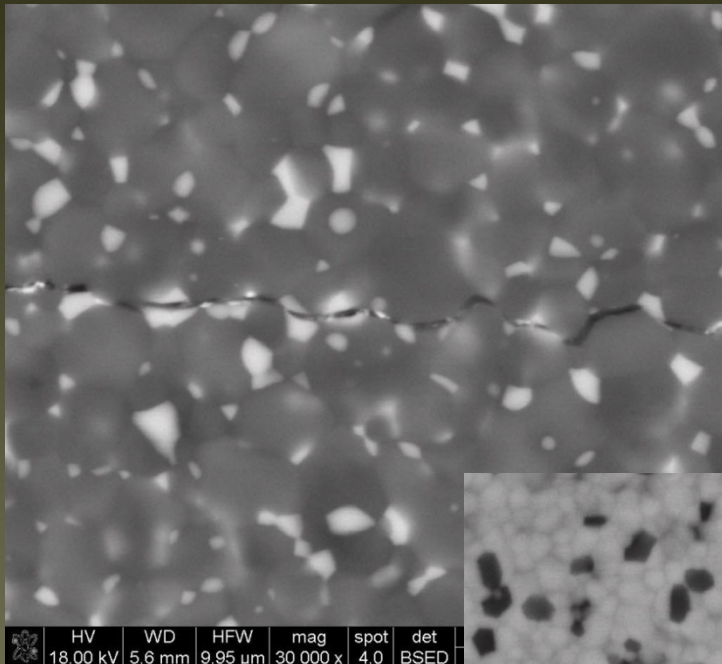


Przykład kompozytu z wtrąceniami wewnątrz dużych ziaren. Wtrącenia mają wyższy CTE, więc generowane są naprężenia ściskające w osnowie. Propagacja pęknięcia jest utrudniona przez ten stan naprężeń i skutkuje to podniesieniem energii pęknięcia oraz wyższym K_{Ic}

Kompozyty ziarniste w układzie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Al_2O_3 faza ciemniejsza

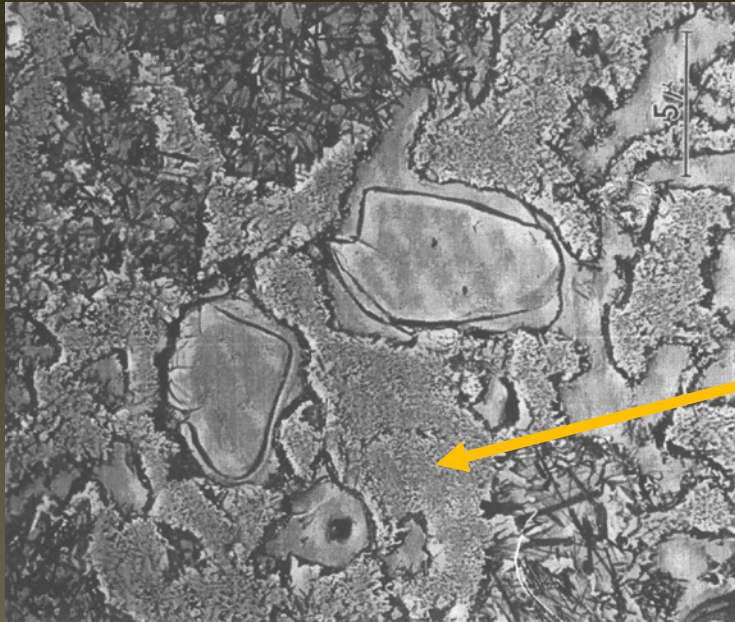
ZrO_2 faza jaśniejsza



Układ kompozytowy o dużej elastyczności komponowania składów, zawsze w fazie ZrO_2 jest średnio rozciąganie, a w Al_2O_3 ściskanie. Mikrostruktury pokazują, że pękanie zawsze chętniej biegnie w materiale przez fazę rozciąganą. Widoczny jest też efekt świadczący o dużej wytrzymałości granicy międzyfazowej $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ pękanie praktycznie nie biegnie wzdłuż takich granic

UMOCNIENIE CERAMIKI POPRZEZ STRUKTURY MIKROWŁÓKNISTE

tworzywo porcelanowe



włókna mullitowe
 $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$

Surowce wyjściowe:

Kaolinit $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$

Kwarc SiO_2

Skalenie $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$

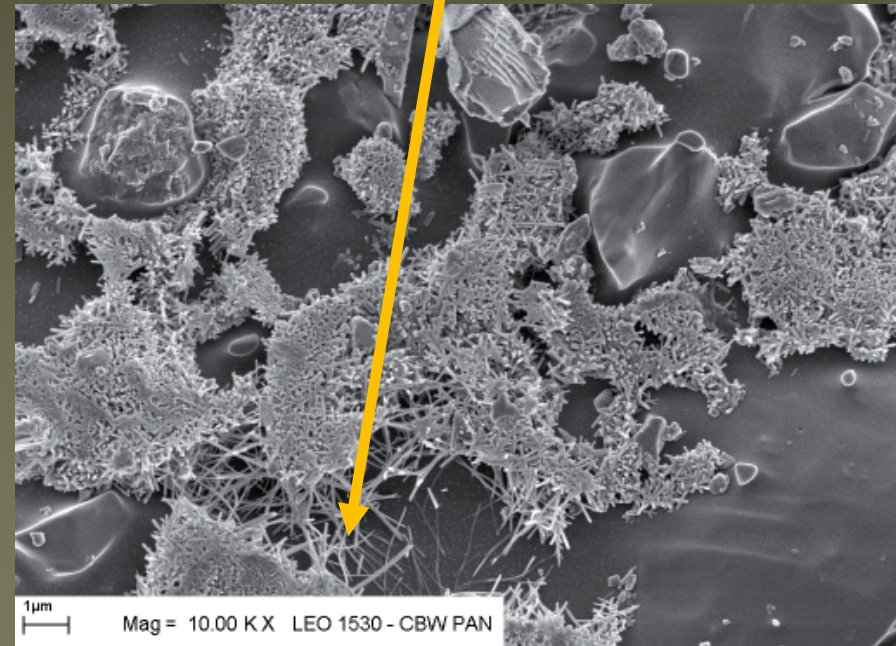
Gotowe tworzywo:

