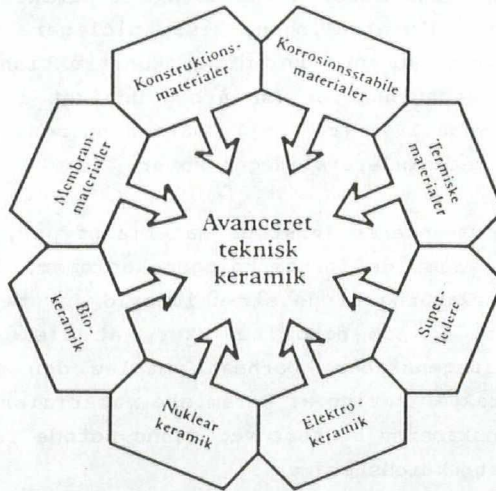


Slidbestandige zirkoniumoxid forstærkede keramiske materialer



O. Toft Sørensen, T. Strauss og L. Dupuy*

Metallurgiafdelingen, Forskningscenter Risø

* Studerende fra Ecole Nationale Supérieure de Ceramique Industrielle,
Limoges, Frankrig

I Indledning

Maskinkomponenter, der arbejder under stærkt slidende og/eller korrosive betingelser, kan med fordel fremstilles ud fra keramiske materialer. Specielt med de såkaldte zirkoniumoxid forstærkede keramer kan opnås en række interessante egenskaber som f.eks. høj trækstyrke, relativ god brudsejhed (sammenlignet med traditionel keramik), stor hårdhed og dermed en god slidstyrke samt god kemisk resistens. Som eksempler på komponenter, hvor en kombination af disse egenskaber er af afgørende betydning for holdbarheden kan nævnes aksler, lejer, skærende værktøjer, dyser, mekaniske forseglinger og keramiske iltensorer.

Mens hovedindsatsen inden for de keramiske materialeforskningsprojekter på Metallurgiafdelingen, Risø, tidligere var koncentreret om udvikling af nye keramiske konstruktionsmaterialer med gode mekaniske egenskaber (se årbog udgivet i forbindelse med DMS's vintermøde 1988 (ref. 1)), satses nu også på en optimering af disse materials slidegenskaber.

I det følgende præsenteres først de materialetyper, der arbejdes med på Risø, samt de forstærkningsmekanismer, der har betydning for egenskaberne af de zirkoniumoxid forstærkede keramiske materialer, og som netop bevirker, at disse materialer har så gode slidegenskaber. Dernæst omtales den metode, der anvendes for karakterisering af keramiske materials slidstyrke samt slidegenskaberne bestemt ved denne metode for en række potentielle konstruktionskeramer.

aksel i Grundfos-pumper: 17000/dag !

II Materialer

Ifølge fasediagrammet kan ren ZrO_2 ved ligevægt og alt efter temperaturen eksistere i tre modifikationer med følgende strukturer:

- kubisk - stabil over 2370°C
- tetragonal - stabil mellem 2370 og 1170°C og
- monoklin - stabil under 1170°C

Ved meget små kornstørrelser eller ved doping med f.eks. Y_2O_3 kan den tetragonale fase opnås i en metastabil form helt ned til stuetemperatur. Dette udnyttes ved anvendelsen af de ZrO_2 forstærkede keramer, idet den metastabile tetragonale fase på grund af spændingsfeltet omkring en revne omdannes martensitisk til den monokliniske form under betydelig volumenudvidelse. Ved denne forstærkningsmekanisme, der også kaldes spændingsinduceret fasetransformation, opstår på grund af volumenudvidelsen trykspændinger i materialet, der effektivt stopper revneudbredelsen. Ved tilsætning af ZrO_2 til keramiske materialer er det således muligt pga. denne mekanisme at opnå endog meget høje trækstyrker; som eksempel kan nævnes TZ3Y20A (tetragonal ZrO_2 (doped med 3 mole% Y_2O_3) med 20 vægt% Al_2O_3), hvor det er lykkedes at fremstille emner med trækstyrker på 2400 MPa! - til sammenligning kan anføres, at trækstyrken for f.eks. Nimonic 90 er på ca. 1000 MPa.

