

MERJENJE OBRABNE OBSTOJNOSTI STRUKTURNE KERAMIKE Al_2O_3

WEAR-RESISTANCE MEASUREMENT OF STRUCTURAL Al_2O_3 CERAMICS

¹Milan Ambrožič, ²Stojana Veskovič Bukudur, ¹Tomaž Kosmač,
¹Kristoffer Krnel, ¹Darko Eterovič, ¹Natalija Petkovič Habe, ¹Irena Pribošič

¹Odsek za inženirsko keramiko (K6), Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana, Slovenija

²Hidria AET, d. o. o., Poljubinj 89, Tolmin, Slovenija

Prejem rokopisa – received: 2008-02-15; sprejem za objavo – accepted for publication: 2008-03-31

Obstojnost keramike proti obrabi med vsakdanjo uporabo je poleg drugih mehanskih lastnosti – trdote, togosti, tlačne in natezne trdnosti ter žilavosti – velikega pomena. Pri obrabni obstojnosti so pomembne mnoge lastnosti, kot so trdota, žilavost, koeficient trenja med stičnimi površinami, morebitne kemične reakcije zaradi močno povišane temperature in nastanek »triboplasti«, tako da je zelo težko najti enolično povezavo med danimi veličinami. Zato je treba obrabno obstojnost posebej kvantitativno opredeliti in jo izmeriti v ponovljivih razmerah. V članku opisujemo preprost in poceni način merjenja obrabne obstojnosti strukturne korundne keramike z običajno napravo za brušenje in poliranje keramičnih vzorcev.

Ključne besede: strukturna keramika, obrabna obstojnost, faktor obrabe

Wear resistance of ceramics in the every-day use is of great importance, besides other mechanical properties, e.g., hardness, stiffness, compressive and tensile strength and toughness. Several characteristics contribute to wear resistance, such as hardness, toughness, coefficient of friction between the surfaces in contact, possible chemical reactions due to highly increased temperature, and the formation of tribofilm, making the search for the unique connection between these quantities very difficult. Therefore, it is necessary to define the wear resistance quantitatively and measure it in repeatable circumstances. A simple and cost-efficient method for wear-resistance measurement of the structural ceramic material alumina with the help of the ordinary grinding/polishing machine for ceramic samples is presented.

Key words: structural ceramics, wear-resistance, wear factor

1 UVOD

Pomembni področji uporabe strukturne keramike sta inženirska in protetična keramika. Strukturna keramika mora imeti zadovoljive mehanske lastnosti: veliko trdnost in trdoto ter čim boljše žilavost. Kjer pa je njena površina izpostavljena vsakodnevnemu trenju z drugimi stičnimi površinami, npr. v sklepnih keramičnih protezah, mora imeti tudi dobro obstojnost proti obrabi.

Zato je treba obrabno obstojnost kvantitativno opredeliti in jo meriti v čim bolj ponovljivih razmerah. Osnova sodobnih meritev na komercialnih napravah je preprosta: z določeno silo je treba pritisniti površino merjenca ob referenčno površino (referenčna površina je lahko iz enakega ali pa drugačnega materiala kot preskušani vzorec), spraviti drsni površini v relativno gibanje in nazadnje izmeriti učinke obrabnega preskusa, npr. izmeriti zmanjšanje prostornine merjenca. Veliko obrabnih preskusov je bilo narejenih na dveh pomembnih inženirskih in biomedicinskih keramičnih materialih: aluminijevem in cirkonijevem oksidu (Al_2O_3 in ZrO_2) in njihovih kompozitov.¹⁻¹¹ Aluminijev oksid (Al_2O_3) – korundna keramika – ima veliko trdoto in zato tudi veliko obrabno obstojnost. Danes se veliko uporablja merilo, da je material dobro obrabno obstojen v vsakdanji uporabi, če ima faktor obrabe po enačbi (1) manjši od vrednosti $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{J}$.^{8,10}

Za vedenje trdih materialov pri trenju in obrabi se je uveljavilo tudi ime "tribološke lastnosti materialov". Ime izhaja iz tega, ker pri stiku in relativnem gibanju razmeroma gladkih površin dveh trdih materialov nastane med njima še tretja plast, na kratko triboplast, in sicer iz aglomeriranih odkrušenih delčkov z ene ali obeh keramičnih površin.⁶ Kemijsko in fazno sestavo triboplasti ter njeno hrapavost, ki seveda močno vpliva na koeficient trenja, lahko preučimo z vrstičnim in presevnim elektronskim mikroskopom (SEM in TEM), rentgensko spektroskopijo, mikroskopom na atomsko silo (AFM), ramansko spektroskopijo, optičnim mikroskopom – profilometrom itd.¹⁻¹⁰ Več poskusov kaže na to, da se po začetnem spreminjanju koeficient trenja med stičnima površinama ustali pri neki vrednosti, kar kaže na to, da ga zares določa nastala triboplast.^{6,7,11}