Mulit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

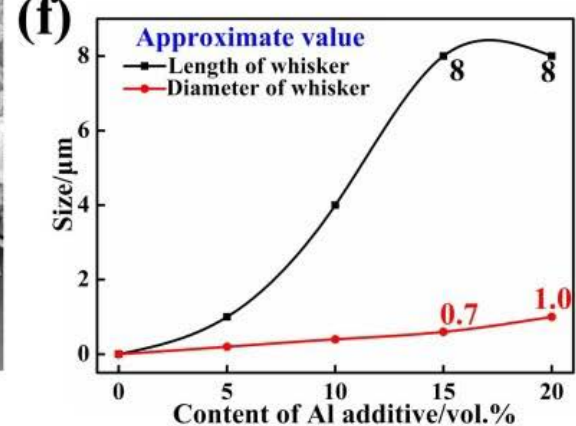
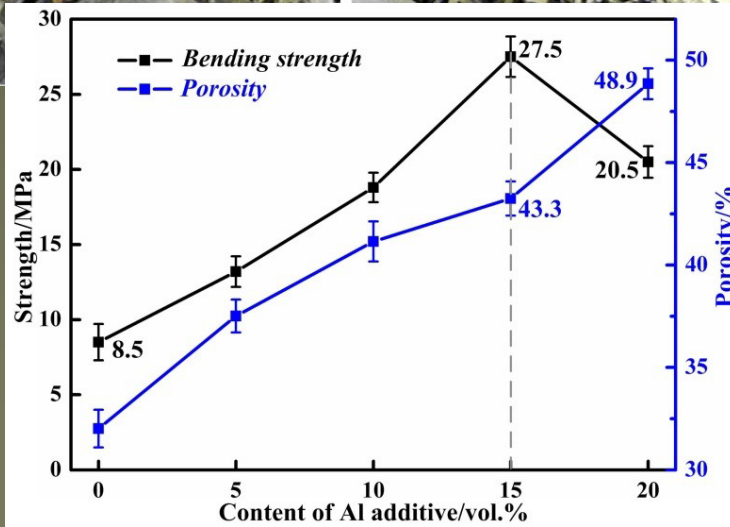
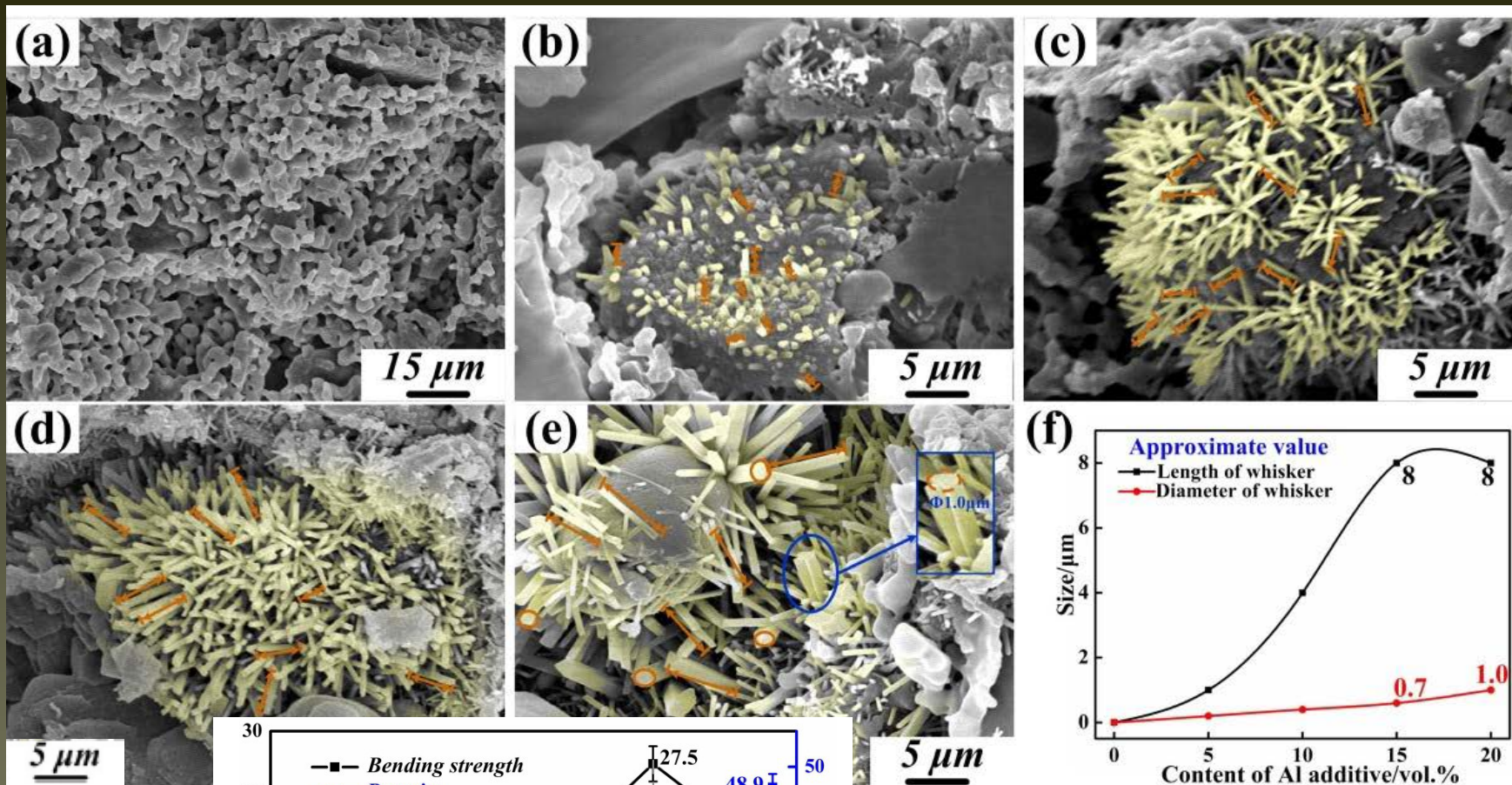
Kwarc SiO_2

faza szklista

W tradycyjnej porcelanie źródłem dobrych właściwości są włókna mulitu umacniające fazę szklistą, które krystalizują ze względu na jej przesycenie