I de ZrO_2 forstærkede keramer kan den martensitiske fasetransformation af t- ZrO_2 ikke blot foregå ved revneudbredelse, men den kan også fremprovokeres i overfladen af emnet ved bearbejdning f.eks. ved slibning eller skæring. Dette giver anledning til dannelsen af et overfladelag med stærke trykspændinger, hvilket foruden at besværliggøre revneinitiering også forøger slidstyrken betydeligt. ZrO_2 forstærket Al_2O_3 har således betydelig bedre slidbestandighed end ren Al_2O_3 .

Foruden spændingsinduceret fasetransformation menes også en anden forstærkningsmekanisme at være virksom i overfladen ved bearbejdning af ZrO_2 forstærkede keramiske materialer, nemlig en omorientering af den tetragonale fase - på engelsk kaldes denne effekt for "domain switching". Denne omlejring er således ikke forbundet med en volumenudvidelse som ved den spændings-

inducerede fasetransformation, men på grund af den rektangulære tetragonale struktur ($a=b \neq c$, $c/a > 1$) antages, at også denne omlejring kan frembringe overfladelag med kraftige trykspændinger. I litteraturen hersker der nogen uenighed, om denne mekanisme virkelig foregår, men ikke desto mindre har vore resultater på Risø vist, at omlejringer af denne type, der let kan detekteres ved røntgendiffraction, altid giver en væsentlig forøgelse af brudstyrken (2) samt en forbedring af slidbestandigheden (se afsnit IV).

Blandt de ZrO_2 -forstærkede keramer findes en række potentielle keramiske konstruktionsmaterialer med meget høje brudstyrker og relativt gode brudsejheder. Blandt de vigtigste kan nævnes de delvis stabiliserede zirkoniumoxider, dvs. ZrO_2 dopet med 2-3 mole% Y_2O_3 , samt dopede zirkoniumoxider med tilsætninger af Al_2O_3 .

I det følgende vil specielt slidbestandigheden af følgende typiske konstruktionskeramer blive omtalt:

TZ2Y, TZ2.5Y og TZ3Y:	tetragonal ZrO_2 dopet med henholdsvis 2, 2.5 og 3 mole% Y_2O_3
TZ3Y40A og TZ3Y60A:	ZrO_2 (3 mole% Y_2O_3) med tilsætning af henholdsvis 40 og 60 vægt% Al_2O_3

samt ren Al_2O_3 (kommercielt produkt, Al23).

III Karakterisering af slidbestandighed

Slidmekanismer:

Alt efter hvilken påvirkning en komponent udsættes for ved en given anvendelse, kan der skelnes mellem to principielt forskellige grundtyper for slid:

adhesivt slid - slid mellem to komponenter af samme eller forskelligt materiale. Friktion har stor betydning for denne slidtype

abrasivt slid - slidpåvirkning af pulverpartikler i opslæmning eller luftstrøm.

Også stødslid (impact slid) kan henregnes til abrasivt slid, idet den pulverisering, der fremkommer ved knusning under slaget, vil frembringe et abrasivt pulverlag mellem komponenten og stødemnet. I dette lag vil kornbevægelsen være bestemt af de samme forhold, som hersker under det rene abrasive slid (3).

I dette arbejde er vi først og fremmest interesseret i abrasivt slid, idet et af formålene med undersøgelsen er udvælgelse af materialer for in-situ målinger med keramiske iltensorer under erosive betingelser. I det følgende skal vi derfor kun betragte denne slidtype.

Ved abrasivt slid af en overflade, der som nævnt forårsages af pulverpartikler, er der to principielle former for bevægelse af partiklerne, den rullende og den skurende (spåntagende bearbejdning). Disse bevægelser giver anledning til henholdsvis lapning og slibning, som det er bekendt inden for præparationen af metallografiske slib. Eksempler på disse to typer abrasivt slid på keramiske materialer er vist på fig. 1 og 2.

Karakteriseringsmetoder/udstyr:

En række standardmetoder er udviklet for karakterisering af abrasivt slid - se f.eks. reference 3. I dette arbejde har vi dog satset på mikroslidmetoden udviklet af E. Fundal, Struers, der endnu ikke er blevet ophøjet til standardiseret metode, men som har en række fordele frem for andre metoder: den er velegnet til laboratorieundersøgelser, den giver god reproducerbarhed og frem for alt, den er meget fleksibel, idet et givet emne let testes under forskellige påvirkninger som f.eks. be-

lastning, kemisk miljø samt type af slidkorn. E. Fundal har foreslået, at metoden kaldes "Struers Mikroslidmåling (The Struer Micro Wear Test)".