Krell in Klaffke sta primerjala obrabo površin vzorcev Al_2O_3 , tetragonalnega ZrO_2 (z molskim deležem Y_2O_3 3 %) in kompozita Al_2O_3/TiC (TiC je titanov karbid) pri drgnjenju ob kroglo iz Al_2O_3 pri različnih pogojih (npr. različni vlažnosti zraka).³ Pri tem je imela keramika Al_2O_3 različne povprečne velikosti zrn, od 0,4 μm do 3 μm , odvisno od majhne količine dodatkov, npr. MgO , ki imajo bistven vpliv na potek sintranja. Za Al_2O_3 sta ugotovila, da se z zmanjšanjem kristalnih zrn zmanjša faktor obrabe. Nadalje, vlažen zrak ali tekoča voda med stičnima površinama zmanjšata koeficient

trenja, kar v glavnem vodi do zmanjšanja faktorja obrabe. Faktorja obrabe Al_2O_3 in kompozita Al_2O_3/TiC sta podobna, obraba ZrO_2 pa je večja.

Liu in sodelavci so ugotovili, da dodatek 6 % (prostorninski delež) diopsida, $MgCa(SiO_3)_2$ precej izboljša tribološke lastnosti keramike Al_2O_3 .¹⁰ Med drugim so potrdili splošno znano dejstvo, da pri večjih normalnih silah med drsnimi površinami nastane bolj izrazito puljenje celih zrn, s čimer se močno poveča obraba. Njihova najpomembnejša ugotovitev pa je verjetno ta, da se faktor obrabe $k = 10^{-6} \text{ mm}^3/J$ za čisti Al_2O_3 pri danih pogojih preskusa zmanjša na desetino vrednosti pri 12-odstotnem deležu diopsida.

Čeprav obstajajo komercialne naprave za merjenje obrabne obstojnosti materialov na osnovi enačbe (1), pa si lahko pomagamo tudi z improviziranimi preskusi na običajni napravi za brušenje in poliranje keramičnih vzorcev. Na tak način smo na Odseku za inženirsko keramiko Instituta "Jožef Stefan" izmerili obrabno obstojnost keramike Al_2O_3 , pripravljene na različne načine in z različnimi primesmi.

2 OPREDELITEV OBRABNE OBSTOJNOSTI KERAMIKE

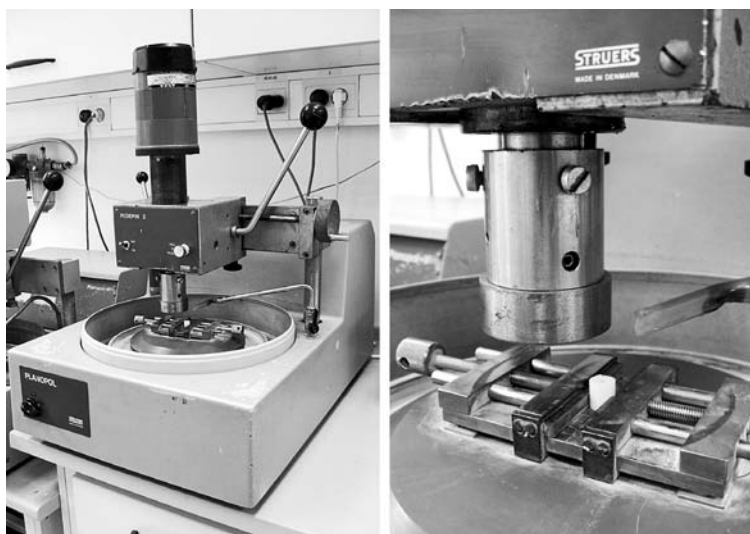
Obraba materiala pri drgnjenju ob enak ali drugačen material je tem večja, čim večja je sila trenja med površinama, ta sila pa narašča s pravokotno silo, ki tišči podlagi eno ob drugo. Obraba narašča tudi s časom drgnjenja oziroma z relativnim premikom med stičnima površinama. Zato je smiselno opredeliti faktor obrabe k takole:

$$k = \frac{\Delta V}{F_n s} \quad (1)$$

kjer je ΔV zmanjšanje volumna materiala oz. preskusnega vzorca zaradi obrabe, F_n je pravokotna (normalna) sila med stičnima površinama, s pa je razdalja, ki jo pri trenju naredi ena površina relativno glede na drugo. Primerna enota za faktor obrabe je npr. mm^3/J . Enačba (1) je v skladu s pričakovanjem, da je zmanjšanje volumna materiala sorazmerno z delom zunanje sile, saj je za trganje medatomskih vezi v materialu potrebna energija, število potrganih vezi pa je sorazmerno tako z volumnom odnesenega materiala kot z dovedeno notranjo energijo. Zavedati pa se moramo, da ta sorazmernost velja le do določene mere, saj so prisotni različni mehanizmi odnašanja materiala s površine. Po drugi strani je sila trenja F_{tr} med stičnima površinama bolj vplivna od normalne sile F_n , saj je delo sile trenja, ki je vzporedna z relativnim gibanjem obeh površin, različno od nič, medtem ko je delo normalne sile nič. Sila trenja je sicer sorazmerna z normalno silo, vendar pa je odvisna tudi od koeficienta trenja k_{tr} : $F_{tr} = k_{tr} F_n$. Tako je lahko pri isti normalni sili F_n in pri sicer enaki keramiki hitrost obrabe zelo različna, če imamo različne koeficiente trenja med stičnima površinama, npr. zaradi oblivanja površin z vodo. Vendar, če je pri neki aplikaciji koeficient trenja vedno enak, je normalna sila sorazmerna s silo trenja, tako da je enačba (1) smiselna.

3 EKSPERIMENTALNO DELO

Zaradi sodelovanja z industrijo (AET – Hidria, Tolmin) nas je zanimala obrabna obstojnost aluminijevega oksida Al_2O_3 . Obrabne preskuse lahko naredimo kar na napravi za poliranje keramičnih vzorcev, če poskrbimo za ponovljive pogoje preskušanja. Postopek obrabnih preskusov na okroglih ploščicah (tabletkah) z uporabo diamantne paste z delci povprečne velikosti 45



Slika 1: a) Struersova polirna naprava z nastavkom Pedepin 2; b) Povečan izrez naprave z nosilcem vzorcev in vpetim preskusnim vzorcem
Figure 1: a) Struers polishing machine with the part Pedepin 2; b) Enlarged section of the machine with the sample holder and attached testing sample

Tabela 1: Vrsta in mere vzorcev: ρ = gostota, M = masa, D_{zun} in D_{not} = zunanji in notranji premer, L = dolžina**Table 1:** Type and dimensions of the samples: ρ = density, M = mass, D_{zun} and D_{not} = outer and inner radius, respectively, L = length

Skupina	Tip	$\rho/(g/cm^3)$	M/g	D_{zun}/mm	D_{not}/mm	L/mm
1	MR52-23	3,76	20,66	9,95	2,30	77,07
2	MR32-23	3,76	20,78	9,95	2,30	77,13
3	KMS96	3,77	21,45	10,21	2,10	77,17
4	Alcoa	3,92	21,52	9,95	2,30	77,22
5	Rjava	3,92	24,08	9,95	2,77	89,13
6	AET	3,78	22,60	10,53	2,30	76,8

μm je bil podrobneje opisan v reviji Vakuumist.¹² Tu opišemo obrabne preskuse, kjer smo vzorce brusili na napravi Pedepin 2 danskega podjetja Struers (**slika 1a**). Iz podjetja AET smo prejeli vzorce v obliki votlih valjev z merami v **tabeli 1**. Vzorce so gredi vodnih črpalk iz serijske proizvodnje. Od celotne dolžine vzorcev smo za posamezni preskus odrezali kose, dolge okrog 20 mm (**slika 1b**). Keramik je bilo šest vrst, glede na vrsto uporabljenih keramičnih prahov in dodanih primesi. Na primer oznaka AET (tip 6) pomeni keramiko iz mešanice več vrst začetnih prahov, ki jih v AET navadno uporabljajo za serijsko proizvodnjo bele korundne keramike, medtem ko ima rjava keramika (tip 5) primešan manganov in titanov oksid. Značilna temperatura sintranja teh vzorcev je bila 1640 °C, le za rjavo keramiko je bila ta temperatura 1300 °C. Gostote keramik so bile izmerjene z Arhimedovo metodo, čeprav bi jih lahko preprosto izračunali iz mase in dimenzij vzorcev.