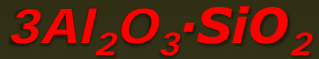
WZMACNIANIE POPRZEZ STRUKTURY MIKROWŁÓKNISTE



urchin-like (podobne do jeżowca)

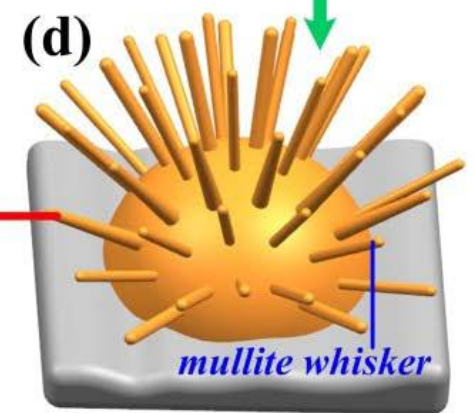
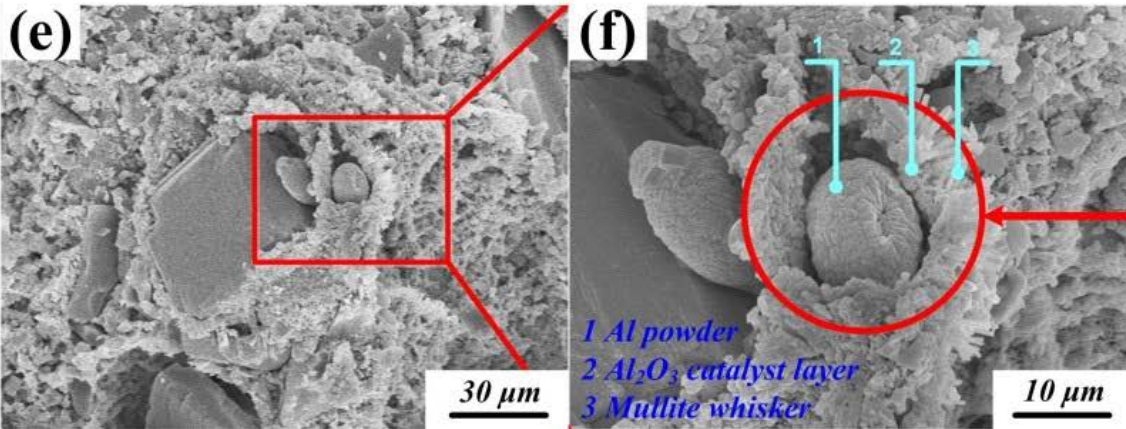
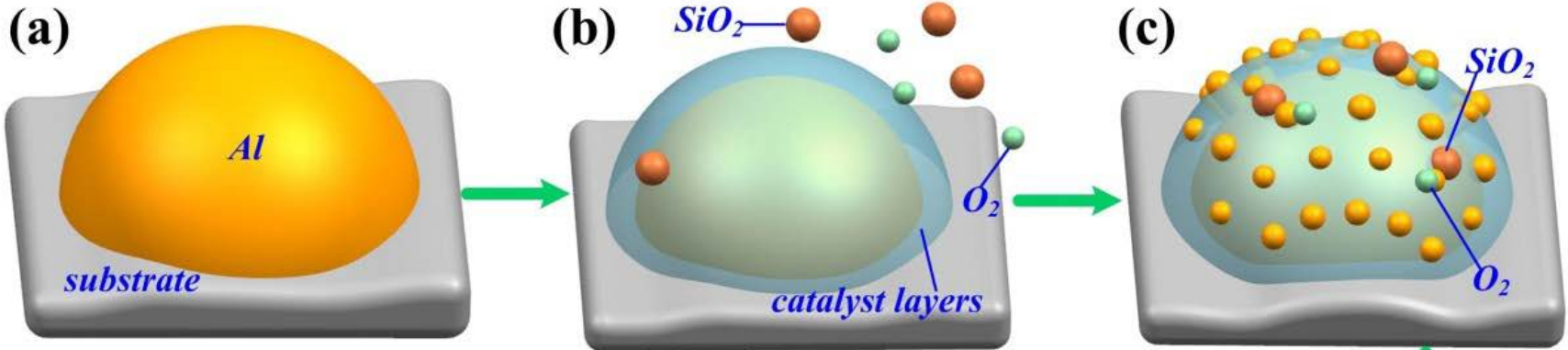
Podobny mechanizm wykorzystuje się w tworzeniu nowoczesnych krzemionkowych form odlewniczych do odlewania precyzyjnego