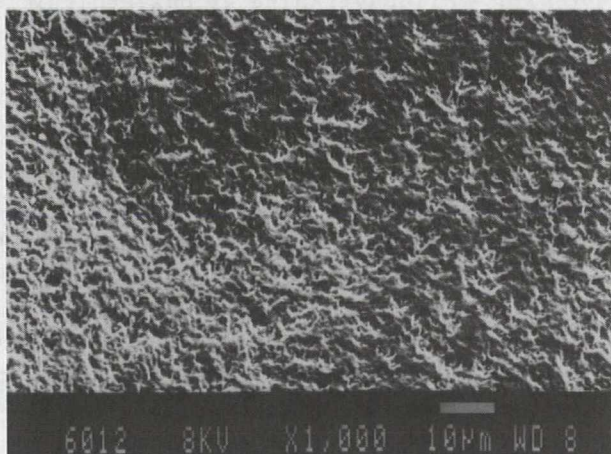


Fig. 1. SEM billede af overflade af ZrO₂-forstærket keramik (TZ3Y60A), udsat for abrasivt slid med rullende SiC korn (lapning).

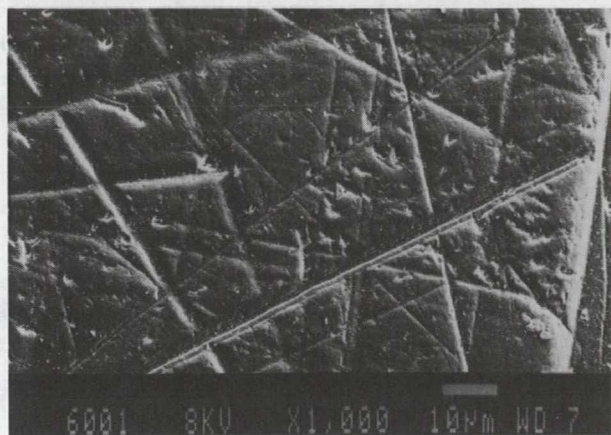


Fig. 2. SEM billede af overflade af ZrO₂-forstærket keramik (TZ3YA), udsat for abrasivt slid af delvis skurende flyveaske korn (spåntagende bearbejdning).

Samme princip som anvendes ved præparation af metallografiske prøver ved slibning og polering, dvs. prøven indstøbt i epoxy, underkastes en "slibning" under en veldefineret belastning og i en veldefineret tid. Prøvens vægttab under denne tid er derfor et mål for slidbestandigheden.

Til disse målinger anbefaler Struer, at der anvendes standardpolermaskinen af typen Abrapol, der specielt er velegnet til disse målinger: den er robust, belastningen kan varieres inden for ret vide grænser, og slibetiden kan forudindstilles. For disse undersøgelser blev dog anvendt en Planopol-maskine (Fig. 3), der er noget simplere (og billigere), men som også gav reproducerbare resultater til trods for, at slibetiden ikke kan forudindstilles med denne maskine.



Fig. 3. Struers Planopol/Pedemax-3 slibe- og polermaskine anvendt til mikroslidmåling.

Målingerne udføres med denne metode i en speciel prøveholder (Fig. 4), hvor tre prøver kan "testes" samtidigt. Med denne prøveholder, der specielt er udviklet til mikroslidmålinger, kan målingerne udføres under høje tryk og ved anvendelse tre stop i hårdmetal sikres, at prøverne altid slides til eksakt samme højde. Under målingen roterer denne prøveholder med en konstant hastighed (ved disse målinger 150 rpm). Ved omhyggeligt arbejde er det muligt at opnå en god reproducerbarhed.