Že pri žaganju preskusnih dvocentimetrskih kosov z diamantno žago pri ponovljivih pogojih (enaka obtežba, temeljito očiščenje lista žage pred žaganjem itd.) smo dobili prvo dokaj zanesljivo informacijo o obrabni obstojnosti različnih keramik. Časi žaganja, ki so se gibali okrog vrednosti 5 min ali več, so se namreč za različne skupine zelo razlikovali, medtem ko so si bili za vzorce iz iste keramike med seboj podobni. Daljši čas žaganja nakazuje večjo obrabno obstojnost keramike (**tabela 2**). Sam obrabni preskus na napravi Pedepin je potekal takole: Vzorec smo pritrdili na natančno označeno mesto na nosilcu in ga najprej na kratko zbrusili z bolj grobo brusno ploščico z diamantnimi zrnji, tako da smo poskrbeli za planparalelnost obdelovalne površine z drugo brusno ploščico v nadaljevanju preskusa. Vzorec smo stehali, nato pa ga obrusili s finejšo ploščico trikrat po 1 min (za preskus ponovljivosti). Po vsaki minuti brušenja s finejšo ploščico smo vzorec ponovno stehali in izračunali izgubo mase/volumna. Pred vsakim tehtanjem smo vzorec očistili v ultrazvočni kopeli z acetonom. Zelo pomembno za ponovljivost rezultatov je bilo tudi čiščenje brusnih ploščic pred vsakim preskusom.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Ker smo preskuse izvajali pri nespremenljivih pogojih (stalna normalna sila $F_n \approx 50$ N, frekvenca vrtenja brusne ploščice 917 min^{-1} , frekvenca vrtenja nosilca

vzorcev 300 min^{-1} itd.), nismo vsakič računali faktorja obrabe po enačbi (1), temveč nam je zadostovala primerjava zmanjšanja njihove prostornine. Izidi meritev so prikazani v **tabeli 2**. Naprava Pedepin nima vgrajenega merilnika normalne sile, zato je zgoraj omenjena vrednost 50 N le groba ocena, ki smo jo dobili z uporabo tehtnice. Na osnovi podatkov iz tabele ($\langle V \rangle \approx 100$ mm^3), ocenjene sile ($F_n \approx 50$ N) in relativne drsne poti ($s \approx 65$ m, izračunali smo jo na osnovi frekvenc vrtenja (števila obratov na minuto) polirne ploščice in nosilca vzorca, ekscentričnosti osi obeh vrtenj in časa preskusa) smo ocenili faktor obrabe: $k \approx 0,03$ mm^3/J . Ta vrednost je zelo velika v primerjavi s tistimi, navedenimi pri običajnih preskusnih pogojih v literaturi, vendar pa je brušenje z brusno ploščico veliko bolj agresivno kot npr. medsebojno drgnjenje gladkih keramičnih površin. Žaganih površin vzorcev nismo spolirali pred preskusom z brušenjem in pričakovati je bilo, da bi bila obraba na začetku spoliranih površin veliko manjša. Dodatni preskusi so pokazali, da zmanjšanje volumna vzorcev ni premo sorazmerno s časom, temveč se hitrost obrabe zaradi nastanka triboplasti hitro zmanjšuje. Za primerjavo: faktor obrabe za laboratorijske Al_2O_3 -tabletko, na katerih smo naredili predhodne obrabne preskuse z drgnjenjem ob fino polirno ploščo, na katero smo polivali redko vodno suspenzijo diamantnih delcev povprečnega premera 45 μm ,¹² je bil $6 \cdot 10^{-4}$ mm^3/J , vrstni red različnih keramik po obrabni obstojnosti pa je bil podoben kot pri preskusu z brusno ploščico. Ena najpomembnejših veličin pri obrabi materiala, koeficient trenja, namreč zelo variira pri različnih preskusnih pogojih. Kljub tem razlikam pa je preskus z diamantno brusno ploščico poceni, preprost in hiter, daje osnovno informacijo o obrabni obstojnosti in tudi obdelovalnosti različnih keramik, obe lastnosti (oziroma kompromis med njima) pa sta pomembni za industrijsko tehnologijo.