WZMACNIANIE POPRZEZ STRUKTURY MIKROWŁÓKNISTE



668 °C

998 °C



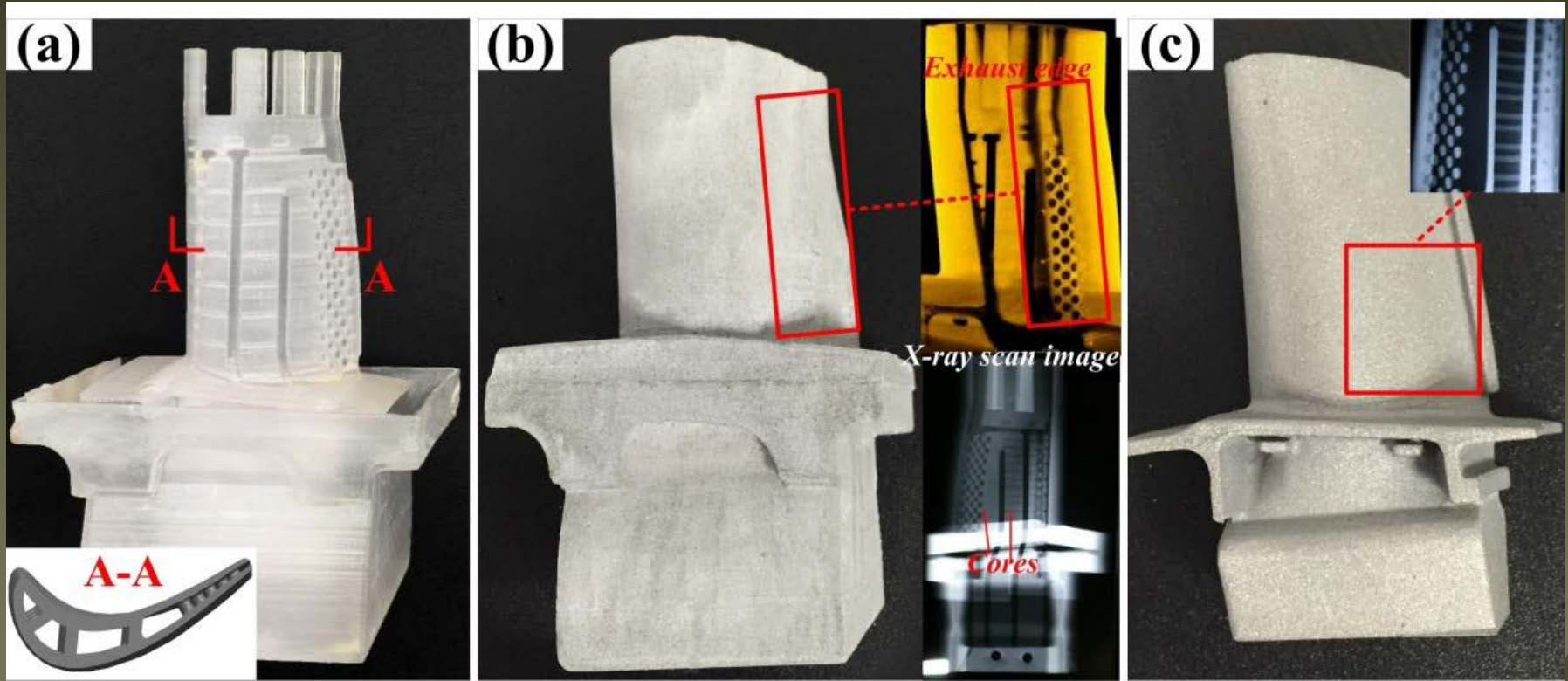
1200 °C

Poprzez kontrolowane utlenianie cząstek glinu w formie krzemionkowej syntezuje się mikrowłókna mulitu

WZMACNIANIE POPRZEZ STRUKTURY MIKROWŁÓKNISTE

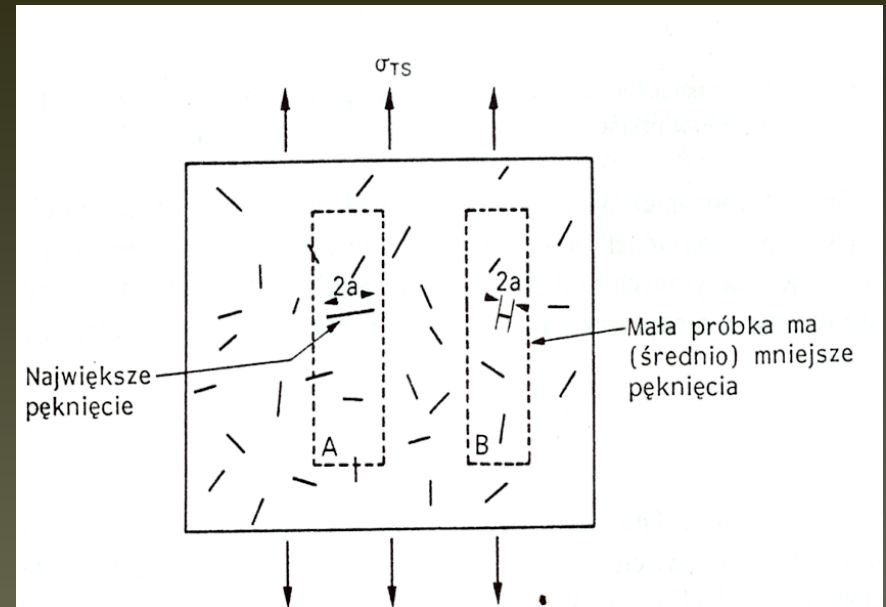
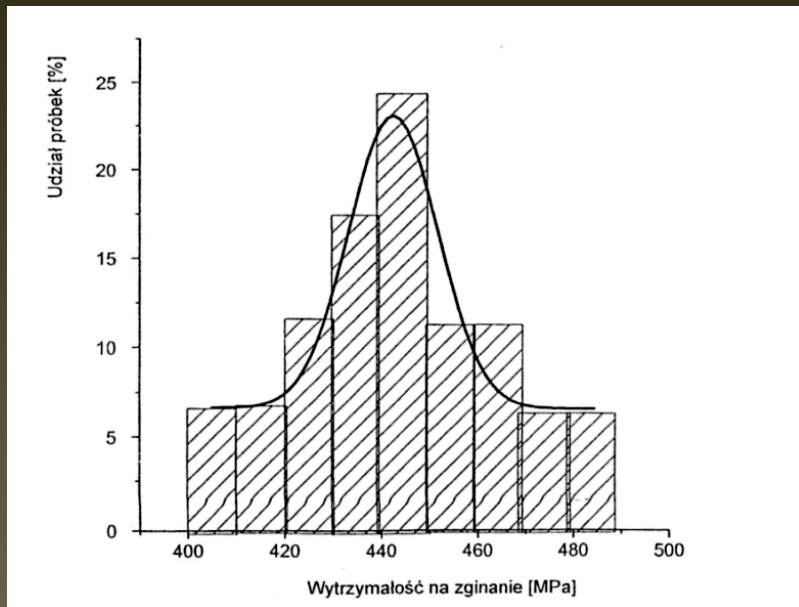
NOWOCZESNA FORMA DO ODLEWANIA PRECYZYJNEGO

NP. ŁOPATKI TURBIN



Przykłady złożonych form do odlewania precyzyjnego

NIEZAWODNOŚĆ



Statystyka Weibulla

Badania wytrzymałości ceramiki pozwalają stwierdzić, że:

- próbki wykazują znaczny rozrzut wyników
- wartość mierzona zależy od rozmiarów próbek

W materiale ceramicznym istnieją defekty o zróżnicowanym kształcie i zróżnicowanej wielkości - istnieje statystyczny rozkład defektów

Wytrzymałość ceramiki podlega rozkładowi statystycznemu

Nie można określić wytrzymałości danego materiału, lecz tylko prawdopodobieństwo, że próbka będzie posiadać pewną określoną wytrzymałość.