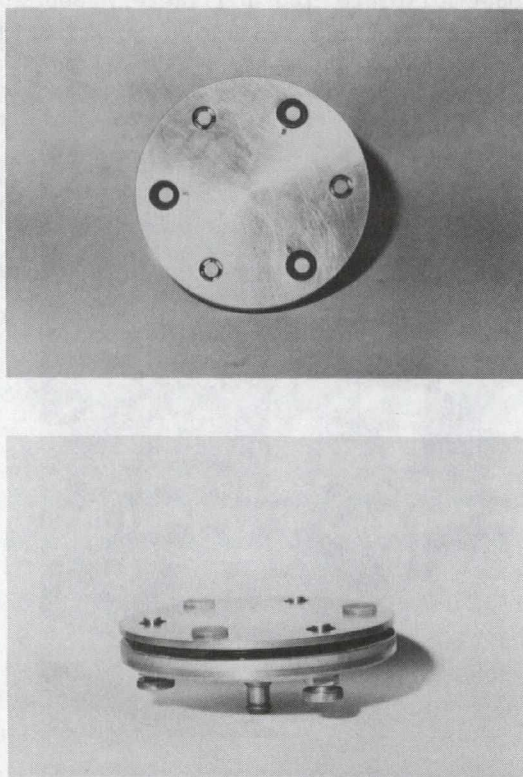


Fig. 4. Prøveholder for mikroslidmåling.

Under målingen presses prøverne med det forudindstillede tryk (i dette arbejde henholdsvis 70 og 245 N) mod en roterende støbejernskive, hvorpå suspensionen af slibemidlet tilføres. Rotationshastigheden af denne skive kan også varieres med den anvendte Planopol, men i disse undersøgelser blev anvendt en fast rotationshastighed på 300 rpm.

Procedure:

En slidprøvning efter denne metode foretages generelt efter følgende procedure:

- (a) Indstøbning af prøven i epoxy.
- (b) Nedslibning dels til frilægning af prøven, dels for at opnå en standardhøjde af den indstøbte prøve.
- (c) Slidmåling under givne betingelser i slidperioder på 20 sek.
- (d) Efter hver slidperiode - udtagning indstøbt prøve fra prøveholder, derefter rensning (ultralyd) og tørring (luftovn ved 60°C og derefter vakuumovn, også ved 60°C).
- (e) Vejning af prøverne med 5 decimaler. Prøverne tørres i vakuumovn til konstant vægt (± 0.00005 g).
- (f) Beregning af akkumuleret vægttab og plotning af dette mod akkumuleret slidtid. Efter en kort indslidningsperiode opnås en ret linje, hvoraf det såkaldte abrasionsindeks let kan beregnes.

Abrasionsindeks:

Abrasionsindekset angiver tykkelsen af det nedslidte lag (f.eks. i μm) pr. slidperiode. Udtrykket for beregningerne af abrasionsindekset ud fra vægttabet pr. slidperiode er:

$$WI = \frac{\Delta W}{A_S(\rho_S - \rho_E) + A\rho_E}$$

hvor WI = abrasionsindeks (wear index) i cm

ΔW = vægttab (i g)

A_S = areal af prøve (cm²)

ρ_S = vægtfylde prøve (g/cm³)

A = totale areal af prøve + epoxy (cm²)

ρ_E = vægtfylde af epoxy (g/cm³)

I stedet for abrasionsindekset er det også almindeligt at karakterisere slidegenskaberne ved volumensliddet, dvs. tabt volumen pr. slidperiode. I det følgende vil vi dog udelukkende betragte abrasionsindekset for de undersøgte materialer.

IV Målinger af slidbestandighed af ZrO₂ forstærkede keramer

Fremstilling af slidprøver:

Cylindriske prøvelegemer (~1 cm² i tværsnitsareal) blev fremstillet ved presning og sintring af kommercielle pulvere (Tosoh, Japan).

Ved fremstillingen blev sintringen foretaget ved henholdsvis 1450 og 1650 °C for at opnå emner med forskellige kornstørrelser.

Efter sintring blev emnerne karakteriseret ved målinger af densitet og porøsitet, ved Vickers mikrohårdhedsmålinger samt med røntgendiffraction (for at detektere indholdet af t- og m-ZrO₂). Endvidere blev mikrostruktur og topografi undersøgt ved SEM dels på sintrede prøver, dels på prøverne efter slidprøving.

