

Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași

Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor Materiale avansate și tehnici de analiză experimentală

MATERIALE CERAMICE AVANSATE

Note de curs

Nicanor Cimpoeşu

Domeniul materialelor ceramice structurale avansate este recunoscut pe scară largă ca fiind un domeniu din ce în ce mai important pentru oamenii de știință din aria ingineriei materialelor, tehnologiilor spațiale, al ingineriei mecanice și tribologice, biotehnologii, chimiei și al domeniului medical. Evoluțiile recente în ceea ce privește înțelegerea noțiunilor fundamentale ale științei materialelor au permis un progres impresionant în încercările de a dezvolta materialele ceramice structurale inteligente și foarte dure. Progresul în domeniul materialelor ceramice structurale avansate necesită în mod clar o înțelegere aprofundată a mai multor discipline, precum și dezvoltarea de noi metodologii de proiectare pentru a obține proprietăți noi și mai bune în termeni de performanță fizică, tribologică, comportament la temperaturi ridicate și chiar în medii biologice. Din această perspectivă, acest curs a fost structurat în diverse secțiuni tematice, fiecare dintre ele conținând un număr de subcapitole.

Prima secțiune a acestui curs a fost concepută pentru a facilita înțelegerea acestui domeniu cititorilor care nu au cunoștințe în domeniul procesării și al proprietăților materialelor ceramice structurale. Concepând conținutul acestui curs, dorim să motivăm studenții și tinerii cercetători, dar și să oferim experților din domeniu un echilibru normal de subiecte pentru activitățile didactice și academice. Este de așteptat ca de acest curs, dacă este folosit ca text, să beneficieze studenții din anii superiori de la ciclurile de licență și de master dar și cei din primul an al ciclului de pregătire doctorală.

Acest curs ilustrează câteva exemple recente ale dezvoltării de noi compoziții a materialelor ceramice sau a ceramicilor cu microstructură fină și proprietăți pentru diverse aplicații inginerești, acoperind în același timp elementele fundamentale necesare pentru a înțelege progresul realizat în știința materialelor ceramice. În acest curs sunt descrise în mod adecvat elementele fundamentale ale proprietăților mecanice și ale prelucrării materialelor ceramice, subliniind în același timp unele dintre progresele recente în instrumentele de prelucrare pentru fabricarea materialelor ceramice masive sau sub formă de straturi subțiri pentru acoperire.

În plus, autorii consideră de o importanță deoasebită materialele ceramice foarte dure (faze MAX, zirconia [ZrO₂] și ceramică pe bază de SiAlON) proiectate pentru aplicații structurale. Utilizarea ceramicii avansate sub forma de acoperiri pentru aplicații de înaltă temperatură este, de asemenea, abordată. În plus, această carte tratează în mod pertinent o nouă și atrăgătoare zonă, respectiv cea a compozitelor și a biomaterialelor nanoceramice. O caracteristică importantă a acestui curs este aceea că două secțiuni revizuiesc și reîmprospătează familiarizarea cititorului cu fundamentele corelației structură-proprietate, precum și cu aspectele de bază ale procesării, iar secțiunile ulterioare care acoperă domeniile tematice încep, de asemenea, cu un capitol general pentru o înțelegere mai ușoară a întregului conținut al cursului. Fiecare zonă tematică acoperă, de asemenea, cele mai importante sisteme ceramice.

CUVÂNT ÎNAINTE

Materialele ceramice sunt recunoscute de mult timp ca materiale fragile, ceea ce la rândul său le-a limitat aplicațiile. Cu apariția ceramicilor mai dure, totuși, utilitatea lor a crescut concomitent. Acest curs explică cum și de ce materialele ceramice structurale avansate reprezintă astăzi o industrie de miliarde de dolari care este încă în creștere. Ceramica este din ce în ce mai utilizată atât sub formă monolitică și sub formă compozită, în aplicații avansate aerospațiale, auto, biomedicale, industriale și de consum. Marea majoritate a cărților care tratează subiectul ceramicii structurale și a utilizărilor lor sunt compilații editate sau lucrări de la conferințe, care sunt de puțin folos pentru cineva care încearcă să obțină o abordare mai bună a subiectului. Deoarece sunt orientate către cercetători și oameni de știință care sunt mai mult sau mai puțin familiarizați cu subiectele la îndemână, aceste compilații nu încearcă să explice știința fundamentală din spatele subiectelor pe care le discută. Acest curs încearcă să reducă decalajul de la elementele de bază la aplicațiile care folosesc materiale ceramice.

Acest curs este împărțit în șapte secțiuni. Prima, introduce ceramica și elementele de bază din spatele formării lor, precum și proprietățile lor mecanice și modul în care sunt cuantificate. A doua secțiune tratează sinteza pulberilor ceramice, compactarea și sinterizarea acestora pentru obținerea produselor finale. Al treilea trece în revistă acoperirile și pulverizarea termică a materialelor ceramice. Secțiunea IV se referă la durificarea zirconiului, a SiAlONurilor și a fazelor MAX. Secțiunea V are în vedere ceramicele folosite la temperaturi ultraridicate și prelucrarea lor, proprietățile mecanice și rezistența la oxidare. Penultima secțiune trece în revistă lucrările privind ceramica nanostructurată, atât sub formă monolitică, cât și sub formă compozită. Ultima secțiune tratează bioceramica și utilizările acestora.

CAPITOLUL 1. FUNDAMENTELE NATURII ȘI A CARACTERISTICILOR MATERIALELOR CERAMICE

MATERIALELE CERAMICE: DEFINIȚIE ȘI CARACTERISTICI

În acest capitol, sunt discutate proprietățile generale ale materialelor ceramice cu referire la alte clase primare de materiale. Mai mult, este abordată necesitatea dezvoltării ceramicilor de înaltă rezistență, cu duritate ridicată, rezistență mecanică și rezistență la uzură. Sunt discutate și teme legate de dezvoltarea materialelor ceramice pentru aplicații la temperaturi ridicate.

1.1. CLASIFICAREA MATERIALELOR

Există un consens general legat de faptul că materialele tehnice pot fi clasificate în trei clase principale: metale și aliaje; ceramice și sticle, și polimeri. Dintre aceste trei clase primare, metalele, aliajele metalice și polimerii sunt, de departe cele mai utilizate pe scară largă în comparație cu materialele ceramice și sticlele pentru diverse aplicații structurale și inginerești. Cu toate acestea, ceramicele au atras atenția în comunitatea științifică în ultimele trei decenii cu dimensiuni și forme diferite folosind tehnici de fabricație reproductibile ^[1-4]. În mod similar, polimerii au avantaje distincte în ceea ce priveste densitatea lor scăzută, flexibilitatea ridicată și capacitatea de a fi modelate în diferite forme și dimensiuni. Cu toate acestea, materialele polimerice au punct de topire scăzut (mai puțin de 400 °C), precum și rezistență foarte mică și modul elastic mare. Comparativ cu ceramica, metalele au o duritate mult mai mică și multe materiale metalice utilizate în mod obișnuit au un punct de topire mult mai mic (< 2000 °C). Din această perspectivă, ceramica și sticlele au proprietăți avantajoase, inclusiv refractaritatea (capacitatea de a rezista la temperaturi ridicate), rezistența la temperaturi ridicate, punctul de topire ridicat și proprietăți mecanice bune (duritate, modulul de elasticitate și rezistență la compresiune). Având în vedere o combinație atât de atractivă de proprietăți, ceramica este considerată un material potențial pentru aplicațiile structurale la temperaturi ridicate și diverse aplicații tribologice care necesită o duritate ridicată și o rezistență bună la uzură.

În ciuda unor astfel de aplicații potențiale, utilizarea pe scară largă a ceramicilor a fost limitată, din cauza fragilității lor (rezistență slabă la solicitare) și a variabilității proprietăților mecanice. Pentru a combina diferite proprietăți avantajoase ale celor trei clase de materiale primare, se dezvoltă o clasă de materiale derivate - adică materialele compozite. Compozitele sunt, în general, definite ca o clasă de materiale care cuprind cel puțin două faze microstructurale strâns legate între ele pentru a oferi proprietăți superioare (de exemplu: modulul de elasticitate, duritatea și rezistența mecanică) adaptate pentru aplicații specifice; este de așteptat ca o proprietate specifică a unui compozit să fie mai bună decât simpla adăugare a acelei proprietăți la fazele constitutive. În funcție de faptul că metalele, ceramica sau polimerii cuprind mai mult de 50 % în volum dintr-un compozit, acesta poate fi clasificat în continuare ca un compozit cu matrice metalică (MMC), un compozit cu matrice ceramică (CMC) sau respectiv un compozit cu matrice polimerică (PMC). Din punct de vedere microstructural, un compozit conține o matrice (metal, ceramică, polimer) și o fază de armare. Faza matricei cristaline poate avea o structură echiaxată sau alungită de grăunti; faza de armare poate avea diferite forme, de exemplu particule, fire și fibre. Formele de armare pot fi distinse în ceea ce privește raportul de aspect: particulele pot fi sferoidale; firele au un raport mai mare (> 10); fibrele au cel mai mare raport în materialele compozite. Este recunoscut faptul că utilizarea fibrelor sau a firelor poate duce la obținerea unor materiale compozite cu proprietăți anizotrope (proprietăți diferite în direcții diferite).

În ceea ce privește nomenclatura, este o practică obișnuită să fie desemnat un compozit ca M-R_p, M-R_w sau M-R_f, unde M și R sunt matricea și, respectiv, ranforsantul și indicii (p, w, f) indică în esență prezența armăturilor sub formă de particule (p), fire (w) sau, respectiv, fibre (f). Un MMC larg cercetat este Al-SiCp compozit; Mg – SiCp este dezvoltat ca un compozit ușor; mai multe MMC-uri sunt utilizate ca piese auto și componente structurale. Unele exemple populare de CMC includ Al₂O₃-ZrO₂ și Al₂O₃-SiCw; aceste CMC sunt de obicei utilizate ca piese de uzură și inserții pentru unelte de tăiat. Pentru aplicații aerospațiale sunt utilizate diverse PMC-uri legate cu rășină.

1.2. PERSPECTIVA ISTORICĂ: DEFINIȚIE ȘI CLASIFICAREA MATERIALELOR CERAMICE

În ceea ce privește istoria ceramicii, cuvântul "ceramică" este derivat din cuvântul grecesc *keramikos*, care înseamnă literalmente "pământul olarului". Din punct de vedere istoric, utilizarea argilei arse, a ceramicii comerciale și a industriilor ceramice existente poate fi datată din 14.000 î. Hr., 4000 î. Hr. și, respectiv, 1500 î. Hr. Dovezile timpurii ale utilizării materialelor pe bază de argilă sau ceramică au fost găsite în Harappan, în China, în Grecia și în multe alte

zone cu civilizații. Un număr mare de elemente din ceramică tradițională a fost produs folosind tehnologia ceramică convențională. Formele timpurii ale glazurilor decorative colorate datează din 3500 î. Hr. Roata olarului, inventată în jurul anului 2000 î. Hr., a revoluționat fabricarea olăritului; porțelanul a apărut în China în jurul anului 600 d. Hr. Plăcile vitrate au fost folosite pentru decorarea pereților celebrului Turn Babel și a Porții Ishtar din vechiul oraș Babilon (562 î. Hr.). În figura 1.1. este indicată creșterea tehnologiei ceramice de la epocile preistorice până la secolul al XX-lea. Este clar că, odată cu dezvoltarea tehnologică, sunt posibile acum câteva aplicații mai noi în domeniile de înaltă tehnologie, de exemplu industriile biomedicale și cele electronice.



Figura 1.1. Evoluția istorică care ilustrează creșterea aplicațiilor și a industriei materialelor ceramice ^[30]

O definiție corectă și exactă a ceramicii este foarte dificilă. În general, ceramica poate fi definită ca o clasă de materiale anorganice nemetalice ^[5] care au legături ionice și/sau covalente și care sunt fie prelucrate, fie utilizate la temperaturi ridicate. Figurile 1.1. - 1.4. ilustrează două aspecte diferite: (1) evoluția istorică a dezvoltării ceramicii chiar de la ceramica tradițională la cea mai avansată ceramică folosită la compozite și (2) ilustrarea diferitelor utilizări actuale ale ceramicii și a compozitelor acestora.