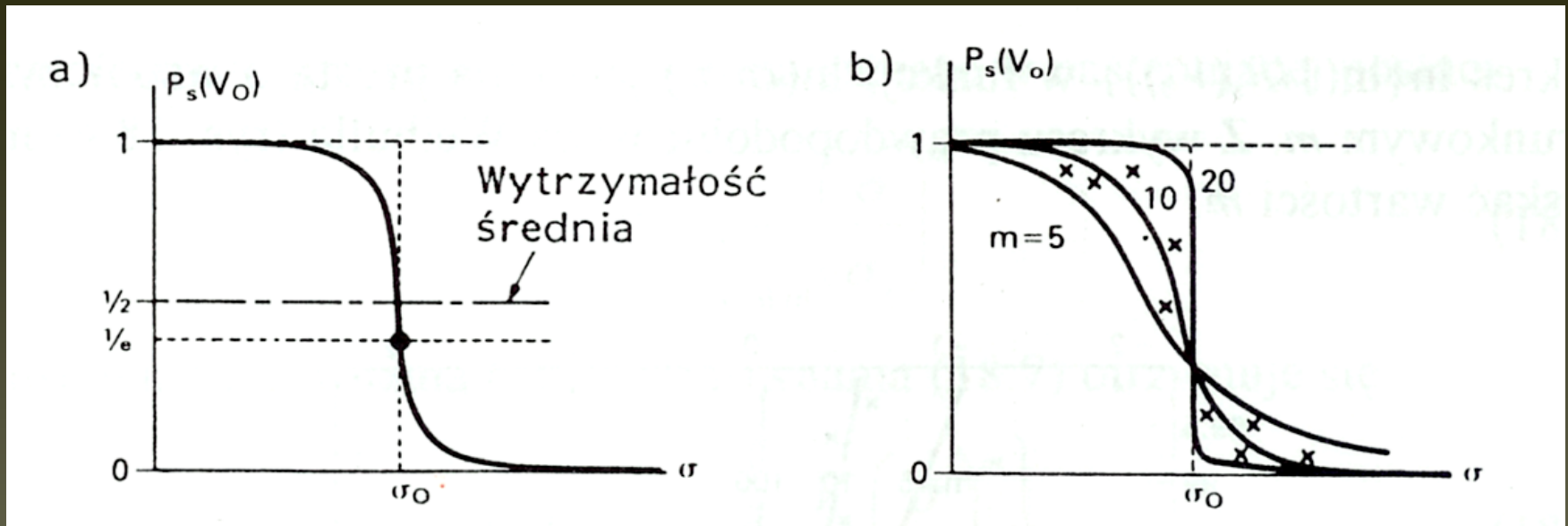
Weibull zaproponował sposób statystycznego określania wytrzymałości na podstawie oceny prawdopodobieństwa przetrwania.

$$P_s(V_0) = \exp\left\{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right\}$$

σ_0 i m - stałe

Jeżeli $\sigma = 0$, żadna próbka nie ulega zniszczeniu $P_s(V_0) = 1$

W miarę wzrostu naprężenia coraz większa ilość próbek ulega zniszczeniu i $P_s(V_0)$ maleje. Gdy wszystkie próbki ulegają zniszczeniu $\sigma \rightarrow \infty$ i $P_s(V_0) \rightarrow 0$



a) funkcja rozkładu Weibula b) zmiany P_s w zależności od zmian modułu m

Gdy $\sigma = \sigma_0$ wówczas $P_s(V_0) = 1/e = 0,37$ to oznacza, że 37% próbek wytrzymałe obciążenie

Stała m – moduł Weibulla określa szybkość zmniejszania się wytrzymałości w miarę wzrostu obciążenia

ROZKŁAD WEIBULLA

wariant zdefiniowany przez

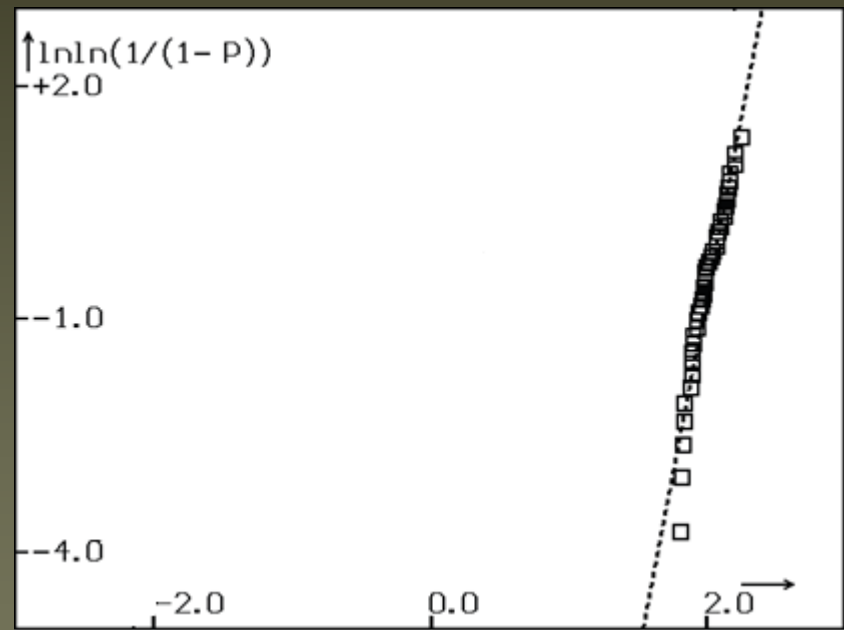
P traktowane jako - prawdopodobieństwo zniszczenia: $P = 1 - P_s$

model dwuparametryczny:

$$P = 0 \quad \sigma_u = 0$$

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)\right] = m \ln(\sigma) - \ln(\sigma_0)$$



Stała m – moduł Weibulla – jest współczynnikiem kierunkowym prostej wyznaczonej w przedstawionym równaniu