HV af SiC 2200-2800 > HV ZrO₂ 1200-
 HV af kvarts 900 < HV ZrO₂ 1600

Egenskaber af sintrede prøver:

- (a) Sintret densitet - 99-100% TD for alle prøver sintret ved 1450°C i 20 hr. og ved 1650°C i 2 hr. Sintring ved 1450°C i 2 hr. gav lavere vægtfylde for TZ3Y40A og TZ3Y60A - henholdsvis 94.95 og 86.80% TD.
- (b) Kornstørrelser - afhænger af temperatur og tid for sintringen. For alle prøver var kornstørrelsen på 0.3, 0.5 og 1 μm ved henholdsvis 1450/2 hr., 1450/20 hr. og 1650/2 hr.
- (c) Mikrostruktur - typisk eksempel vist på Fig. 5.
- (d) Vickers mikrohårdhed - der blev målt værdier mellem 10.2-16.6 GPa for de fremstillede prøver.
- (e) Indhold af m-ZrO₂ - kun ved sammensætningerne TZ2Y og TZ2.5Y blev observeret tilstedeværelsen af m-ZrO₂ efter sintringen - ved 1650/2 h henholdsvis 67.6 og 26.7%.

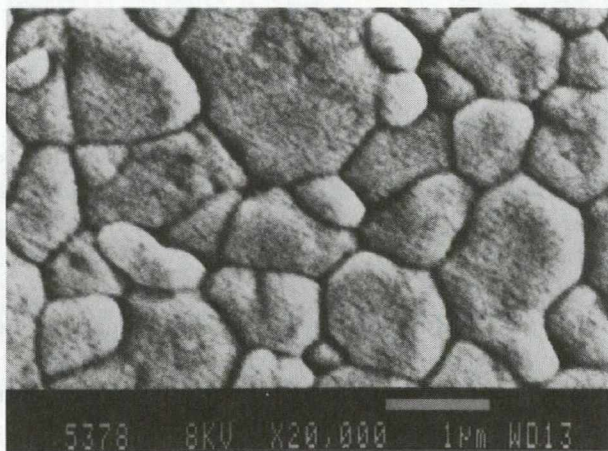


Fig. 5. SEM billede af mikrostruktur af TZ3YA efter sintring ved 1650°C.

Parametre for slidmålinger:

Målinger blev udført med tre typer slibemidler: SiC, kvarts (standard slibemidler) og flyveaske. Sidstnævnte blev anvendt for præliminært at vurdere hvilke af de undersøgte materialer, der vil være bedst egnede til sensorer for in-situ iltmålinger i kraftværker. Slidmålingerne blev foretaget med disse slibemidler som en suspension i butandiol 1,4 - anbefalet af Struers for disse målinger, idet denne alkohol er kemisk neutral og har en passende viskositet (smp. 19.3°C).

Parametrene for slidmålingerne var:

- målingerne blev udført ved stuetemperatur;
- rotationshastigheden for henholdsvis prøveholder og støbejernsskive var 150 og 300 rpm (accelereret slid);
- målingerne blev udført ved to forskellige belastninger: 70 N (74.3 MPa) og 245 N (260 MPa);
- 10 slidmålinger hver på 20 sek. blev foretaget på alle prøver.

Slidbestandighed af ZrO_2 forstærket keramik:

(a) Slidmålinger med SiC

Fig. 6 viser det gennemsnitlige akkumulerede vægttab for diverse prøver sintret ved 1650°C. Det ses, at dette vægttab bliver lineært efter første slidperiode, dvs. indslidningsperioden for disse materialer er meget kort.

Ud fra hældningen af den bedste rette linje bestemt ved lineær regression for hvert materiale (korrelationskoefficienterne lå mellem 0.980 og 0.999) blev opnået følgende abrasionsindeks (μm nedslidning pr. slidperiode) ved en belastning på 70 N:

	1450°C 2 h	1650°C 2 h
TZ3YA	7.17±1.12	9.90±1.88
TZ3Y40A	6.51±0.76	6.21±1.31
TZ3Y60A	13.17±1.40	5.35±0.95
TZ2Y	8.67±1.78	8.72±1.61
TZ2.5Y	8.17±1.77	10.17±1.50
TZ3Y	7.47±1.58	10.31±1.93