Figura 1.2. Exemplele ilustrative ale utilizării ceramicii tehnice: inserții și componente pentru sculele ceramice de nitrură de siliciu (Si₃N₄) (a), bile de supapă pentru reținere din nitrură de siliciu cuprinse între aproximativ 20 mm și 40 mm în diametru (b) și o supapă experimentală pentru automobile bazată pe nitrura de siliciu (c) ^[30]

Pentru un învățător "ceramica" înseamnă o ceașcă de cafea sau un obiect sanitar produse ceramice tradiționale. Deși utilizarea principală a ceramicii din ultimele decenii s-a concentrat pe domenii precum materiale de construcții, veselă și articole sanitare, progresul științei ceramicii de la începutul anilor 1990 a permis aplicarea acestei clase de materiale să evolueze de la domenii tradiționale la tehnologii de vârf, precum cel aerospațial, nuclear, electronic și biomedical, printre altele ^[6]. Acesta este motivul pentru care, în multe manuale, ceramica este clasificată în ceramică tradițională și ceramică pentru inginerie.



Figura 1.3. Utilizarea garniturilor de carbură de siliciu ca componente structurale ^[30]

Ceramica tradițională se bazează în mare parte pe siliciu sau argilă și implică de obicei procese de fabricare cu costuri reduse. O mare secțiune transversală de oameni din lumea în curs de dezvoltare este încă familiarizată cu utilizarea ceramicii tradiționale. Pe de altă parte, ceramica tehnică este fabricată din pulberi ceramice de înaltă puritate, iar proprietățile lor pot fi manipulate prin variația parametrilor procesului de obținere și, prin urmare, a microstructurii.



Figura 1.4. O altă zonă emergentă a ceramicii oxidice este prezentată: modulul celular de combustibil cu oxid solid tubular (a) și modulul SOFC planar experimental (b) ^[30].

De asemenea, ceramica tehnică este, de departe, mai scumpă decât ceramica tradițională. În acest curs, accentul se pune pe discutarea structurii, prelucrării, proprietăților și aplicațiilor sistemelor ceramice de inginerie, în special asupra corelațiilor structură-proprietate. Pe baza aplicațiilor lor, ceramica tehnică este de obicei clasificată în două clase majore: ceramică structurală și ceramică funcțională. În timp ce aplicațiile ceramicii structurale necesită optimizarea rezistenței mecanice, durității, și a rezistenței la uzură ^[7], performanța ceramicii funcționale este controlată de proprietățile electrice, magnetice, dielectrice, optice și de altă natură ^[6].

În general, ceramica structurală poate fi clasificată, în continuare, în două clase:

- (1) ceramică oxidică (Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂ etc.) și
- (2) ceramică neoxidică (SiC, TiC, B₄C, TiB₂, Si₃N₄, TiN etc.).

Diverse capitole din acest curs se concentrează asupra mai multor materiale ceramice structurale. Cu toate acestea, structura cristalină a unor ceramice funcționale importante este discutată în capitolul 2.

1.3. PROPRIETĂȚILE CERAMICILOR STRUCTURALE

În general, ceramica are multe proprietăți utile, cum ar fi duritatea ridicată, rigiditatea și modulul de elasticitate, rezistența la uzură, rezistența mare la temperaturi ridicate și rezistența la coroziune asociată cu inerția chimică ^[7]. Progresia temporală a dezvoltării ceramicilor avansate este prezentată în Figura 1.1. S-a raportat că o rezistență la flexiune mai mare de 1 GPa poate fi atinsă acum în cazul ceramicelor oxidice și că o rezistență specifică (raportul rezistență-densitate) mai mare de 2 poate fi obținut în unele compozite. În general, o creștere de 50 de ori a rezistenței specifice este acum realizabilă cu ceramice avansate, comparativ cu cea din ceramica primitivă tradițională. În timp ce diverse industrii folosesc în continuare majoritatea oțelurilor de scule de mare viteză, se poate obține o creștere de 10 ori a vitezei de tăiere cu ajutorul inserțiilor de scule ceramice sau Cermet. În ceea ce privește temperatura maximă de funcționare, superaliajele pe bază de Ni sunt de obicei utilizate la 1000° C. În schimb, unele nitruri și unele ceramice oxidice pot fi utilizate la temperaturi de aproape 1500° C. Deși polimerii au cea mai mică densitate, multe dintre ceramice (alumină, SiC) au jumătate din densitatea materialelor pe bază de vel.

Prin urmare, operațiile de strunjire sau tăiere de mare viteză sunt posibile cu inserții de scule pe bază de ceramică sau cermet. Mai des, densitatea devine o limitare sau o cerință în selectarea ceramicii pentru aplicații structurale, de apărare, biomedicale și de altă natură: implanturile osoase necesită o densitate similară cu cea a osului; aplicațiile aerospațiale necesită o densitate minimă, cu o rezistență excepțională la fluaj; și penetratorii cu energie ridicată vizează omologii lor cu o densitate mare. În ceea ce privește modulul de elasticitate sau duritatea, ceramica este mult mai bună decât toate metalele refractare. Ca exemplu al durității ceramicii cunoscute în mod obișnuit, cea a Al₂O₃ este în jur de 19 GPa, care este aproape de 3 ori mai mare decât valoarea durității oțelului martensitic complet durificat (~ 7 GPa). După cum este discutat în acest curs, numeroase materiale ceramice, cum ar fi TiB₂, pot avea o duritate de aproximativ 28 GPa sau mai mare. De asemenea, modulul elastic al Al₂O₃ este în jur de 390 GPa, care este aproape dublu față de cel al oțelurilor (210 GPa). Modulul elastic superior al ceramicii le oferă o bună rezistență la deteriorarea prin contact. În plus, multe materiale ceramice, cum ar fi SiC și Si₃N₄, pot prezenta o rezistență la temperaturi ridicate în intervalul de temperatură, unde aliajele metalice se înmoaie și nu pot fi utilizate pentru aplicații structurale. Multe dintre aceste proprietăți sunt realizate în multe dintre aplicațiile hi-tech ale ceramicii, care includ duze de rachete, piese de motor, bioceramică pentru implanturi medicale,

plăci rezistente la căldură pentru navete spațiale, materiale nucleare, dispozitive de stocare și energie regenerabilă și elemente pentru electronicele integrate precum sistemele microelectromecanice (MEMS).

În ciuda faptului că au multe proprietăți atractive, așa cum am menționat, limitările majore ale ceramicii pentru aplicații structurale și unele nestructurale este rezistența lor slabă la fracturare. De-a lungul anilor, s-a realizat că este necesară o combinație optimă între rezistența ridicată a materialului și duritate și rezistență ridicată pentru majoritatea aplicațiilor actuale și viitoare ale ceramicii structurale, inclusiv a biomaterialelor. Pentru a răspunde acestei nevoi, dezvoltarea compozitelor ceramice cu combinații optime de proprietăți mecanice este în centrul comunității dezvoltării materialelor ceramice.

1.4. APLICAȚIILE MATERIALELOR CERAMICE STRUCTURALE

După cum s-a menționat mai devreme, ceramica este un exemplu de material utilizat la temperaturi ridicate, care au aplicații în mod special pentru rezistența la temperaturi ridicate, eroziunea la cald și rezistența la coroziune sau oxidare la temperaturi peste 500° C. Necesitatea utilizării materialelor la temperaturi ridicate a fost realizată în diferite sectoare ale industriei, inclusiv prelucrarea la temperaturi ridicate, producția și prelucrarea materialelor, ingineria chimică, reactoare nucleare cu utilizare la temperaturi înalte, industria aerospațială, generarea de energie și transport, printre altele.

Exemple tipice de domenii în care materialele ceramice inginerești au găsit aplicații sunt ilustrate în figurile 1.2. - 1.4. Figura 1.2. prezintă materialele pe bază de Si₃N₄ ca rulmenții cu bile, supape de automobile și inserții de tăiere; Figura 1.3. prezintă SiC utilizat ca etanșări ale lagărelor. În Figura 1.4., este prezentat un modul cu pilă de combustibil cu oxid solid (SOFC); ceramica cu oxid, cum ar fi zirconia, este utilizată pe scară largă în SOFC. Există o cerere clară de materiale care pot rezista la peste 1500° C; astfel de aplicații includ duze de reintrare în rachete sau vehicule spațiale hipersonice. În acest scop, se dezvoltă materialele ceramice pentru temperaturi ultra-înalte (UHTC) pe bază de boruri. Datorită punctului lor de topire ridicat, a durității ridicate, a conductivității electrice și termice și a rezistenței ridicate la uzură, borurile metalelor de tranziție, cum ar fi TiB₂, sunt utilizate pentru o varietate mare de aplicații tehnologice ^[8]. TiB₂ monolitic, adică fără adăugarea unei a doua faze, are o duritate excelentă (≈ 25 GPa la temperatura camerei), o conductivitate termică bună (≈ 64 W/m °C), o conductivitate electrică ridicată (rezistivitate electrică $\approx 13 \times 10^{-8} \Omega$ m) și o stabilitate chimică considerabilă ^[9]. Unele dintre aceste proprietăți atractive sunt ideale pentru a fi exploatate

pentru aplicații tribologice. Cu toate acestea, rezistența la fracturare care este relativ scăzută (~ 5 MPa m^{1/2}) și rezistența modestă la încovoiere (~ 500 MPa), împreună cu sinterabilitatea slabă a TiB2 monolitic limitează utilizarea sa în multe aplicații inginerești ^[10]. În domeniul materialelor, TiB₂ este adesea utilizată ca o fază de armare nu numai pentru materialele ceramice, ci și pentru aliajele metalice, cum ar fi oțelurile inoxidabil ^[11] și aliajele pe bază de Al ^[12], pentru a dezvolta compozite cu o rezistență îmbunătățită la uzură. Adăugarea componentei de TiB₂ la o matrice Al₂O₃ sau B₄C îi mărește duritatea, rezistența mecanică și rezistența la rupere ^[13]. Mai mult, se utilizează TiB₂, precum și TiN sau TiC nu numai pentru a întări matricile Al₂O₃ și Si₃N₄, ci și pentru a obține materiale electro-conductive cu încorporarea unei cantități optime de fază electro-conductivă ^[14]. Aceste ceramice întărite electroconductiv pot fi modelate prin prelucrarea electrodescărcării (EDM) pentru a fabrica componente complexe, crescând mult numărul aplicatiilor industriale ale acestor materiale ceramice. Relațiile de procesare-proprietate ale borurilor sunt discutate într-una din secțiunile din această carte și este ilustrat modul în care ajutoarele de sinterizare și condițiile de sinterizare pot fi optimizate pentru a dezvolta boruri cu densitate mare de sinterizare și o mai bună combinație de proprietăți fizice și mecanice.

O aplicație care a atras multă atenție este rulmenții cu bile (vezi Fig. 1.2). Bilele ceramice închise într-o carcasă de oțel, adică rulmenții hibrizi, sunt acum utilizate în turbopompe ale motorului principal al navetelor spațiale. Proprietățile de frecare și uzură ale aluminei, zirconiei și SiC în mediile criogenice sunt cercetate, deoarece astfel de studii sunt relevante pentru aplicațiile crio-tribologice ^[15-17]. Aceste bile ceramice sunt disponibile comercial cu diametre de la 4 mm până la 20-30 mm și sunt fabricate din Al₂O₃, ZrO₂, SiC, Si₃N₄ sau SiAION (Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}, *z* fiind nivelul de substituție). Sunt disponibile, de asemenea, arcuri comerciale din materiale pe bază de nitrură de siliciu. Într-una din secțiunile acestui curs, sunt discutate microstructura și proprietățile mecanice ale acestor materiale ceramice.

Există o nevoie industrială extraordinară de materiale tribologice noi. Această nevoie este dată de industriile de formare a metalelor, rulmenți, roți dințate, ghidaje de supape și robinete la motoare, garnituri și rulmenți care implică transportul fluidelor și gazelor, adesea în condiții corozive etc.

Majoritatea acestor aplicații sunt deservite în prezent de oțelurile durificate și de metalele dure pe bază de WC cu sau fără acoperiri la suprafață. Cu toate acestea, sunt necesare materiale noi sau materiale existente îmbunătățite pentru a satisface cererea în creștere din lumea tribologică. Ceramicile, datorită legăturilor lor ionice și / sau covalente, au o combinație

utilă de proprietăți fizico-mecanice (modul de elasticitate, duritate și rezistență) dar și rezistență la coroziune. În multe aplicații structurale și tribologice, ceramica este recunoscută ca având un mare potențial de a înlocui materialele existente pentru o serie de perechi la frecare, cum ar fi inelele de etanșare, suporții supapelor, matrițele de extrudare, uneltele de tăiere, rulmenții și căptușelile cilindrilor ^[18]. În continuare interesul va trebui să combine duritatea ridicată, rezistența mecanică, rezistența la coroziune, modulul de elasticitate și rezistența la uzură, împreună cu o densitate relativ scăzută, obținându-se o inerție scăzută la solicitări alternative. Mai mult, înțelegerea fundamentală a relației dintre compoziția chimică, microstructură, traseul de procesare, proprietățile mecanice, comportamentul la uzură și performanța ar trebui clarificată pentru a utiliza în mod optim materialele proiectate în aplicații tribologice.