Časa žaganja pri vzorcih skupin 3 in 6 sta samo informativna, saj imajo ti vzorce bistveno drugačno ploščino prereza (**tabela 1**), čas žaganja pa je seveda odvisen tudi od te veličine. Po drugi strani smo ugotovili, da različni prerezi vzorcev skoraj nič ne vplivajo na zmanjšanje volumna med preskusom; to smo preverili s primerjavo zmanjšanja volumna za isto keramiko (isti votli valj na njegovem koncu, ki ima drugačen premer votline kot v sredini valja). Iz tabele 2 je razvidno, da imajo keramike skupin 2, 3 in 6 približno

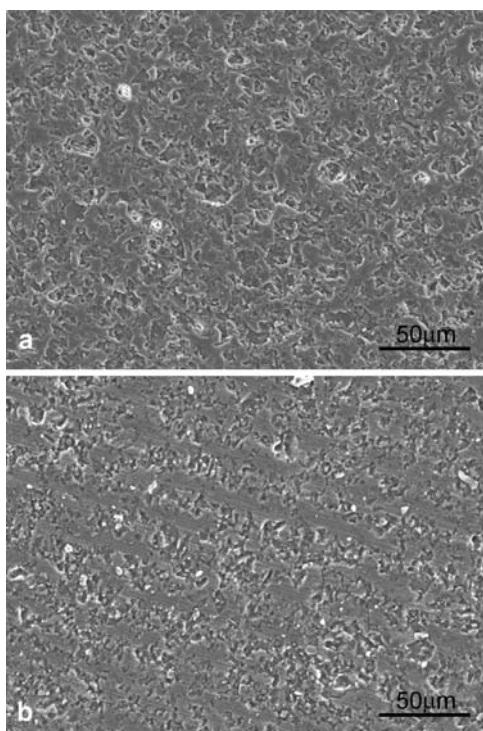
enako obrabno obstojnost, sledi keramika 1, manj obstojni pa sta keramiki 4 in 5. Časi žaganja potrjujejo rezultate za zmanjšanje volumna med preskusi: večji volumenski obrabi ustreza daljši čas žaganja vzorcev.

Tabela 2 Rezultati žaganja in obrabnega preskusa: $\langle t \rangle$ in δt sta povprečni čas in standardna deviacija časa žaganja vzorcev z diamantno žago (3 ali 4 meritve), $\langle V \rangle$ in δV sta povprečno zmanjšanje volumna vzorcev med enominutnim preskusom in ustrezna standardna deviacija (3 meritve)

Table 2 Results of sawing and wear test: $\langle t \rangle$ and δt are average time of sawing of samples with the diamond saw and its standard deviation, respectively (3 or 4 measurements), $\langle V \rangle$ and δV are average volume loss of samples after 1-minute test and the corresponding standard deviation, respectively (3 measurements)

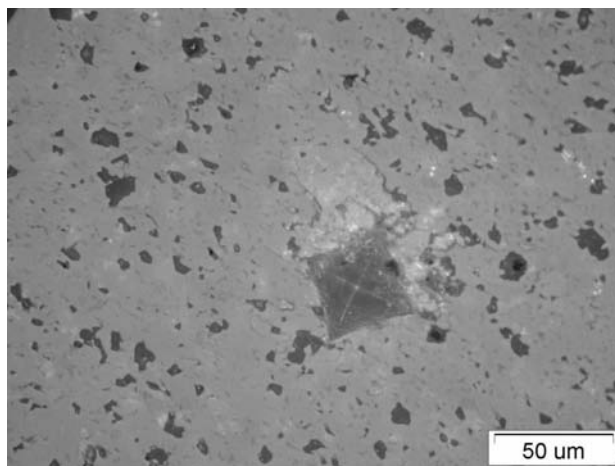
Skupina	$\langle t \rangle / (\text{min}:\text{s})$	$\delta t / \text{s}$	$\langle V \rangle / \text{mm}^3$	$\delta V / \text{mm}^3$
1	6:44	7	106	6
2	7:28	7	79	2
3	6:26 (inf)	–	78	3
4	5:11	12	147	10
5	4:08	4	158	1
6	8:09 (inf)	–	83	1

Površine vzorcev po žaganju in preskusnem brušenju smo si ogledali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). **Slika 2** prikazuje značilno površino po žaganju in brušenju. Slike za vse vrste keramike so si podobne. S slike lahko razberemo, da je glavni mehanizem pri žaganju in brušenju abrazija kristalnih zrn z diamantnimi delci, puljenje celih kristalnih zrn s površine pa je manj pomembno.