WEAR TEST - ABRASIVE : SiC

1650C 2h - Load = 70 N

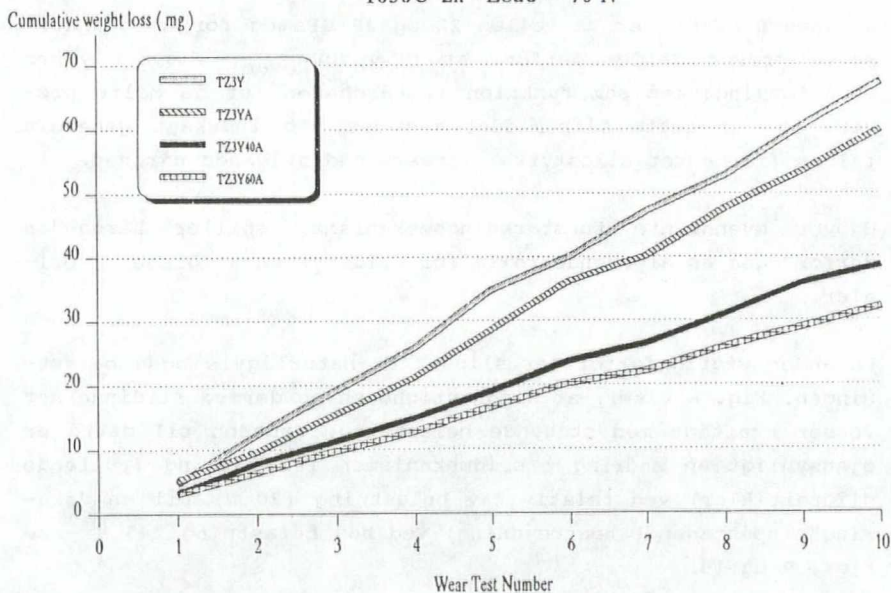


Fig. 6. Akkumuleret vægttab ved slidmåling på diverse keramiske emner sintret ved 1650°C.

Tilsvarende målinger på ren Al_2O_3 (Al23), kommerciel kvalitet) gav et indeks på 125 $\mu m/20$ sek. Slidbestandigheden af disse

ZrO₂-forstærkede keramer er derfor 10-25 gange bedre end for ren Al₂O₃. Dette skyldes først og fremmest dannelsen af et overfladelag under kompression for disse materialer under slid, dels på grund af spændingsinduceret fasetransformation (t → mZrO₂) dels på grund af omorienteringen af t-ZrO₂ som omtalt i afsnit II.

Røntgenanalyser efter 1., 3., 5., 8. og 10. slidperiode har endvidere vist, at dette overfladelag stadig gendannes under nedslidningen, når SiC benyttes som slibemiddel, og disse materialer kan derfor bibeholde deres gode slidegenskaber selv efter kraftig nedslidning.

Hårdheden af SiC er på mellem 22 og 28 GPa og for alle undersøgte prøver gælder derfor, at $HV_{SiC} > HV_{keram}$. Fig. 7 viser abrasionsindekset som funktion af hårdheden for de målte prøver, og for dette slibemiddel ses det, at indekset generelt falder (forbedret slidstyrke) lineært med stigende hårdhed.

Udover ovennævnte forstærkningsmekanismer spiller hårdheden derfor også en afgørende rolle for slidstyrken af disse materialer.

En anden vigtig faktor for sliddet er naturligvis også belastningen. Fig. 8 viser, at slidhastigheden og dermed slidindekset vokser kraftigt med stigende belastning. Grunden til dette er øjensynligt en ændring i slidmekanismen fra lapning (rullende slidpartikler) ved relativ lav belastning (70 N) til en "skuring" (spåntagende bearbejdning) ved høj belastning 245 N - se Figs. 9 og 10.