Dezvoltarea de noi materiale tribologice se desfășoară în două direcții principale: utilizarea acoperirilor pe substraturi metalice convenționale și utilizarea ceramicii monolitice și a compozitelor ceramice.

Acoperirile sunt frecvent carburi dure, nitruri sau boruri, cu dezvoltare recentă a straturilor cu diamante sau diamante monobloc (C–H) la capătul mai exotic al scării durității - cost invers ^[19]. Grosimea acoperirilor este în mod normal între 1 și 50 µm, în funcție de procesul de depunere (depunerea fizică a vaporilor [PVD], depunerea chimică a vaporilor [CVD] sau electrolitică), care prezintă limitări în durata de viață a straturilor sau influențează proprietățile substratului relativ moale. Acoperirile mai groase pot fi aplicate prin pulverizare termică (în intervalul milimetric), dar sunt limitate în compoziția chimică, compatibilitatea cu proprietățile substratului (dilatare termică etc.) și coeziune.

Materialele ceramice monolitice, în special cele cu rezistență îmbunătățită, au fost primordiale în dezvoltare pentru diverse laboratoare și industrii de cercetare din anii 1970^[20]. Cu toate acestea, ceramica monolitică nu este optimă pentru toate aplicațiile inginerești.

Compozitele ceramice, cum ar fi matricea metalică și PMC, sunt acum abordările stabilite pentru proiectarea materialelor structurale ^[21]. Armăturile ceramice sunt disponibile comercial sub diferite forme, cum ar fi fire, particulele și fibre. Două clase majore de compozite ceramice sunt compozitele ceramice armate cu fibre și cele armate cu particule sau fire. Un exemplu popular al primei clase de compozite ceramice este sticla ceramică armată cu fibre de carbură de siliciu ^[22]. Compozitele armate cu fire de alumină și siliciu sunt fabricate comercial pentru a fi utilizate ca componente pentru industria extractivă. Patru dezavantaje majore restricționează în mod normal utilizarea pe scară largă a acestei clase de materiale pentru aplicațiile structurale: costul ridicat al fibrelor ceramice; metodologia costisitoare de producție a compozitelia cimică a fibrei cu matricea și oxidarea fibrelor de SiC la

temperaturi ridicate. În acest scop, CMC-urile cu particule oferă o opțiune viabilă și relativ rentabilă pentru dezvoltarea de materiale cu combinații îmbunătățite și optime de proprietăți mecanice (duritate, rigiditate și rezistența mecanică).

În domeniul materialelor ceramice, zirconia dopată cu yttria, în special ceramica policristalină zirconia tetragonală cu yttria-stabilizată (Y-TZP), este considerată un candidat important pentru aplicațiile structurale datorită unei îmbunătățiri excelente a rezistenței mecanice (~700–1200 MPa) și a rezistenței la fracturare (2-10 MPa m^{1/2}) pe lângă o inerție chimică bună ^[23, 24]. Rezistența ridicată a monoliților de zirconia provine din transformarea indusă prin tensiune a fazei tetragonale (t) în faza monoclinică (m) în câmpul de tensiuni ale fisurilor de propagare, concept cunoscut pe scară largă sub denumirea de durificare a transformării de fază ^[25].

De la descoperirea conceptului de durificare a transformării în urmă cu aproximativ două decenii ^[26], această abordare a fost utilizată cu succes pentru a durifica mai multe microstructuri intermetalice ^[27], de sticlă ^[28], și ceramice ^[29]. Mai recent, s-au depus eforturi extinse pentru creșterea durității aluminei prin adăugarea de zirconiu, o clasă de materiale cunoscută sub numele de alumină durificată cu zirconiu (ZTA) ^[17,19]. Influența materialului inițial (adică puritatea pulberii, dimensiunea, forma etc.) urmată de parametrii de sinterizare optimă (timp, temperatură, presiune și mediu pentru a controla mărimea și densificarea granulelor) sunt folosite pentru a obține proprietățile adecvate. Aceste aspecte necesită ca cercetătorii să ia în considerare interacțiunea dintre selecția - prelucrarea și proprietatea materialului adică tetraedrul aplicației, așa cum se arată în Figura 1.5.



Figura 1.5 Tetraedrul materialelor ceramice pentru : selecție-prelucrare-proprietate

BIBLIOGRAFIE:

[1] M. W. Barsoum. Fundamentals of Ceramics. Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2003.

[2] C. B. Carter and M. G. Norton. Ceramic Materials. Springer, New York, 2007.

[3] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery. Physical Ceramics. John Wiley & Sons, New York, 1997.

[4] D. W. Richerson. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design. CRC Press, Salt Lake City, UT, 1992.

[5]W. D. Kingery, C. R. Bowen, and A. Uhlman. Introduction to Ceramics, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.

[6] H. Yanagida, K. Koumoto, and M. Miyayama. The Chemistry of Ceramics. John Wiley & Sons, New York, 1995.

[7] R. W. Davidge. Mechanical Behavior of Ceramics. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1979.

[8] R. A. Cutler. Engineering Properties of Borides, in Engineered Materials Handbook, Vol.4, Ceramics and Glasses. ASM International, The Materials Information Society, Materials Park, OH, 1991.

[9] J. M. Sánchez, M. G. Barandika, J. G. Sevillano, and F. Castro. Consolidation, microstructure and mechanical properties of newly developed TiB2-based materials. Scr. Metall. Mater. 26 (1992), 957–962.

[10] J.-H. Park, Y.-H. Koh, H.-E. Kim, and C. S. Hwang. Densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering aid. J. Am. Ceram. Soc. 82(11) (1999), 3037–3042.

[11] S. C. Tjong and K. C. Lau. Abrasion resistance of stainless-steel composites reinforced with hard TiB2 particles. Comp. Sci. Technol. 60 (2000), 1141–1146.

[12] C. F. Feng and L. Froyen. Microstructures of the in-situ Al/TiB2-MMCs prepared by a casting route. J. Mat. Sci. 35 (2000), 837–850.

[13] G. Van De Goor, P. Sägesser, and K. Berroth. Electrically conductive ceramic composites.Solid State Ionics 101–103 (1997), 1163–1170.

[14] A. Bellosi, G. De Portu, and S. Guicciardi. Preparation and properties of electroconductive Al2O3- based composites. J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992), 307–315.

[15] T. K. Guha and B. Basu. Microfracture and limited tribochemical wear of silicon carbide during high speed sliding in cryogenic environment. J. Am. Ceram. Soc. 93(6) (2010),

1764–1773.

[16] R. Khanna and B. Basu. Sliding wear properties of self-mated yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics in cryogenic environment. J. Am. Ceram. Soc. 90(8) (2007), 2525–2534.

[17] R. Khanna and B. Basu. Low Friction and Severe wear of Alumina in cryogenic environment: A first report. J. Mat. Res. 21(4) (2006), 832–843.

[18] K. H. Zum Gahr. Sliding wear of ceramic-ceramic, ceramic-steel and steel-steel pairs in lubricated and unlubricated contact. Wear 133 (1989), 1–22.

[19] E. Vancoille. A materials oriented approach to the wear testing of titanium nitride based coatings for cutting tools. Ph. D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, May, 1993.

[20] J. D. Cawley and W. E. Lee. Oxide ceramics, in Structure and Properties of Ceramics, Materials Science and Technology, Vol. 11, R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer (Eds.). VCH, Weinheim, Germany, 1994, 101–114.

[21] M. Rühle and A. G. Evans. High toughness ceramics and ceramic composites. Prog. Mater. Sc. 33 (1989), 85.

[22] A. G. Evans. Perspective on the development of high-toughness ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 73(2) (1990), 187–206.

[23] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle. Transformation toughening in zirconiacontaining ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 83(3) (2000), 461–487.

[24] (a) P. F. Becher and M. V. Swain. Grain size dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992), 493. (b) J. B. Wachtman, W. R. Cannon, and M. J. Matthewson. Mechanical Properties of Ceramics. John Wiley & Sons, New York, 1996, 391–408.

[25] D. J. Green, R. H. J. Hannink, and M. V. Swain. Microstructure—Mechanical behavior of partially stabilised zirconia (PSZ) materials, chapter 5, in Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989, 157–197.

[26] R. C. Garvie, R. H. J. Hannink, and R. T. Pascoe. Ceramic steel? Nature 258 (1975), 703.

[27] D. Ostrovoy, N. Orlovskaya, V. Kovylyaev, and S. Fristov. Mechanical properties of toughened Al2O3-ZrO2-TiN ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 381.

[28] T. Höche, M. Deckwerth, and C. Rüssel. Partial stabilisation of tetragonal zirconia in oxynitride glass-ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 81(8) (1998), 2029–2036.

[29 B.-T. Lee, K.-H. Lee, and K. Hiraga. Stress-induced phase transformation of ZrO2 (3â•>mol
% Y2O3)-25 vol.% Al2O3 composite studied by transmission electron microscopy. Scr. Mater.
38 (1998),(7)1101.

[30 D. W. Richerson. Magic of Ceramics. Wiley–American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.

CAPITOLUL 2. SINTERIZAREA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE MATERIALELOR CERAMICE

În acest capitol se discută caracteristicile de lipire a pulberilor ceramice și menționează modul de prezicere a proprietăților fizice, cum ar fi punctul de topire și modulul de elasticitate, din calculele primelor principii. O mare parte a acestui capitol descrie caracteristicile unui număr important de materiale ceramice. Utilizarea actuală a materialelor ceramice se extinde de la aplicațiile sub forma de ceramică la cele refractare, abrazive, cimenturi, fero-electrice, ceramice de sticlă, magneți etc.. Ceramica este adesea definită ca oxizii anorganici, borurile, nitrurile, siliciurile, carburile etc., având un punct de topire ridicat, ductilitate redusă, densitate scăzută, rezistență ridicată la coroziune, rezistență superioară la uzură și abraziune etc.. Legătura puternică dintre diferite molecule depășește efectele termice în organizarea unui aranjament ordonat de atomi pentru a forma cristale. Pentru a înțelege proprietățile materialelor ceramice, devine esențial să înțelegem structura lor atomică.

Percepția înțelegerii atomului ca un grup de nucleoni (nucleul) înconjurat de un nor de electroni nu a putut explica liniile spectrale observate, emisia fotoelectrică sau chiar dependența termică a radiației pe baza modelului atomic clasic. Emisia de cuante de energie sub formă de fotoni a fost stabilită de Planck în 1900, care a fost completată de explicația lui A. Einstein a efectului fotoelectric în 1905. Deși modelul atomic propus de Bohr, în care se presupunea că electronii orbitează în jurul nucleului într-o manieră specificată, ar putea explica liniile spectrale, numărul cuantic principal, după cum se dovedește în modelul atomic al lui Bohr, a condus la dezvoltarea numerelor cuantice: orbital (l), magnetic (m) și spin (s) pentru a explica pe deplin structura atomică. Restricția impusă de principiul de excludere a lui Pauli a fost inclusă pentru a interzice ca doi electroni să dețină în același timp aceleași numere cuantice.

În consecință, dualitatea luminii atât ca particule, cât și undă a fost postulată de De Broglie în 1924 pentru a defini lungimea de undă λ = h/mv, unde *h* este constanta lui Planck (6.623 × 10⁻³⁴ Js), *m* este masa și *v* este viteza particulei. Ecuația undei Schrödinger a încorporat restricțiile impuse de Broglie pentru a descrie mișcarea undei ca:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - P\psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$
(2.1)

unde ψ este funcția de undă care descrie modelul unei unde, P este energia potențială, iar magnitudinea $|\psi|^2$ oferă probabilitatea de a găsi un electron. Interacțiunea sarcinilor electronice duce la conectare, care poate fi (1) primară, unde electronii sunt transferați (sau împărțiți) între atomi și (2) secundară, unde sarcinile locale creează o atracție cu un atom din apropiere fără a transfera efectiv sau partajarea electronilor între atomi. Legarea atomilor este explicată în secțiunea 2.1.

2.1. LEGĂTURA PRIMARĂ

Legăturile din materialele ceramice sunt de obicei ionice și de natură covalentă. Prin urmare, legătura metalică nu este discutată în această secțiune.