TYPOWE WARTOŚCI MODUŁÓW WEIBULLA ZAAWANSOWANYCH MATERIAŁÓW CERAMIKI TECHNICZNEJ

Rodzaj materiału	Moduł Weibulla
Mg-PSZ (rodzaj ZrO_2)	~30
Si_3N_4	10-20
SiC	10-20
B_4C	10
SiC-(20%) B_4C -(15%) TiB_2	~30
stal	50-100

**DLA MATERIAŁÓW TRADYCYJNYCH
WARTOŚCI NIE PRZEKRACZAJĄ DZIESIĘCIU JEDNOSTEK**

PRZYKŁADY RZECZYWISY POSTĘPU W TECHNOLOGII MATERIAŁU CERAMICZNEGO

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dla zastosowań bioceramicznych
spiekany swobodnie w 1450°C
średni rozmiar ziarna ~ kilka mikrometrów

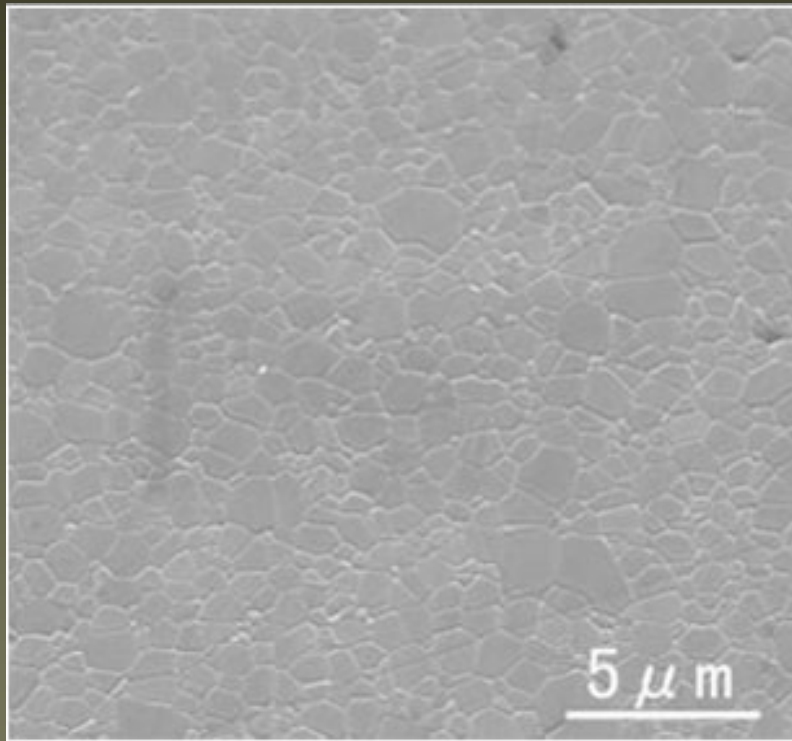
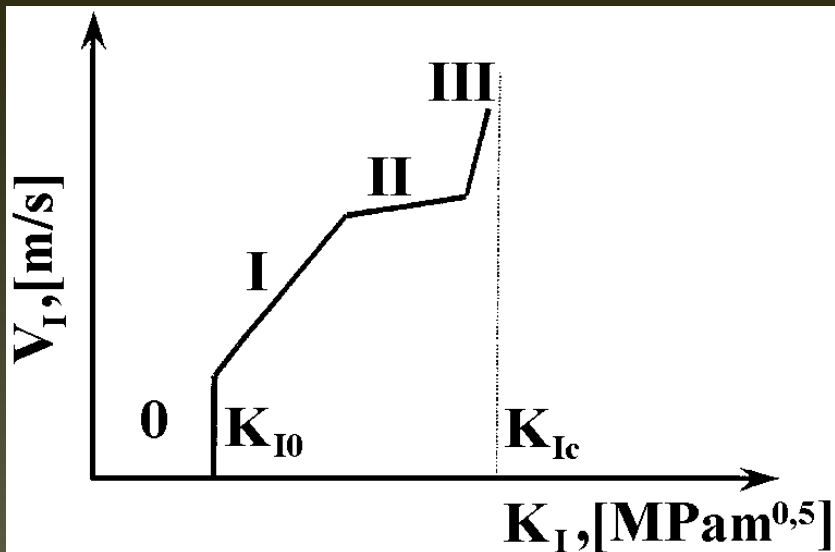


Tabela poniżej ilustruje rozwój popularnego tworzywa korundowego - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Wyroby ze spieczonego korundu w miarę rozwoju metod otrzymywania proszków, technik formowania i technik spiekania mają ciągle coraz lepsze parametry mechaniczne, chociaż jest to ciągle ten sam skład chemiczny i ta sama faza. Rozwój technologii powoduje, że możliwe do uzyskania są mikrostruktury, które zapewniają coraz wyższą jakość.

	lata 70	lata 80	lata 90	XI w.
gęstość, g/cm³	3,94	3,96	3,98	3,99
średni rozmiar ziarna, μm	4,5	3,2	1,8	1,2-1,5
wytrzymałość na zginanie, MPa	400	500	580	600-650