Slika 2: SEM-fotografija žagane (a) in brušene (b) površine keramike skupine 3

Figure 2: SEM-photograph of the sawed (a) and ground (b) surface of the ceramics from group 3



Slika 3: Fotografija slike optičnega mikroskopa površine keramike skupine 3 z odtisom Vickersove piramide. Na sliki je dobro opazna tudi poroznost keramike.

Figure 3: Optical-microscope photograph of the surface of ceramics from group 3 with the Vickers-pyramid indentation. The porosity of the ceramic material is also evident.

Izmerili smo tudi trdoto različnih keramik z Vickersovim odtisom z diamantno piramido pri dveh obtežitvah, 2 kg in 5 kg. Pri tej metodi izračunamo trdoto z velikostjo odtisa (pod optičnim mikroskopom vidimo kvadrat, **slika 3**, sicer pa ima odtis obliko pravilne 4-strane piramide). Značilne vrednosti trdote so okrog 15 GPa, med različnimi keramikami so sicer vidne razlike v trdoti, a precej manjše kot razlike v obrabnem preskusu in tudi ni očitne korelacije med trdoto in obrabno obstojnostjo. Na slikah z optičnega mikroskopa smo ocenili poroznost keramik: le-ta je velikostnega reda 10 % in ni opaziti bistvenih razlik za različne keramike. Enako velja za povprečno velikost in velikostno porazdelitev por: pore so v povprečju velike nekaj mikrometrov in so pri rjavi keramiki nekaj manjše kot drugod. Povprečno velikost kristalnih zrn smo izračunali z analizo SEM (Scanning Electron Microscope = vrstični elektronski mikroskop)-slik poliranih in termično jedkanih površin keramičnih vzorcev, njena vrednost pa je okrog 3 μm. Različne keramike torej nimajo očitnih razlik v mikrostrukturi in je verjetno za njihovo različno obrabno obstojnost odločilna morebitna razlika v strukturi snovi med kristalnimi zrni.

5 SKLEP

Tudi z improviziranimi preprostimi preskusi na standardni napravi za brušenje in poliranje vzorcev se da dokaj zanesljivo primerjati obrabno obstojnost različnih keramičnih materialov.

6 LITERATURA

- ¹ Birkby I., Harrison P., Stevens R., The effect of surface transformation on the wear behaviour of zirconia TZP ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 5 (1989), 37–45

- ² Fischer T., Anderson M. P., Jahanmir S., Influence of fracture toughness on the wear resistance of yttria-doped zirconium oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 2, 252–257
- ³ Krell and D. Klaffke, Effects of grain size and humidity on fretting wear in fine-grained alumina, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, and zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 5, 1139–1146
- ⁴ Gee M. G., Jennett N. M., High resolution characterisation of tribochemical films on alumina, *Wear* 193 (1996) 2, 133–145
- ⁵ Morita Y., Nakata K., Ikeuchi K., Wear properties of zirconia/alumina combination for joint prostheses, *Wear* 254 (2003) 1–2, 147–153
- ⁶ Kalin M., Hockey B., Jahanmir S., Wear of hydroxiapatite sliding against glass-infiltrated alumina, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 1, 27–36
- ⁷ Basu B., Vleugels J., Van der Biest O., Microstructure-toughness-wear relationship of tetragonal zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 7, 2031–2040
- ⁸ Kerkwijk B., Garcya M., Van Zyl W. E. et al., Friction behaviour of solid oxide lubricants as second phase in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and stabilised ZrO_2 composites, *Wear* 256 (2004), 182–189
- ⁹ Novak S., Kalin M., Lukas P., Anne G., Vleugels J., Van der Biest O., The effect of residual stresses in functionally graded alumina-ZTA composites on their wear and friction behaviour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1, 151–156
- ¹⁰ Liu C., Zhang J., Sun J., Zhang X., Tribological properties of pressureless sintered alumina matrix ceramic materials improved by diopside, *J. Eur. Ceram. Soc.*, in print
- ¹¹ Singha Roy R., Guchhait H., Chanda A., Basu D., Mitra M. K., Improved sliding wear-resistance of alumina with sub-micron grain size: A comparison with coarser grained material, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007), 4737–4743
- ¹² Ambrožič M., Obrabna obstojnost keramike, *Vakuumist* 27 (2007) 3, 10–15