2.1.1. Legătura ionică

Legătura ionică se caracterizează prin transferul de electroni de la un atom la altul. Acest tip de legătură este foarte favorizat în rândul speciilor ionice, unde un atom are tendința de a dona electroni, iar celălalt are tendința de a accepta electroni pentru a obține o configurație atomică stabilă, cu un strat extern plin de electroni. Sodiul are 11 electroni, cu o configurație electronică 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ cu 1 electron în învelișul său exterior. Distribuirea electronului învelişului exterior $(3s^1)$ va schimba configurația Na⁺ în $1s^2 2s^2 2p^6$, ceea ce va face atomul mai stabil deoarece va avea învelișul exterior completat cu electroni. Specia donatoare (Na) are o natură electro-pozitivă, deoarece odată ce dă un electron din partea exterioară, materialul a pierdut o sarcină negativă și, prin urmare, a devenit un ion electro-pozitiv (de exemplu, un atom de Na neutru devine un ion Na⁺ sau cation). Rețineți că Na a devenit Na⁺ după donarea electronului și a dobândit o sarcină pozitivă. Astfel, Na va avea tendința de a-și dona electronul învelisului exterior pentru a deveni mai stabil ca Na⁺. Dimpotrivă, Cl are 17 electroni, cu configurație electronică $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ cu 5 electroni în învelișul său exterior. Este nevoie de încă un electron pentru a-și umple complet învelișul exterior. Astfel, la acceptarea unui electron dintr-un material electropozitiv, Cl poate deveni stabil ca ion de Cl⁻ cu configurația 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶, umplându-și orbitalul electronic. Cl este o specie acceptoare (sau electronegativă) deoarece acceptă un electron și capătă o sarcină negativă suplimentară, devenind astfel un ion Cl⁻ (sau anion) din atomul inițial de Cl. Prin urmare, Cl va avea tendința de a accepta un electron pentru a deveni mai stabil. Ionizarea atomului de Na va necesita ceva energie (să zicem, cantitatea x), iar adăugarea unui electron la Cl^{-} va elibera o anumită energie (să zicem, cantitatea y). În plus, interacțiunea dintre ionii pozitivi și negativi va induce atracția coulombică. Deoarece forța Coulomb crește pe măsură ce ionii se apropie unul de altul, forța respingătoare din cauza suprapunerii orbitalilor electronici apare astfel încât să rămână un singur electron pe starea cuantică.



Figura 2.1. Graficul energiei potențiale inter-atomice (E) vs. distanța de separare (a) pentru atracția și repulsia dintre ioni din cristalul de NaCl. (Adaptat din Referința ^[1]).

Deoarece forța de respingere este proporțională cu distanța dintre ioni ca a^{- n}, energia totală necesară pentru a crea legătura Na-Cl este dată (vezi Fig. 2.1) ca:

E = energie atractivă + energie de respingere + energie de ionizare netă,

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a} + \frac{A}{a^n} + (x - y)$$
(2.2)

unde e este sarcina electronică, ε_0 este permitivitatea spațiului liber, A este o constantă empirică, iar exponentul n este de ordinul 10^[1]. Efectul combinat al repulsiei și al atracției Coulombiene rezultă o energie netă E_d (vezi Fig. 2.1) pentru perechea NaCl.

De asemenea, trebuie remarcat faptul că acest schimb va avea loc atunci când atât atomii electro-pozitivi (Na), cât și atomii electro-negativi (Cl) sunt prezenți unul în celălalt. În plus, legăturile ionice sunt nondirecționale, deoarece un ion electropozitiv va atrage orice ion electronegativ în mod egal în toate direcțiile. Atracția coulombiană dintre speciile atomice duce la formarea unei legături ionice (pentru a forma NaCl). Forța de atracție dintre atomi crește pe măsură ce distanța dintre ei scade (Fig. 2.1), dar forțele de respingere care apar între câmpul încărcat negativ al electronilor și între nucleii pozitivi (Fig. 2.1) contracarează lungimea legăturii de la micșorare la zero. Lungimea legăturii de echilibru (a_0) este dată atunci când forțele de atracție și respingere (F) se echilibrează reciproc pentru a rezulta o moleculă stabilă (vezi Fig. 2.2). În mod corespunzător, energia este minimă pentru legătură (adică, atunci când F= 0) și este legată de forță prin:

$$E = \int F \cdot da \tag{2.3}$$

unde *a* este distanța de separare între ioni. Această ecuație este foarte importantă în știința materialelor, deoarece pentru lucrul mecanic realizat prin comprimare (scăderea lungimii legăturii) sau rezistența la deteriorarea materialelor (creșterea lungimii legăturii pentru a provoca desfacerea legăturilor) trebuie furnizată o anumită cantitate de energie. În mod automat, ionizarea atomilor modifică razele speciilor ionice; adică pierderea de electroni (la speciile electropozitive) scade razele ionice, în timp ce câștigul de electroni (la speciile electronegative) mărește razele ionice.



Figura 2.2. Energia potențială interatomică (sus), forța interatomică (jos) în funcție de separare, care poate fi utilizată în prezicerea proprietăților materialului (cum ar fi punctul de topire, coeficientul de expansiune termică și modulul lui Young).

Aici, conceptul de număr de coordonare apare în funcție de gradul de electronegativitate sau valența speciei atomice. Numărul de coordonare (CN) este numărul de

atomi sau ioni adiacenți care înconjoară atomul sau ionul specific. CN se caracterizează prin raportul razei (= r/R, raportul dintre raza atomului sau ionului mai mic și raza atomului sau ionului mai mare); acest lucru este esențial deoarece, în funcție de mărime, un număr care depășește CN ar necesita suprapunerea atomilor mai mari și ar face structura instabilă. Când raportul razei r/R se află într-un interval dat, valoarea corespunzătoare a CN este după cum urmează:

- (1) între 0 și < 0,155, CN = 2;
- (2) între 0,155 și < 0,225, CN = 3;
- (3) între 0,225 și < 0,414, CN = 4;
- (4) între 0,414 și < 0,732, CN = 6;
- (5) între 0,732 și < 1,0, CN = 8; și
- (6) dacă r / R = 1, atunci CN = 12.

În mod corespunzător, când CN = 2, specia mai mică se află între speciile mai mari dintr-o linie (geometrie liniară), care se transformă în specii mai mici așezate după cum urmează:

(1) într-un triunghi când CN = 3;

(2) într-un tetraedru (un poligon cu patru fețe triunghiulare) când CN = 4;

(3) într-un octogon (un poligon cu opt fețe triunghiulare, adică patru atomi într-un plan pătrat și ceilalți doi situați deasupra și sub planul pătrat, al cărui centru este ocupat de specia centrală mai mică) atunci când CN = 6;

- (4) în centrul corpului unei rețele de tip cub atunci când CN = 8; și
- (5) în centrul unei rețele de tip închis hexagonal / centrat pe față atunci când CN = 12.

De asemenea, trebuie precizat că natura curbei graficului forței versus separarea interatomică decide unele dintre proprietățile materiale. De exemplu, ceramica este caracterizată de obicei printr-o energie potențială interatomică profundă și, prin urmare, posedă un punct de topire ridicat, adică reflectarea unei energii de legătură ridicate. În plus, valoarea energiei potențiale interatomice a multor materiale ceramice are o curbură destul de ascuțită la separarea de echilibru (a_0) și acest lucru are ca rezultat ca ceramica să prezinte un modul Young (Y) mai mare, care este dat ca

$$Y = c\frac{dF}{da} = c\frac{d^2E}{da^2}$$
(2.4)

unde *c* este o constantă. Aici, se poate menționa că, de obicei, multe metale sunt caracterizate de o energie potențială interatomică care are o curbură superficială destul de plană la distanța de separare a echilibrului. Acest lucru explică punctul de topire relativ mai scăzut și modulul Young mai mic al metalelor, în comparație cu cele ale ceramicii.

2.1.2. Legătura covalentă

Legătura dintre doi atomi creați prin împărțirea electronilor se numește legătură covalentă. Densitatea electronică se concentrează între cele două nuclee, conferind acestei legături o direcționalitate. Speciile implicate nu sunt mai puternic electropozitive sau electronegative una față de alta și ambele necesită electroni de la celălalt atom pentru a se stabiliza. Prin urmare, auto-similitudinea dintre atomi necesită împărțirea electronilor între ei. Având în vedere exemplul moleculei de hidrogen (H₂), electronii tind să se concentreze între protoni pentru a-și reduce energia, crescând probabilitatea de a găsi un electron între protoni. În plus, electronii tind să aibă o energie minimă atunci când sunt situați între protoni și tind să-i atragă pe cei doi protoni. Cu toate acestea, forța de respingere dintre protoni echilibrează forța de atracție contribuită de atracția electron-proton similară cu cea a separării nucleilor ionici într- o legătură ionică (Fig. 2.3).

Legătura covalentă este foarte răspândită în cazul compușilor organici, deoarece cei patru electroni de valență din carbon se orientează într-un tetraedru (structură diamantată) prin hibridizare sp³. Legăturile duble de carbon (cum ar fi în C₂H₄) se pot rupe pentru a crea lanțuri lungi de polietilenă (unitate C₂H₄-mer). Energia de legătură crește atunci când legătura se schimbă de la o legătură simplă la o legătură dublă sau triplă (de exemplu, energiile legăturii C – C sunt 370, 680 și 890 kJ/mol corespunzătoare legăturilor simple, duble și, respectiv, triple) ^[2]. Direcționalitatea a unei legături covalente, prin urmare, induce un "unghi de legătură" caracteristic, care corespunde unei valori de 109,5 ° pentru configurația tetraedrică.



Figura 2.3. Schemă care arată (a) energia potențială și (b) probabilitatea de a găsi electroni departe și aproape de protoni în molecula H₂^[1].

De asemenea, trebuie subliniat faptul că natura legăturii poate fi parțial ionică și parțial covalentă [cum ar fi structura $(SiO_4)^{4-}$]. De asemenea, trebuie remarcat faptul că legătura covalentă nu urmează relația raportului razelor ionice pentru a decide numărul de coordonare. Chiar și atunci când raportul r / R este 1, CN poate fi doar 4 (structură tetraedronă) mai degrabă decât 12.

2.1.3. Regulile lui Pauling

Regula lui Pauling prezice probabilitatea obținerii unei structuri cristaline stabile. Acest model presupune modelul sferei dure, unde raza ionică este constantă pentru o anumită stare de valență și un număr de coordonare din vecinătatea cea mai apropiată (CN). Raza ionică crește pe măsură ce scade valența și crește numărul celor mai apropiați vecini. S-a afirmat că raportul cation-anion este un factor determinant în ceea ce privește CN probabil. Pentru multe structuri stabile, energia electrostatică minimă este atinsă atunci când atracțiile cationo-anionice sunt maximizate și repulsia electrostatică cu ioni similari este minimizată. Regulile lui Pauling se bazează pe stabilitatea geometrică a ambalării pentru ioni de diferite dimensiuni, combinate cu argumente de stabilitate electrostatică. **Regula 1:** Fiecare cation va fi coordonat de un poliedru de anioni, unde numărul de ioni este determinat de dimensiunile relative ale cationului (r_c) și anionului (r_a). Când anionii formează un poliedru regulat, o singură dimensiune caracteristică a cationului va umple interstițiile. Cationii mai mici decât această dimensiune a particulelor vor face întreaga structură instabilă; adică, un anumit raport r_c/r_a va decide cel mai mare poliedru pentru care cationul poate umple complet interstițiul. Când r_c/r_a este mai mic decât o anumită valoare critică, este preferată următoarea coordonare mai mică. Acest lucru este valabil pentru structura în care cationul este mai mic decât anionii (de exemplu, NaCI). Pentru poliedrul cationic ca unitate structurată, utilizarea raportului anion-cation trebuie determinată pentru a prezice numărul de coordonare al cationilor din jurul anionilor. O excepție de la regula lui Pauling este că ionii nu sunt cu adevărat sfere dure, ci sunt oarecum deformabili.

Regula 2: Structura asigură faptul că poliedrele CN de bază sunt dispuse în așa fel încât să se păstreze neutralitatea sarcinii locale. Cu alte cuvinte, pentru A–C–A, forța legăturii = (valența ionului) / CN. De exemplu, într-un oxid MgO coordonat octaedric, Mg^{2+} →rezistența la legătură = 2/6 = 1/3. CN-ul cationilor din jurul anionilor, precum și al anionilor din jurul cationilor este foarte important.

Regula 3: Poliedrele CN preferă legăturile în care împart colțuri mai degrabă decât margini și margini mai mult decât fețe. Raționalizarea se realizează deoarece cationii preferă întotdeauna să își maximizeze distanța față de alți cationi pentru a minimiza respingerea electrostatică.

Regula 4: Regula 3 devine importantă atunci când CN este mică și valența cationică este mare, ca în SiO₂- SiO₄⁴⁻, la care este preferată partajarea la colțuri.