PĘKANIE PODKRYTYCZNE TWORZYW TLENKOWYCH

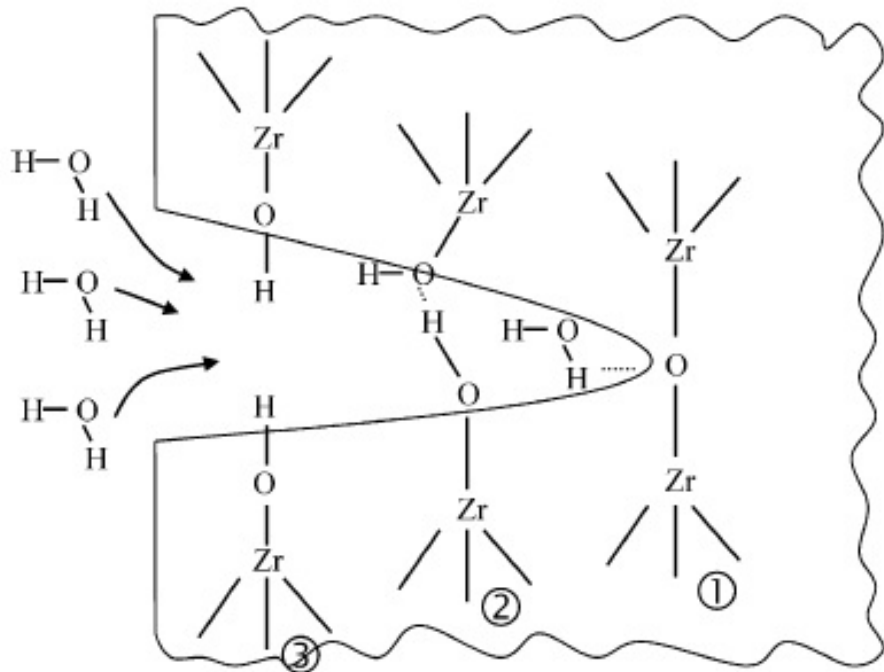


$$v = \frac{dc}{dt} = f(K_I)$$

$$v = AK_I^n = A^* \left[\frac{K_I}{K_{IC}} \right]^n$$

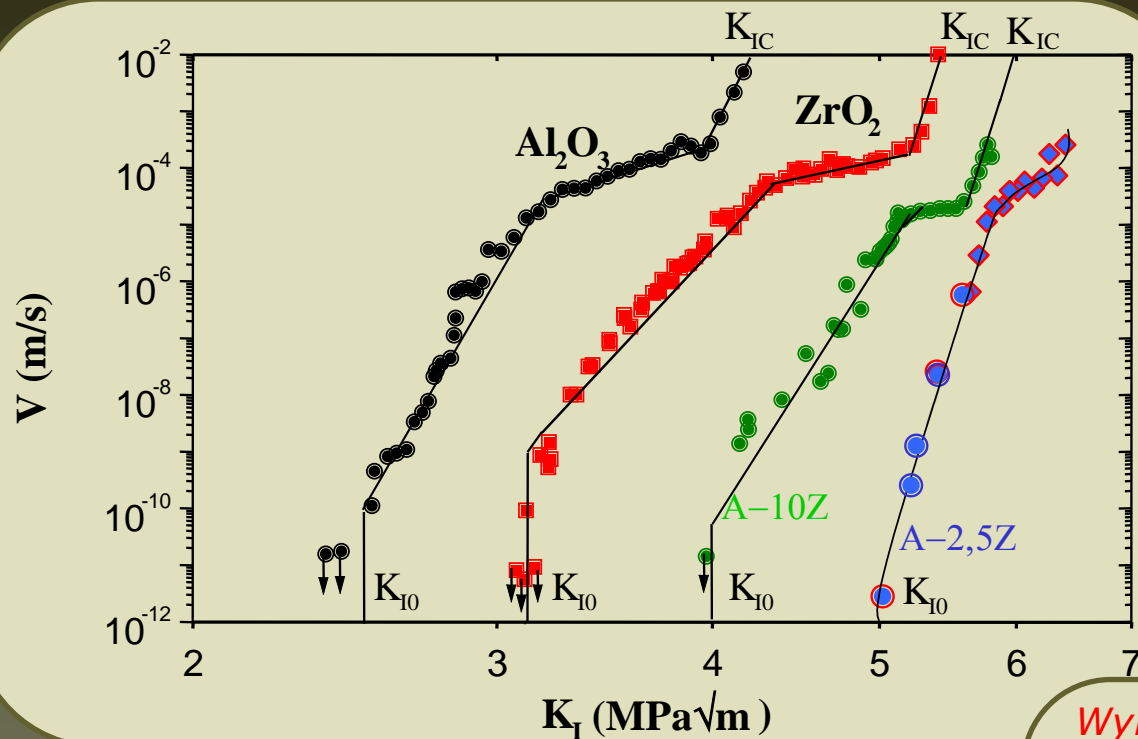
A, A^*, n - parametry podkrytycznego wzrostu pęknięcia zależne od materiału, temperatury i środowiska

K_{I0} - wartość progowa współczynnika krytycznej intensywności naprężeń
poniżej tej wartości pęknięcie ustaje



Zjawisko dotyczy materiałów tlenkowych, polega na rozwoju pęknięć z bardzo małymi prędkościami, pod obciążeniami niższymi niż te wynikające z wartości K_{Ic} zmierzonego dla nich w testach dynamicznych. Przyczyną tego zjawiska jest tzw. korozja naprężeniowa przebiegająca poprzez przyłączanie grup OH do atomów tlenu w sieci krystalicznej w obszarze wierzchołka wady, czyli w obszarze najwyższej koncentracji naprężeń