RELATION WEAR INDEX - HARDNESS

Abrasive : SiC - Load = 70 N

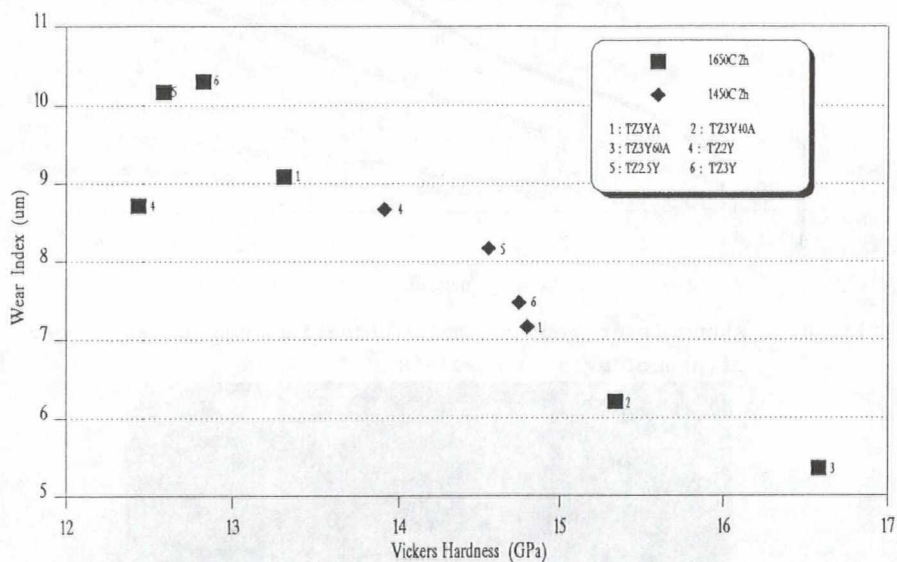


Fig. 7. Abrasionsindeks som funktion af Vickers hårdhed.

WEAR TEST - EFFECT OF LOAD

Abrasive : SiC - 1650C 2h

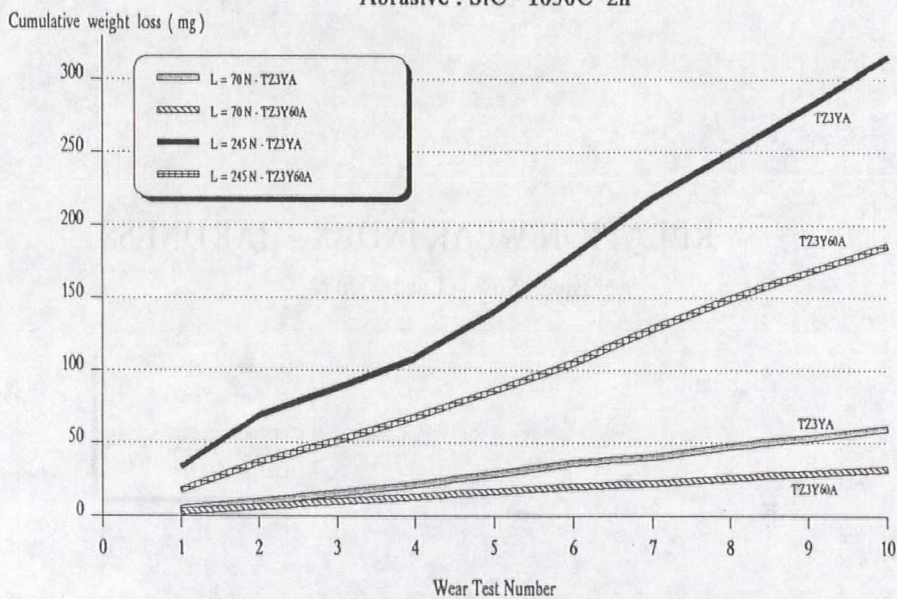


Fig. 8. Akkumuleret vægttab med slidmåling ved belastninger på henholdsvis 70 og 245 N.

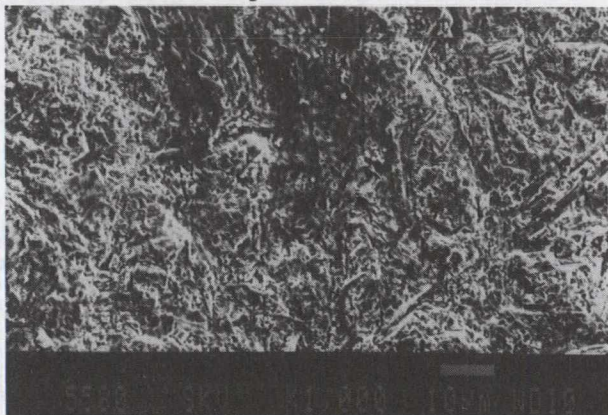


Fig. 9. SEM billede af overflade af TZ3YA keramik, udsat for "lapning" med SiC korn ved en belastning på 70 N.

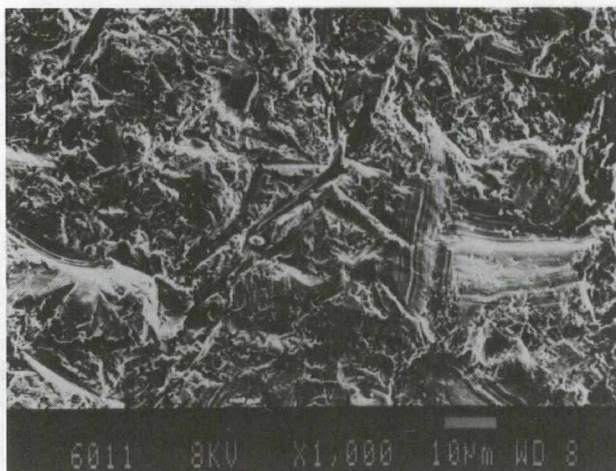


Fig. 10. SEM billede af overflade af TZ3YA keramik udsat for "skurende" SiC korn ved en belastning på 245 N.