Regula 5: Structurile simple sunt de obicei preferate în comparație cu aranjamentele mai complicate, mai ales atunci când sunt încorporați mai mulți cationi de dimensiuni similare și valență identică. Aceștia ocupă același tip de dimensiune a rețelei, dar se distribuie la întâmplare, formând o soluție solidă. Când cationii devin din ce în ce mai diferiți, poate apărea o tendință de a forma un aranjament ordonat sau o super-rețea. Prin urmare, numărul de constituenți diferiți într-o structură stabilă tinde să fie minim.

Razele cristalelor ionice (în nanometri) pentru CN = 6 sunt după cum urmează:

 $O^{2-} \rightarrow r = 0.14;$ $Fe^{2+} \rightarrow r_{+} = 0.098;$ $Mg^{2+} \rightarrow r_{+} = 0.072;$ $Ni^{2+} \rightarrow r_{+} = 0.069;$ $Ca^{2+} \rightarrow r_{+}= 0.100;$ $Mn^{2+} \rightarrow r_{+}= 0.083;$

2.1.4. Legătura secundară

Sursa principală a rezistenței materialelor ceramice este dată de legăturile lor ionice sau a celor covalente. Cu toate acestea, legătura secundară dintre atomi poate fi obținută și fără transfer de electroni, cum ar fi atracția dintre speciile încărcate în mod opus (legătura van der Waals). Acest tip de legătură apare datorită generării de dipoli rezultați din anizotropia cristalului, indiferent dacă este indusă sau permanentă. Dipolii induși (separarea sarcinilor) se pot forma prin schimbarea câmpului electric sau magnetic din jurul atomului altfel nepolar. Schimbarea densității electronilor sau excitația orbitalilor de electroni poate provoca apariția dipolului indus. Pe de altă parte, dipolii permanenți (cum ar fi o moleculă polară de H₂O) conduc la colectarea sarcinilor pozitive (ale atomului de H) în apropierea sarcinilor negative (ale atomului de O). Această punte de hidrogen determină separarea sarcinilor prin creșterea momentului dipolar, ceea ce sporește energia legăturii prin interacțiunea dintre speciile încărcate cu semn opus. Absența legăturilor secundare și prezența legăturilor primare, păstrează stabilitatea unei structuri la temperaturi mult mai ridicate (și, prin urmare, rezultă un punct de topire foarte ridicat al materialelor ceramice).

2.2. STRUCTURA MATERIALELOR CERAMICE

În concluzie, structura legăturii dominate ionic (cu natură parțial covalentă) este descrisă de regulile lui Pauling:

1. Raportul razei dintre cation și anion decide poliedrul de coordonare. În mod corespunzător, cationul trebuie să rămână în contact cu anionul pentru o structură stabilă.

2. Neutralitatea electrică este asigurată de echilibrul sarcinilor anionice și cationice. Rezistența sarcinii adusă de un cation este egală cu sarcina sa împărțită la CN (de exemplu, pentru Al^{3+} cu CN = 6, rezistența legăturii = 3/6 = 0,5). Prin urmare, fiecare Al trebuie echilibrat cu șase încărcături de forță 0,5.

3. Legătura la un colț este preferată în fața marginii și a suprafeței. Partajarea muchiei și a fețelor crește distanța dintre cationi.

4. Numărul scăzut de coordonare și cationul cu încărcare ridicată sunt împărțite în mod favorabil la colțuri.

5. Componentele de dimensiuni diferite nu se împachetează eficient ca o singură structură.

În cazul materialelor ceramice, structura rețelei este dictată de anionii mai mari, cu cationi așezați la interstiții. Diverse structuri ceramice sunt explicate pe baza combinațiilor strânse ale ceramicii.

2.2.1. Structură de sare de tip NaCl

În structura de tip rocăde sare, anionii mari ocupă structura cubică simplă și toate pozițiile interstaționale octaedrice sunt ocupate de cationii mici. Mai mulți oxizi, cum ar fi MgO (Fig. 2.4), CaO, BaO, FeO, NiO, KF, NaCl, LiF, MgS și CaS, urmează această structură cu un număr de coordonare CN = 6. Astfel, raportul r/R se încadrează, de asemenea, în intervalul 0,414-0,732.



Figura 2.4. Rocă de sare (structura de tip NaCl a MgO-ului).

2.2.2. Structura Wurtzite de tip ZnS

Coordonarea tetraedrică a patru anioni distribuie rezistența legăturii la 1/4 și necesită un număr de coordonare de patru, iar sarcina dublă (+2) redă rezistența legăturii 1/2. Prin urmare, acest lucru necesită împachetarea hexagonală (Fig. 2.5) a anionilor mari cu jumătate din posturile vacante tetraedrice umplute cu cationi. Exemplele includ următoarele materiale: SiC, ZnO și ZnS.



Figura 2.5. Structura wurtzitei ZnS.

2.2.3. Structura Blendei de Zinc de tip ZnS

Structura blendei de zinc (Fig. 2.6) se bazează pe structura pachetului cubic închis (ccp) al anionilor cu coordonare tetraedrică; BeO și SiC afișează, de asemenea, o structură similară.



Figura 2.6. Structura ZnS (blendă de zinc) care prezintă atomii Zn și S.

2.2.4. Structura clorurii de cesiu CsCl

Numărul de coordonare opt necesită o rețea cubică simplă cu o rezistență a legăturii de 1/8 pentru partajarea Cs⁺ cu fiecare ion de Cl⁻ (Fig. 2.7). Prin urmare, anionii ocupă colțurile unei rețele cubice simple cu cationi care umplu toate interstițiile octaedrice.



Figura 2.7. Structura CsCl care prezintă Cs⁺ la locația interstițială în rețeaua cubică simplă Cl⁻.

2.2.5. Structura fluoritei CaF2

Mărimea cationică mare necesită un număr de coordonare de 8, iar valența ridicată de 4+ (de Th, Zr, Te, U etc.) are ca rezultat o rezistență a legăturii de 1/2. Prin urmare, rețeaua cubică simplă completată cu anioni permite umplerea cationilor în doar jumătate din siturile octaedrice disponibile (similar cu structura CsCl), dar aici doar jumătate din siturile octaedrice sunt completate. Acest lucru are ca rezultat împachetarea fcc a cationilor, așa cum se vede în Figura 2.8. Acest tip de împachetare induce, de asemenea, un gol în centrul celulei unității.



Figura 2.8. Structura CaF₂ care prezintă rețeaua fcc a Ca⁺ cu doar jumătate din situri completate în rețeaua cubică F⁻ simplă. De asemenea, este reprezentat golul generat în celula unității.

2.2.6. Structura antifluorită

În structura antifluorită, structura fluoritei este inversată; adică anionii sunt aranjați în matricea cubică strânsă, iar cationii sunt în siturile tetraedrice. Exemplele includ Li₂O, Na₂O și K₂O.

2.2.7. Structura rutilei

În TiO₂, numărul de coordonare al Ti este 6 cu o valență de 4⁺, ceea ce duce la o rezistență a legăturii de 2/3, care necesită un număr de coordonare a ionului de oxigen de 3. Prin urmare, cationii ocupă jumătate din siturile octaedrice așa cum se arată în Figura 2.9 pentru structura MnO₂. Cu toate acestea, apropierea cationilor conduce la distorsiuni și are ca rezultat o rețea foarte bine împachetată. Exemplele includ SnO₂, MnO₂ și PbO₂.



Figura 2.9. Structura rutilică MnO₂ care arată Mn la centrul corpului octaedric al sitului rețelei anionului de oxigen.

2.2.8. Structura corindonului Al₂O₃

În structura corindonului, Al are o valență de 3^+ cu numărul de coordonare 6, rezultând o rezistență a legăturii de 1/2. Acest lucru are ca rezultat necesitatea ca patru ioni de Al³⁺ să rămână în jurul fiecărui O²⁻ prin împachetarea hexagonală strânsă a O²⁻, Al³⁺ ocupând două treimi din siturile octaedrice (Fig. 2.10).



Figura 2.10. Structura cristalină a Al₂O₃ (a = b = 4.7564Å, c = 12.9894Å și $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 1200^{\circ}$).

2.2.9. Structura spinelului

Structura spinelului este definită de $AO \cdot B_2O_3$ (sau AB_2O_4 , unde A și B sunt metale), cum ar fi FeO $\cdot Al_2O_3$, Fe₃O₄. Oxigenul ocupă pozițiile de rețea fcc, care rezultă în general în patru atomi de oxigen într-o unitate celulară, rezultând patru interstiții octaedrice și opt tetraedrice. Există doi cationi trivalenți și un cation divalent. Modul în care cationii ocupă siteul are ca rezultat următoarele variante:

1. Spinelul normal, în care cationul divalent ocupă situl tetraedric (din opt disponibile, deci este umplut doar un site opt) și doi anioni trivalenți care ocupă jumătate din siturile octaedrice (din cele patru disponibile), Figura 2.11 a. Această structură este prezentată de oxizii ZnFe₂O₄, FeAl₂O₄ și ZnAl₂O₄ și așa mai departe.



Figura 2.11. (a) Spinelul normal FeAl₂O₄ (oxigen în rețea fcc, cu Fe în situri tetraedrice și Al în situri octaedrice). (b) Spinelul invers FeNiFeO₄ care prezintă oxigen în rețeaua fcc cu Ni în situri octaedrice, iar jumătate din Fe ocupă octaedrul și cealaltă jumătate ocupă interstițiile tetraedrice.

Spinelul invers, unde un anion divalent şi unul trivalent (din cei doi disponibili)
 ocupă siturile octaedrice, iar celula cationică trivalentă rămasă ocupă situl tetraedric, Figura
 11b. Spinelul invers este mai frecvent şi mai important datorită proprietăților magnetice ale
 materialelor: Fe₃O₄, FeTiFeO₄, FeNiFeO₄ şi aşa mai departe.

2.2.10. Structura perovskită

Cationii mari de dimensiuni similare cu cei ai anionilor au ca rezultat o structură combinată închisă ABO₃, ambalată, denumită structură perovskită: un cation mai mic încărcat ocupă situl octaedric, iar cationul mai mare încărcat inferior împarte rețeaua cu oxigenul. De

exemplu, în CaTiO₃, Ti⁴⁺ ocupă poziția centrală a corpului coordonată cu 6 O²⁻, iar Ca²⁺ este coordonat cu 12 O²⁻ fiecare dintre acestea fiind coordonat cu 4 Ca²⁺ și 8 O²⁻ (Fig. 2.12). YAlO₃, SrZrO₃, SrSnO₃ și așa mai departe împărtășesc aceeași structură.



Figura 2.12. Structura CaTiO₃ (Ca²⁺ la colțurile cubului, Ti⁴⁺ la centrul corpului și O²⁻ la centrul feței). Ti⁴⁺ este exagerat pentru a-și arăta prezența în centrul rețelei fcc.

2.2.11. Structura limonitei

Structura limonitei de tip ABO₃ implică stratificarea alternativă a tipurilor de atomi A și B, unde jumătate din siturile cationice sunt ocupate de A și cealaltă jumătate de B. Această ordonare cu fiecare strat de A și B o face diferită de Al₂O₃ și de structurile perovskite. Exemplele includ FeTiO₃, MgTiO₃ și NiTiO₃.

2.2.12. Structuri de silicat

Raportul r/R de 0,29 pentru Si/O indică coordonarea tetraedrică (Fig. 2.13a). Prin urmare, silicații (SiO₄)⁴⁻ implică o rezistență a legăturii de 1 (unul), conducând la patru O²⁻ coordonate cu fiecare Si⁴⁺, dar numai două Si⁴⁺ sunt coordonate cu fiecare O²⁻. O structură tipică de silicat de cristobalit cristalin este prezentată în Figura 2.13b; o structură de silicat amorf este prezentată în Figura 2.13d.



Figura 2.13. Structuri de silicat care prezintă (a) coordonare tetraedrică, (b) structură de cristobalit și (c) cristalină și (d) silice amorfă.