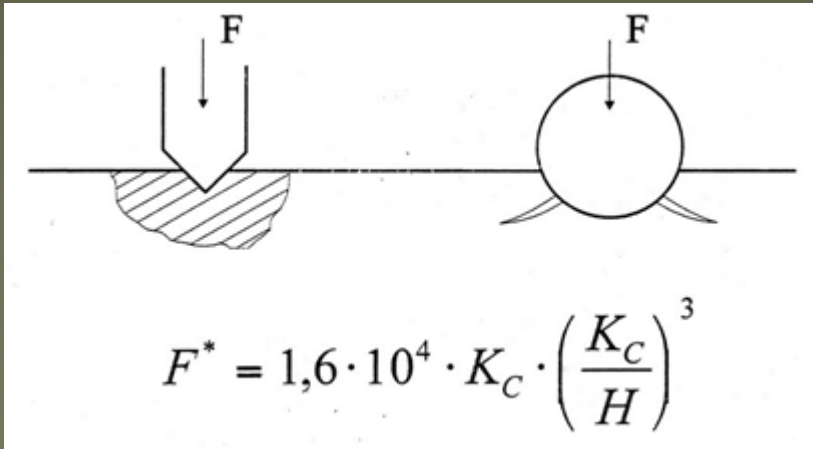
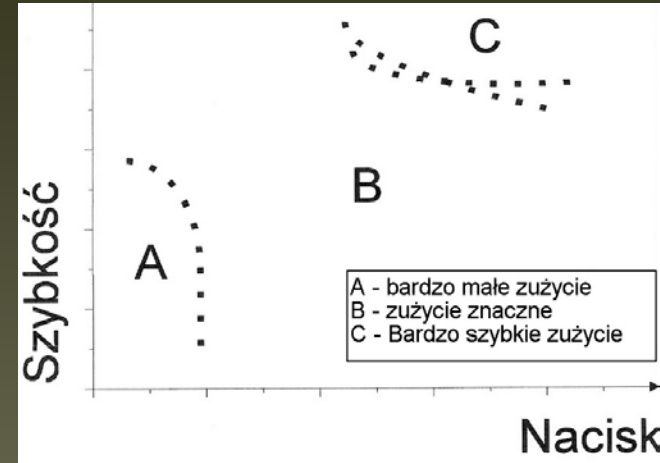
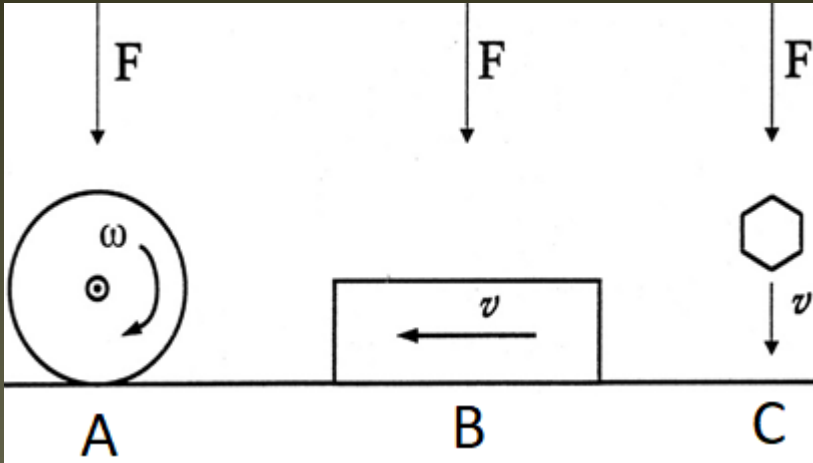
WPŁYW NAPRĘŻEŃ RESZTKOWYCH NA PĘKANIE PODKRYTYCZNE



Wykres ilustruje przebiegi pęknięcia podkrytycznego dla tworzyw Al_2O_3 , ZrO_2 i dwóch kompozytów z tego układu.

Widać wyraźnie, że obecność mikrostruktury kompozytowej i naprężeń resztkowych z tym związanych sprzyja zahamowaniu pęknięcia podkrytycznego (krzywe dla kompozytów wyraźnie przesunięte w kierunku wyższych wartości K_I)

ODPORNOŚĆ MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH NA ZUŻYCIE



$$F^* = 1,6 \cdot 10^4 \cdot K_C \cdot \left(\frac{K_C}{H} \right)^3$$

Generalnie ceramiczne materiały konstrukcyjne są zdecydowanie bardziej odporne na zużycie w węzłach tarcia niż metale. Zakres tej odporności jest różny w różnych warunkach współpracy, ale istotne jest to, że jest ona przeniesiona pracę w podwyższonych temperaturach.

Zużycie cierne w temperaturze pokojowej

Zespół		Współczynnik tarcia	Współczynnik zużycia $10^{-6}\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$
Próbka nieruchoma	Próbka obrotowa		
Stal 1%C 760HV	Stal 1%C 760HV	0,5	2
PTFE	Stal 1%C 760HV	0,27	210
Al_2O_3	Al_2O_3	0,4	0,04
Si_3N_4	Si_3N_4	0,5	6
SiC	SiC	0,4	0,6

Zużycie cierne w temperaturze 800°C

Zespół		Współczynnik tarcia	Współczynnik zużycia $10^{-6}\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$
Próbka nieruchoma	Próbka obrotowa		
Al_2O_3	Al_2O_3	0,68	97
Si_3N_4	Si_3N_4	0,58	500
SiC	SiC	0,67	150
SiC-TiB ₂	SiC-TiB ₂	0,52	31
TiN- Si_3N_4	TiN- Si_3N_4	0,8	6,1

ZAAWANSOWANE TWORZYWA KONSTRUKCYJNE - przykłady

No. łożyska ceramiczne



- większa sztywność,
- mniejszy ciężar,
- niższy moment tarcia (mniej ciepła, większa prędkość łatwiejsze smarowanie),
- większa trwałość (szczególnie w trudnych warunkach)
- mniejsza rozszerzalność cieplna (mniejsze luzy),
- odporność na korozję,



- kulki wykonywane są również z TiC oraz SiC

PRZYKŁADY EKSTREMALNYCH OBCIĄŻEŃ



układ uszczelnień pracujących w ekstremalnych warunkach



elementy urządzeń pracujące w warunkach ciągłych przez bardzo długie okresy



obróbka skrawaniem bardzo twardej materii

LITERATURA do wykładu

1. R. Pamuch, Materiały ceramiczne. Zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych, PWN, Warszawa, 1988
2. R. Pamuch, Współczesna materiały ceramiczne, Wyd. AGH, Kraków, 2005
3. R. Pampuch, Siedem wykładów o ceramice, Wyd. AGH, Kraków 2001
4. R. Pampuch, K. Haberko, M. Kordek, Nauka o procesach ceramicznych, PWN, Warszawa, 1992
5. L. Stobierski, Ceramika węglkowa, Wyd. AGH, Kraków, 2005
6. K. E. Oczóś, Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych, OWPRz, Rzeszów, 1996
7. M. F. Ashby, D. Jones, Materiały inżynierskie, Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa, 1995
8. D. Bochenek, Technologia wytwarzania i właściwości multiferroikowej ceramiki typu PFN, Wyd. Uśl, Katowice, 2012
9. M. Szutkowska, Odporność na kruche pękanie spieków ceramicznych stosowanych na ostrza narzędzi skrawających, Zeszyty Naukowe Instytutu Obróbki Skrawaniem nr 85, Kraków, 2005

**JEŚLI WAS ZAINTERESUJE KTÓREŚ ZAGADNIENIE, MOŻECIE ZWRÓCIĆ SIĘ
BEZPOŚREDNIO DO MNIE ŻEBYM WAM POLECIL SZCZEGÓLOWĄ LITERATURĘ**