(b) Slidmålinger med kvarts

For slibemidlet kvarts gælder, at dette generelt har en lavere hårdhed end emnerne. Slidindekserne bestemt med dette slibemiddel ligger derfor meget lavere, 1.8-4.5 $\mu\text{m}/20$ sek. (ved begge belastninger) end for SiC. Endvidere er det stort set uafhængig af prøveemnernes hårdhed samt af belastningen. Over for disse materialer virker kvarts derfor nærmest som et poleringsmiddel, hvilket fremgår af Fig. 11. Endelig kan nævntes, at fase transformationen $t \rightarrow m\text{ZrO}_2$ ikke kan fremprovokeres med kvarts, mens omorientering af $t\text{-ZrO}_2$ dog stadig finder sted med dette slibemiddel.

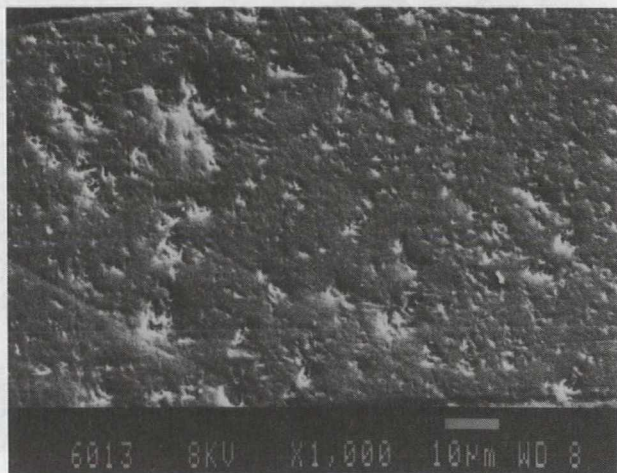


Fig. 11. SEM billede af overflade af TZ3YA (belastning 245 N) efter slidmåling med kvarts.

(c) Slidmålinger med flyveaske:

Målingerne viste, at de undersøgte materialer har nogenlunde den samme slidbestandighed over for flyveaske som over for kvarts - dvs. et slidindeks på 2-3 $\mu\text{m}/20$ sek.

V Sammenfatning

Resultaterne opnået ved denne undersøgelse viser, at ZrO_2 -forstærkede keramiske materialer generelt har en meget god slidbestandighed ved abrasivt slid. Grunden til dette er dels disse materials store hårdhed, dels den forstærkning, der opnås ved spændingsinduceret fase transformation og omlejring af den tetragonale ZrO_2 fase, der frembringer et overfladelag med kraftige trykspændinger.

Disse materialer er derfor interessante for en lang række anvendelser, som f.eks. aksler, lejer, skærende værktøjer, dyser, mekaniske forseglinger samt keramiske sensorer til in-situ iltmåling.

Undersøgelsen viste endvidere, at det ved den anvendte mikroslidmetode var muligt at opnå en god reproducerbarhed. Denne metode kan derfor anbefales for sammenlignende laboratoriemålinger af abrasivt slid.

Referencer

- (1) O. Toft Sørensen, J.J. Bentzen og F.W. Poulsen: Zirkoniumoxidforstærkede keramiske materialer: fremstilling, egenskaber og anvendelser inden for energisektoren. Dansk Metallurgisk Selskabs Årbog 1988, side 299.
- (2) M. El Sayed Ali and O. Toft Sørensen: Effect of Cutting on Fracture Strength of Yttria Partially Stabilized Zirconia. Risø-M-2682, January 1988.
- (3) E. Fundal: Mikroslidmåling til bestemmelse af abrasivt slid. Materialnyt nr. 3:88, Dansk Selskab for Materialprøvning og forskning (DSM), side 5.

Endvidere henvises til følgende rapport, der beskriver de udførte slidmålinger mere detaljeret:

L. Dupuy: Abrasion Wear Testing of Zirconia Toughened Ceramics. Risø-I-390, October 1988.

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..