Silica (SiO₂) există sub forma a trei polimorfi, și anume, cuarț (846 K), tridimit (846– 1140 K) și cristobalit (1140–1983 K) cu densitățile corespunzătoare 2,65, 2,26 și respectiv 2,32. Structura silicei este caracterizată de lanțurile conectate ale tetraedrelor de silice. Ortosilicații includ minerale de olivină (A₂SiO₄), granate și aluminosilicați (cum ar fi kianitul și mullitul). Ionii de oxigen sunt în formă hexagonală restrânsă cu Mg²⁺ în octaedru și Si⁴⁺ în siturile tetraedrice, rezultând coordonarea oxigenului cu un Si⁴⁺ și trei Mg²⁺ sau cu doi Si⁴⁺, care pot fi priviți ca $(SiO_4)^{4-}$ tetraedri cu Mg²⁺ în site-ul octaedru. Pirosilicații implică o geometrie de tip $(Si_2O_7)^{6-}$ cu o structură $(SiO_4)^{4-}$ care împarte un oxigen comun la colț. Metasilicații pot fi aranjamente ciclice sau în lanț cuprinzând $(SiO_3)_n^{2n-}$. Aranjamentul lanțului de metasilicați este construit pe legături Si-O, de exemplu, piroxeni (cu lanțuri simple), cum ar fi MgSiO₃ și MgCa $(SiO_3)_2$, sau amfiboli (cu lanțuri duble), cum ar fi $(OH)_2Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2$ și azbest. Structura silicatului ciclic include CaSiO₃, BeAl₂Si₆O₁₈ etc. În plus, cadrul tridimensional al familiei de silicat include feldspatul, care implică Al³⁺ înlocuirea Si⁴⁺ și echilibrarea încărcării suplimentare cu un atom mai greu în interstiții (de exemplu, ortoclasa KAlSi₃O₈). Trebuie remarcat faptul că ioni mari pozitivi intră în interstițiale, în timp ce cationii mai mici intră în coordonare octaedrică, rezultând lanțuri sau structuri de silicat stratificate. Pe de altă parte, zeoliții, o altă familie de silicați care formează o structură tridimensională sunt mult mai deschiși (Fig. 2.14), făcându-i un site excelent molecular. Mai mult, metalele alcaline și alcalino-pământoase prezente în zeoliți pot fi schimbate într-o soluție apoasă îndepărtând clorurile pentru a înmuia apa tare.



Figura 2.14. Structura zeolitului care prezintă spații deschise în celula unității.

2.3. MATERIALELE CERAMICE OXIDICE

Oxidul de aluminiu (Al₂O₃, cunoscut și sub denumirea de alumină) este o ceramică de oxid alb și fără miros, cu o structură cristalină hexagonală, așa cum s-a aratat în figura 2.10. În natură, Al₂O₃ este cel mai dur mineral după diamant, cu o duritate de 18-20 GPa. Datorită durității sale ridicate și naturii refractare, Al₂O₃ este utilizat pe scară largă în căptușelile termice, instalațiile de barieră termică, sistemele de izolare la temperatură ridicată, creuzetele, plăcile și consolele ceramice, încălzitoarele etc. Oxidul de aluminiu are mai multe stări polimorfe, printre care α -Al₂O₃ (cu grupul spațial R3c) este forma cea mai stabilă termodinamic. Alte faze metastabile pot fi clasificate după cum urmează:

(1) fcc ambalare cubică (γ , η), monoclinică (θ) și tetragonal sau ortorombic (δ);

(2) ambalare închisă hexagonal (hcp), romboedru (α), ortorombic (κ) și hexagonal (χ). Alte faze monoclinice sunt identificate ca θ ', θ " și λ ^[3]. Oxidul de zirconiu (ZrO₂, cunoscut și sub numele de zirconia) are o structură cristalină monoclinică la temperatura camerei, care se transformă în tetragonală și cubică (Fig. 2.15) la temperaturi mai ridicate (\pm 1170° C și respectiv 2370° C)^[4-6].



Figura 2.15. Polimorfi de zirconiu, adică faza cubică, tetragonală și monoclinică.[8]

În mod corespunzător, expansiunea volumului (3-5%) cauzată de transformarea de la structura tetragonală la cea monoclinică induce tensiuni foarte mari și va provoca fisurarea ZrO_2 pur la răcirea de la temperaturi ridicate ^[7]. Cu toate acestea, păstrarea fazei tetragonale la temperaturi ridicate va permite absorbția energiei care poate restricționa creșterea fisurilor. În timpul propagării fisurii, câmpul de tensiuni prezent înaintea vârfului fisurii poate induce transformarea zirconiului din fază tetragonală spre monoclinică. Deoarece această transformare de fază indusă de tensiunea de forfecare are loc cu o expansiune de volum de 4% –5% în zirconiu, poate suprima propagarea fisurilor sau poate conduce chiar la închiderea fisurilor

Oxidul de titan (TiO₂) apare cel mai frecvent sub formă de rutil, alte structuri fiind anataza, brookitul și alte faze cu formare la o temperatură ridicată. Titania (TiO₂) are și proprietăți fotocatalitice, care permit îmbunătățirea generării de radicali în prezența luminii. În plus, TiO₂ este utilizat pe scară largă la marcarea benzilor de circulație pe drumuri, la ochelarii superhidrofobi și cu autocurățare, la generarea de energie și așa mai departe. În plus, natura inertă a TiO₂ îl face un material biocompatibil excelent, care este extrem de eficient pentru osteointegrare între stratul său (ca acoperire pe un implant de titan) și os. Printre diferiți oxizi, câțiva oxizi tipici foarte utilizați și proprietățile lor fizice sunt furnizate în Tabelul 2.1.

Materialul ceramic	Structura	Parametrii de rețea	Densitatea g/cm ³	Vol. Mol cm ³ /mol	Masa mol. g/mol	Punct de topire K
Al ₂ O ₃	Hexagonal	a =b=4.7564 Å, c=12.9894 Å	3.99	25.554	101.96	2327
ZrO ₂	Monoclinic	a=5.142, b=5.205, c=5.313 Å, şi β=99.31	5.68	21.69	123.22	2988
TiO ₂	Tetragonal	a=b=4.5937 Å, c=2.9581 Å	4.24	18.84	79.87	2116

Tabelul 2.1. Proprietățile fizice ale unor materiale ceramice oxidice

2.4. MATERIALELE CERAMICE NEOXIDICE

Materialele ceramice neoxidice includ: borurile, nitrurile, siliciurile și carburile. Avantajul oxizilor este că sunt stabili în condiții de oxidare și, prin urmare, nu se degradează. Avantajul carburilor este densitatea lor mai mică și punctele de topire mai mari în comparație cu cele ale oxizilor. Carburile formează materiale ceramice cu cele mai ridicate temperaturi de topire cunoscute (cum ar fi HfC și TaC). Cu toate acestea, transformările de fază în stare solidă sunt deseori predominante și conduc la exfolierea ceramicilor din carburi. Borurile sunt, de asemenea, mai ușoare (densitate scăzută), dar se formează un strat de suprafață B₂O₃ care se sublimează la 1500° C și limitează utilizarea structurilor de boruri la aprox. 1200° C. Nitrurile și silicidele sunt adesea foarte fragile și sunt, de asemenea, omologii mai grei ai oxizilor lor. O comparație a proprietăților fizice ale câtorva materiale ceramice neoxidice este prezentată în Tabelul 2.2.

Materialul ceramic	Structura	Parametrii de rețea Å	Densitatea g/cm ³	Vol. Mol cm ³ /mol	Masa mol. g/mol	Punct de topire K
HfB ₂	hexagonal	<i>a=b=</i> 3.03 Å, <i>c=</i> 3.232 Å,	11.1	18.03	200.11	3523
TiB ₂	hexagonal	<i>a</i> = <i>b</i> =3.02 Å, <i>c</i> =3.220 Å,	4.52	15.37	69.49	3503

Tabelul 2.2. Proprietățile fizice ale diferitelor materiale ceramice neoxidice
Si_3N_4	hexagonal	a=b=7.753 Å, c=5.618 Å	3.44	40.78	140.28	2173
B ₂ C	hexagonal	<i>a=b=</i> 5.633 Å, <i>c=</i> 12.164 Å	2.52	21.93	55.26	2718
MoSi ₂	tetragonal	<i>a</i> =b=3.206 Å, <i>c</i> =7.848 Å	6.25	24.34	152.11	2303

Refractaritatea excelentă a materialului ceramic HfB_2 extinde utilizarea sa în acoperiri rezistente la uzură, dar aplicarea sa este limitată la temperaturi sub 1500° C datorită sublimării stratului de B_2O_3 . Prin urmare, HfB_2 este adesea folosit ca armătură compozită, cum ar fi în matricea de SiC. Diborura de titan (TiB₂) are o structură cristalină hexagonală (Fig. 2.16); are o rezistență excelentă la uzură la temperaturi ridicate și se încadrează în categoria materialelor ceramice pentru temperaturi ultra-ridicate (UHTC, cu o temperatură de funcționare mai mare de 1600° C). Materialul ceramic TiB₂ este utilizat în principal în plăcile de armură balistică, acoperiri rezistente la uzură, unelte de tăiere etc.



Figura 2.16. Structura cristalină hexagonală a ceramicii TiB₂.

Materialul ceramic B₄C are o duritate excepțională, o densitate redusă, o rezistență ridicată la uzură și solicitări tribologice, conductivitate termică ridicată și o capacitate de absorbție a neutronilor pentru a putea fi folosite ca placaje de blindaj, duze balistice, componente rezistente la uzură, unelte de șlefuit și de tăiat etc. ^[9,10]. Structura sa implică carbonul încorporat în interstiții, metalele de tranziție posedând structura de împachetare închisă. Natura legăturii intermediare (între ionică și covalentă) rezultă adesea între metalele de tranziție și carbon, dar legătura tinde să fie complet covalentă atunci când celălalt element are aceeași electro-negativitate (cum ar fi legătura în SiC), Figura 2.17.



Figura 2.17. Structura cristalină a SiC care arată C așezat în siturile interstițiale.

Structurile de nitruri sunt similare cu cele ale carburilor, dar prezintă o legătură metalică mai slabă decât carburile. Si $_3N_4$ are o structură cristalină hexagonală (Fig. 2.18) și este o ceramică de înaltă temperatură cu rezistență excelentă, densitate scăzută și o bună rezistență la șoc termic ^[11].



Figura 2.18. Structura cristalină a Si₃N₄ intermetalice.

Materialul ceramic Si₃N₄ prezintă o rezistență tribologică excelentă, iar duritatea sa superioară și modulul de elasticitate îi extind utilizarea la aplicații precum rulmenții hibrizi, turbinele cu gaz, turbocompresoare, manipularea metalelor fierbinți și tăierea metalelor ^[11]. Materialul ceramic MoSi₂ are o rezistență excelentă la oxidare, densitate scăzută și conductivitate electrică ridicată și, prin urmare, este utilizat ca element de încălzire pentru temperaturi de până la 1800° C. Structura cristalină (Fig. 2.19) cu Mo ocupând pozițiile de colț și de rețea ale structurii. Proprietățile fizice ale diferitelor materiale ceramice neoxidice sunt furnizate în Tabelul 2.2.



Figura 2.19. Structura cristalină tetragonală a MoSi₂ cu Mo ocupând colțul și poziția rețelei structurii.

În plus, structura grafitică posedă legături puternic covalente între atomii de carbon pe un plan bazal stratificat (Fig. 2.20). Cu toate acestea, aceste straturi sunt reținute de forțe van der Waals slabe și astfel structura grafitică prezintă proprietăți foarte anizotrope (adică rezistență ridicată și alunecare ușoară de-a lungul planurilor bazale).



Figura 2.20. Structura grafitică a carbonului.

Legătura, structura și proprietățile fizice sunt esențiale în stabilirea naturii și performanței aparente a componentelor structurale ceramice. Legătura oferă o perspectivă asupra energiei necesare separării ionilor și atomilor, în timp ce structura determină modul în care va avea loc o anumită separare. În plus, proprietățile fizice conferă statutul de materiale "masive" ale ceramicii structurale. Prin urmare, o combinație a acestor proprietăți va ajuta la obținerea unei înțelegeri detaliate a comportamentului și a performanțelor materialelor ceramice ^[13–15].

BIBLIOGRAFIE

[1] W.D. Kingery, K.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 2004.
[2] J.F. Shackelford and M.K. Muralidhara, *Materials Science for Engineers*, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, USA, 2009.

[3] I. Levin and D. Brandon, *Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences*, J. Am. Ceram. Soc. 81(8) (1998), 1995–2012.

[4] W. Córdova-Martínez, E.D. Rosa Cruz, A.D. la Torres, P. Salas, A. Montoya, M. Avendano, R.A. Rodriguez and O.B. Garcia, *Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperatures by using rare earth ions: Sm3+ and Tb3+*, Opt. Mate. 20(4) (2002), 263–271.

[5] V.Y. Gertsman, Twin junctions in monoclinic zirconia, Interface Sci. 7(3-4) (1999), 1573-2746.

[6] M.A. Choudhry and M.Z. Javed, *Screw twinning in monoclinic zirconia*, Indian J. Pure & Appl. Phy. 47 (2009), 506–510.

[7] Q. Fang, P.S. Sidky and M.G. Hocking, *Erosion and corrosion of PSZ-zirconia and the t–m phase transformation*, Wear. 233–235 (1999), 615–622.

[8] D.P. Burke and W.M. Rainforth, *Intermediate rhombohedral (r-ZrO2) phase formation at the surface of sintered Y-TZP's*, J. Mat. Sc. Lett. 16 (1997), 883–885.

[9] L.Z. Pei and H.N. Xiao, *B4C/TiB2 composite powders prepared by carbothermal reduction method*,J. Mater. Process. Tech. 209 (2009), 2122–2127.

[10] D. Jianxin and S. Junlong, *Sand erosion performance of B4C based ceramic nozzles*, Intl. J. Refract. Metal & Hard Matls. 26 (2008), 128–134.

[11] P. Rendtel, A. Rendtel, H. Hubner, H. Klemm and M. Herrmann, *Effect of long-term oxidation on creep and failure of Si3N4 and Si3N4/SiC nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999), 217–226.

[12] J. Xu, H. Zhang, G. Jiang, B. Zhang and W. Li, *SiC whisker reinforced MoSi2 composite prepared by spark plasma sintering from COSHS-ed powder*, Trans. Nonferrous Met. SOC. China. 16 (2006), s504–s507.

[13] C.B. Carter and M.G. Norton, Ceramic Materials, Springer, New York, 2007.

[14] M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, Taylor & Francis, London, 2003.

[15] Y.M. Chiang, D.P. Birnie and W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1997.

CAPITOLUL 3.

COMPORTAMENTUL MECANIC AL MATERIALELOR CERAMICE

O combinație de duritate ridicată, rezistență la compresiune ridicată, modul de elasticitate ridicat și rezistență redusă la fracturare este ceea ce definește în general un material ceramic. Prin urmare, aceste proprietăți mecanice sunt printre cerințele critice (cea mai critică fiind rezistența la rupere) pentru a evalua performanța ceramicii în ceea ce privește aplicațiile lor.

După ce am menționat pe scurt câteva teorii timpurii propuse pentru fragilitate, se discută teoria Griffith a fracturii fragile, precum și a crăpăturilor induse de indentare în solidele fragile. Se arată cum fizica comportamentului fracturii poate fi corelată cu lungimea critică a fisurii și aplicarea tensiunilor externe. Din conceptul de concentrație de tensiune la vârful fisurii, se definește rezistența la fractură. După discutarea teoriilor fracturii, se discută despre variabilitatea proprietăților de rezistență. În cele din urmă, sunt discutate diverse tehnici de măsurare a rezistenței la solicitări externe. La final, este menționată pe scurt fizica diferitelor mecanisme de durificare.

3.1. TEORIA FISURĂRII LA FRAGILITATE

Materialele ceramice sunt cunoscute popular pentru comportamentul lor fragil. Este probabil adevărat că ceramica este, probabil, cel mai bine cunoscută pentru fragilitate, mai degrabă decât pentru unele dintre proprietățile sale remarcabile, care includ păstrarea rezistenței unor ceramice (SiC, Si₃N₄) la temperatură ridicată și biocompatibilitatea sau bioactivitatea extrem de bune ale altora (hidroxiapatita). În această secțiune, sunt trecute în revistă câteva dintre teoriile importante care explică fractura fragilă a materialelor ceramice și din sticlă.

3.1.1. Forța teoretică de coeziune

Pe baza calculelor primelor principii, puterea de coeziune teoretică poate fi determinată prin considerarea valorilor maxime ale forței interatomice totale sub tensiune ^[1]. Prin urmare, teoria inițială a fracturii fragile se bazează pe ruperea legăturii interatomice sau teoria rupturii, producând două suprafețe suplimentare.

De asemenea, se presupune că se urmărește o relație elastică liniară între tensiune și deformare în fisura legăturii care duce la eșecul probei. Cu astfel de ipoteze, se poate ajunge la următoarea expresie pentru rezistența teoretică de coeziune, σ_{th} :

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma}{a_0}\right)^{1/2}$$

unde E este modulul elastic, γ este energia de suprafață și a₀ este distanța interatomică la echilibru în condiții neîntrerupte.

În cazul solidelor fragile clasice, cum ar fi sticla, valoarea rezistenței la coeziune (σ_{th}) poate fi determinată ca 10-15 GPa, presupunând $\gamma = 1 \text{ J/m}^2$, $a_0 = 3 \times 10^{-10}$ și E= 10 GPa.

Cu toate acestea, o estimare teoretică arată o valoare mult mai mare pentru rezistență decât valorile măsurate experimental (< 1 GPa pentru sticle) ^[1]. Aproape un ordin de mărime mai mic decât rezistența teoretică poate fi atribuit prezenței unui număr mare de fisuri și defecte de diferite dimensiuni, care se propagă cu severitatea variabilă ducând la fractură. Așa cum se explică în acest capitol, fisurile acționează ca și concentratoare de tensiuni sau care cresc tensiunile într-un solid fragil, reducând astfel capacitatea maximă de încărcare a materialului.

3.1.2. Teoria Inglis

Inglis a luat în considerare acest aspect și a propus o teorie bazată pe concentrația de tensiune la vârful fisurii ^[2]. Având în vedere o gaură eliptică sau o cavitate cu axe majore și minore *a* și respectiv *b*, într-un continuu solid sub tensiune aplicată extern σ , tensiunea la ambele margini ale cavității vor fi mai mari decât tensiunea nominală și pot fi exprimate ca:

$$\sigma_{max} = \sigma(1 + 2a/b) \tag{3.1}$$

La vârful sau marginea cavității este prezent un câmp de tensiuni; pe suprafața superioară, relativ plană a fisurii, apare un câmp de tensiuni de compresie. Pentru a >> b, orificiul sau cavitatea pot fi considerate în mod realist ca o fisură de lungime 2c (adică o semifisură de lungime c) în continuum (a se vedea Fig. 3.1) și raza de curbură la vârful fisurii este:

$$\rho = \frac{b^2}{a} = \frac{b^2}{c}$$

În consecință, ecuația 3.1 poate fi rescrisă ca:

$$\sigma_{max} = \sigma \left(1 + 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \right) \tag{3.2}$$

Din considerații geometrice, este evident că c >>> ρ și, prin urmare, tensiunea maximă la marginea vârfului fisurii este:



Figura 3.1. Ilustrație schematică care prezintă concentrația de solicitare la marginea vârfului fisurii.

Din această expresie, ar trebui să fie clar că tensiunea maximă la vârful fisurii este σ_{max} >> σ și aceasta va fi redusă odată cu îndepărtarea de marginea vârfului fisurii. Prin urmare, un câmp de tensiuni mult mai mare decât solicitarea aplicată extern se va realiza la vârful fisurii. Potrivit Inglis, fractura va avea loc atunci când tensiunea de la vârful fisurii este suficient pentru a rupe legăturile interatomice înaintea vârfului fisurii. Combinând ecuația 3.2 cu 3.3, se obține:

$$\sigma_{max} = \sigma_{th},$$

$$2\sigma_{\sqrt{\frac{c}{\rho} = \left(\frac{E\gamma}{a_0}\right)^{1/2}},$$
(3.4)

$$\sigma_c = \left(\frac{E\gamma\rho}{4a_0c}\right)^{1/2}.$$

Ulterior, Orowan a aproximat raza de curbură a vârfului fisurii la aproximativ aceeași magnitudine ca distanța interatomică (a_0) (^[3]), adică $\rho=a_0$. Acest lucru ne conduce la următoarea expresie pentru tensiunea critică la fracturare:

$$\sigma_{inglis} = \left(\frac{E\gamma}{4c}\right)^{1/2} \tag{3.5}$$

3.1.3. Teoria lui Griffith

De departe, cea mai larg acceptată teorie a fracturării fragile este teoria lui Griffith [4], care se bazează pe schimbarea totală a energiei potențiale a unui solid fragil în timpul propagării fisurilor sub sarcina externă de tracțiune. Având în vedere o placă dreptunghiulară cu o gaură centrală a grosimii traversante încărcată cu tensiune, schimbarea totală a energiei pentru sistem poate fi exprimată ca:

$$\Delta u - -\Delta u_{el} + \Delta u_s \tag{3.6}$$

unde Δu_{el} este energia de deformare elastică eliberată în jurul găurii eliptice și Δu_s este schimbarea energiei de suprafață pe măsură ce cavitatea se extinde perpendicular pe direcția de solicitare a tracțiunii. Presupunând că placa are grosimea t care este mult mai mică decât lățimea sa w, t >> w, se pot găsi în continuare expresiile pentru Δu_{el} și Δ_{us} considerând că o gaură eliptică ascuțită cu lungimea axei majore *c* este în esență echivalentă cu o fisură "reală" cu lungimea fisurii *c* într-o ceramică fragilă. Griffith a mai propus ca energia elastică a deformării să fie eliberată pe un volum eliptic în jurul fisurii, axa majoră fiind de două ori lungimea fisurii și axa mică fiind lungimea fisurii (vezi Fig. 3.2a). Având în vedere legea elasticității a lui Hooke în derivarea modificării energiei de deformare elastică (o cantitate negativă) și a contribuției pozitive suplimentare a modificării energiei de suprafață datorită creării a două suprafețe de fisură, modificarea totală a energiei potențiale a corpului fisurat poate fi exprimată ca :

$$\Delta u = \frac{-a^2}{2E}\pi \times 2c \times c \times t + 2c \times t \times 2\gamma$$

Prin urmare, modificarea totală a energiei pe unitate de grosime poate fi exprimată ca:

$$\Delta u = \frac{-\sigma^2}{2E}\pi \times 2c^2 + 4c\gamma$$

Variația diferiților termeni energetici cu lungimea fisurii este prezentată schematic în Figura 3.2b. La maximul curbei Δ_{u-c} , prima derivată a lui Δ_u față de *c* va fi zero și tensiunea critică de fractură sau lungimea critică corespunzătoare a fisurii poate fi derivată ca:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c^*}}$$

sau

$$c^* = \frac{2\gamma E}{\pi\sigma^2} \tag{3.7}$$

Pe baza acestei teorii, se poate spune că fractura va apărea dacă una dintre următoarele condiții este îndeplinită:

- (a) Tensiunea externă $\sigma \ge \sigma_c$
- (b) Dimensiunea defectului intrinsec $c \ge c^*$



Figura 3.2. (a) Schemă care ilustrează o placă dreptunghiulară care conține o cavitate în formă eliptică și (b) energia implicată în teoria lui Griffith a fracturii fragile.

Se poate spune în continuare că fisurile de dimensiuni mai mici de c* nu vor crește la o anumită solicitare externă, deoarece orice creștere infinitesimală a fisurii va conduce la o creștere globală a energiei sistemului. Atunci când avem cazul c \geq c*, orice creștere infinit de mică a lungimii fisurii poate conduce la o scădere globală a energiei de-a lungul curbei Δ_{u-c} . Cu

o creștere a tensiunilor externe, curba Δ_{u-c} va fi deplasată spre stânga și, prin urmare, c* în consecință va scădea. Aceasta implică faptul că fisurile critice de dimensiuni mai fine vor putea crește la o solicitare mai mare, ducând la fracturarea timpurie a solidelor fragile. În acest moment, trebuie menționat un punct. La materialele sticloase și la unele ceramice (de exemplu, Si₃N₄), fisurile cu dimensiuni mai mici decât dimensiunea critică a fisurii (c<c*) pot crește instabil la un anumit nivel de solicitare într-un mediu umed sau apos, conducând la fracturi [5,6]. Acest fenomen este cunoscut sub numele de creștere a crăpăturilor subcritice și este atribuit interacțiunii de mediu, conducând la un atac chimic la vârful fisurii, ducând la ruperea facilă a legăturii.

3.1.4. Teoria lui Irwin

Irwin a propus ulterior că fracturarea solidelor fragile va depinde de doi termeni, rata de eliberare a energiei de deformare (G) și forța de rezistență la fisuri (R), care sunt definite după cum urmează:

Rata de eliberare a energiei deformate, $G = \frac{\partial \Delta U_{el}}{\partial A} = \frac{\pi \sigma^2 c}{E}$ unde A este suprafața fisurii (2c × t).

Forța de rezistență la fisuri, $R = \left(\frac{\partial \Delta U_S}{\partial A}\right) = 2\gamma$

Potrivit lui Irwin, fractura va apărea atunci când G \leq R. La criticitate, G = R; $\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}}$.

3.1.5. Conceptul de rezistență la fracturare

Din discuția precedentă, este foarte clar că fracturarea solidelor fragile nu depinde doar de un parametru, ci depinde de o combinație a parametrilor σ_c și c*. Prin urmare, este evident că o combinație între dimensiunea fisurii și solicitarea externă va determina fracturarea materialelor fragile. Pe baza acestei observații, factorul de intensitate a tensiunii este definit ca $K = Y\sigma\sqrt{\pi c}$, unde Y este un factor dependent de locația și orientarea fisurii și de starea de încărcare a materialului.

În teoria mecanicii clasice a fracturilor, sunt recunoscute diferite moduri de încărcare a fețelor fisurii (a se vedea Fig. 3.3) - modul de întindere sau deschidere a fisurilor (modul I), modul de forfecare (modul II) și modul de rupere (modul III). Corespunzător celor trei moduri diferite, factorul de intensitate a stresului poate fi definit ca K_I, K_{II} și K_{III}. Dintre cele trei moduri, modul de tracțiune este cel mai periculos, iar cele mai multe defecțiuni ale solidelor fragile sunt în mare parte datorită eșecului modului I. Din acest motiv, ne vom ocupa doar de K_I. În starea critică, modul critic I, factorul de intensitate a solicitării vârfului fisurii este definit ca:

$$K_{Ic} = Y \sigma_c \sqrt{\pi a_c} \tag{3.9}$$



Figura 3.3. Trei moduri de încărcare a fețelor fisurii. Modul I (tracțiunea sau deschiderea fisurilor în modul) este cel mai observat mod de fractură, în timp ce modul II (modul de forfecare) și modul III (modul de rupere) nu sunt atât de frecvent observate.

Valoarea lui Y variază între 1 și 1.1. Coeficientul K_{Ic} definit în ecuația 3.9 este, de asemenea, cunoscut ca un parametru pentru a descrie rezistența la fractură.

3.2. FRACTURAREA ÎN MATERIALELE FRAGILE (CASANTE)

După cum s-a menționat mai devreme și se va discuta și mai târziu, prezența defectelor preexistente și creșterea lor sub aplicarea solicitărilor externe limitează rezistența solidelor fragile. Prin urmare, este important să cunoaștem natura fisurării și cum se dezvoltă fisurile în timpul încărcării externe. Natura fisurării depinde de tipul de încărcare. În cazul încărcării contondente sau distribuite, de exemplu sub indentaje sferice, se formează fisuri de con în ceramică așa cum se arată în Figura 3.4. În timpul încărcării continue, fisurile se formează inițial la marginile indentării și apoi se propagă într-un unghi în jos. Întregul model al fisurilor dezvoltă o geometrie conică în timpul descărcării, așa cum se arată în cazul sticlelor transparente de var sodic (a se vedea Fig. 3.4).



Figura 3.4. Schemă care prezintă dezvoltarea unei fisuri de con în timpul încărcării-descărcării unei indentări contondente sferice pe o suprafață plană a unui material fragil (stânga în [a]) și parametrul geometric asociat configurației fisurii conului (dreapta în [a]) . Formarea fisurilor de con în sticla de var sodic este, de asemenea, prezentată (b) .[6]

Un tipar de fisurare diferit în solidele fragile, cum ar fi ceramica și sticlele, este observat sub încărcarea concentrată printr-o indentare ascuțită (de exemplu, indentare Vickers). Se dezvoltă două tipare distincte de fisuri: fisuri radiale – mediane și fisuri laterale. În timpul încărcării inițiale, fisurile radial-mediane se dezvoltă din zona foarte deformată de sub indentări. Aceste fisuri cresc cu timpul pe parcursul întregului proces de încărcare. La descărcare, se dezvoltă un model de fisură laterală, fisurile începând să se propage de-a lungul direcției transversale. O dată cu descărcarea completă, fisurile laterale complet dezvoltate întâlnesc suprafața liberă a solidului fragil (vezi Fig. 3.5).



Figura 3.5. Schemă care arată dezvoltarea radial-mediană (marcată ca "R") și fisura laterală (marcată ca "L") în timpul încărcării și descărcării unei indentări ascuțite pe o suprafață plană a unui material fragil, respectiv (stânga) și parametru geometric care ilustrează dimensiunea zonei foarte deformate și lungimea fisurii (dreapta). [6]

În timpul unui proces de abraziune, caracterizat printr-o alunecare solidă mai dură pe o suprafață relativ mai moale, interacțiunea mecanică dintre două solide este echivalentă cu multiple procese de indentare suprapuse sub încărcare concentrată. Prin urmare, mai multe crăpături laterale generate de astfel de regiuni suprapuse asemănătoare cu indentarea se vor intersecta reciproc, precum și intersectarea suprafețelor libere. Astfel de fenomene fizice vor conduce în cele din urmă la îndepărtarea materialului, adică la uzură, a suprafeței materialului mai moale. În 2009, Tiwari a propus cum poate fi determinată pierderea tribo-mecanică a uzurii ceramicii [7].

Având în vedere discuția precedentă, ar trebui să fie clar că lungimile fisurilor ar determina gradul de deteriorare a uzurii în ceramică. Pe baza teoriei mecanicii fracturilor fundamentale, [6] Lawn a demonstrat relația dintre sarcina de indentare (P) și lungimea fisurii ca:

$$P \propto c_l^{3/2} \quad or \quad P \propto c_c^{3/2} \tag{3.10}$$

unde c_1 și c_c sunt lungimea fisurii laterale și respectiv a conului. O astfel de relație liniară a fost stabilită după măsurători experimentale extinse în cazul sticlelor transparente de var sodic într-un mediu inert. O astfel de relație implică, de asemenea, că severitatea deteriorării

mecanice a uzurii va crește odată cu creșterea sarcinii de indentare. Un tratament detaliat, bazat pe mecanica fracturilor, a fisurării în solidele fragile poate fi găsit în altă parte, referința [6].

3.3. VARIAȚIA REZISTENȚEI MATERIALELOR CERAMICE

În această secțiune, este discutată una dintre problemele fundamentale legate de materialele ceramice, adică fiabilitatea rezistenței, cu o referire specială la statisticile pentru cele mai slabe legături. Fiabilitatea rezistenței, unul dintre factorii critici care restricționează utilizarea mai largă a materialelor fragile în diferite aplicații structurale, este caracterizată de obicei printr-o funcție de distribuție a rezistenței Weibull. Diversi parametri de rezistență sunt corelați cu fizica proceselor de fracturare în solidele fragile. Utilizarea diferitelor funcții de distribuție gamma sau logaritmică normală, arată că aceastea pot caracteriza proprietățile de rezistență ale unor solide fragile.

Materialele fragile, precum cele ceramice, au multe proprietăți utile: duritate ridicată, rigiditate și modul de elasticitate; rezistenta la uzură; retenție de rezistență ridicată la temperaturi ridicate; rezistență la coroziune asociată cu inerția chimică etc. [1] Se poate reitera aici că progresul științei materialelor ceramice din ultimele decenii a permis utilizarea acestei clase de materiale să evolueze din aplicații tradiționale (articole sanitare, ceramică etc.) la tehnologii de ultimă oră, inclusiv duze pentru motoarele pentru rachete, piese de motor, materiale pentru implanturi pentru aplicații biomedicale, plăci rezistente la temperaturi foarte ridicate, de exemplu pentru navetele spațiale, materiale nucleare, dispozitive de stocare și energie regenerabilă, fibră optică pentru comunicații de mare viteză, elemente pentru sistemele electronice integrate, cum ar fi sistemele micro-electro-mecanice (MEMS).

În multe aplicații inginerești care necesită capacitate portantă, adică aplicații structurale, s-a realizat de-a lungul anilor că este necesară o combinație optimă de rezistență ridicată cu duritate ridicată și fiabilitate ridicată [2]. În ciuda faptului că are o duritate mult mai bună în comparație cu materialele metalice convenționale, una dintre limitările majore ale ceramicii pentru aplicații structurale și specifice nestructurale este rezistența lor slabă și fiabilitatea redusă a rezistenței [3], forma și orientarea față de axa de încărcare la întindere[4]. În consecință, rezistența materialelor ceramice identice în condiții de încărcare identice este diferită pentru un anumit material ceramic.

3.4. FIZICA FRACTURĂRII SOLIDELOR FRAGILE

Variabilitatea rezistenței materialelor ceramice se datorează în primul rând sensibilității extreme la prezența fisurilor cu diferite dimensiuni. Se poate observa că rezistența la curgere și rezistența la rupere sau fracturare a metalelor policristaline sunt deterministe și independente de volum, atunci când caracteristica microstructurală determinantă (mărimea grăunților) rămâne aceeași pentru probele metalice testate. Cu toate acestea, rezistența la rupere a unui material fragil este, în special, determinată de lungimea critică a fisurii conform teoriei lui Griffith [8]:

$$\sigma_f = \frac{K_{lc}}{\sqrt{\pi c}} \tag{3.11}$$

unde σ_f este eșecul sau rezistența la rupere, K_{IC}, este factorul de intensitate a solicitării critice (o măsură a rezistenței la rupere) sub încărcarea în modul I (la întindere) și c este jumătate din dimensiunea critică sau cea mai mare a fisurii. Din această expresie, este clar că cu cât lungimea critică a fisurii este mai mare, cu atât valorile de rezistență vor fi mai mici. Multitudinea observațiilor experimentale pe probe ceramice poate fi rezumată după cum urmează:

(a) Materialele fragile conțin defecte sau fisuri, iar aceste fisuri le împiedică să-și atingă rezistența potențială.

(b) Dispersia rezultatelor testelor se datorează dispersiei în dimensiunile defectelor.

(c) Rezistența medie determinată dintr-o multitudine de teste similare depinde de mărimea epruvetelor și de natura încărcării

(d) Rezistența nu este aceeași pentru exemplarele nominal identice în condiții experimentale presupuse similare.

(e) Cu cât volumul materialelor testate este mai mare, cu atât valoarea rezistenței este mai mică. Acest lucru se datorează faptului că cu cât volumul testat este mai mare, cu atât este mai mare probabilitatea de a găsi o dimensiune critică a fisurii.

(f) Rezistența medie scade pe măsură ce volumul specimenului crește.

Aceste observații implică faptul că (1) ar trebui să existe o relație clară între probabilitatea eșecului materialelor fragile și nivelul de solicitare la care este supus și (2) materialele fragile nu au o valoare de rezistență deterministă, care să fie dependentă de volum.

Pentru un anumit material ceramic, distribuția și dimensiunea fisurii, fa ormei și a orientării diferă de la eșantion la eșantion. Se raportează experimental că rezistența ceramicii

variază imprevizibil, chiar dacă exemplarele identice sunt testate în condiții de încărcare identice. [4] În general, forța medie determinată dintr-o multiplicitate a testelor similare depinde de volumul de material solicitat, de forma specimenului de testare și de natura încărcării. Se recunoaște că rezistența trebuie analizată folosind diferite abordări probabilistice, în mare parte deoarece probabilitatea de eșec sau fractură a unei probe ceramice date depinde în mod critic de prezența unei fisuri potențial periculoase de dimensiuni mai mari decât o dimensiune caracteristică a fisurii critice. Probabilitatea de a găsi dimensiunea critică a fisurii este mai mare la specimenele de testare cu volum mai mare; în consecință, materialele fragile nu au nicio proprietate de rezistență deterministă. Deoarece materialele fragile prezintă un comportament de rezistență dependent de volum, rezistența medie scade pe măsură ce volumul specimenului crește. Din observațiile experimentale inițiale, a fost evident că ar trebui să existe o relație clară între probabilitatea ca un specimen să se fractureze și solicitarea la care este supus.

3.4.1. Determinarea statistică a celei mai slabe legături a materialelor ceramice

Cea mai slabă legătură determinată statistic a fracturii unui material ceramic se bazează pe faptul că, dacă cea mai puțin rezistentă parte a unui material ceramic cedează din cauza creșterii instabile a unei fisuri critice, atunci întregul material ceramic va eșua. Acesta este echivalentul eșecului unui lanț lung datorat eșecului celei mai slabe părți a acestuia în orice parte de-a lungul lungimii lanțului. Teorie celei mai slabe zone de legătură se bazează pe teoria probabilității faptului că probabilitatea apariției a două evenimente este produsul probabilității ca fiecare eveniment să aibă loc independent. Referindu-ne la Figura 3.6, dacă presupunem că o probă de testare a unui material fragil cu volumul total V conține un număr N de volume unitare mici, fiecare având volumul egal cu V_0 , atunci $V = NV_0$. Când întregul eșantion de testare este încărcat cu o tensiune aplicată extern, adică modul I la un nivel de solicitare σ , atunci fiecare dintre elementele de volum va experimenta un nivel de solicitare identic σ . Într-o astfel de condiție, dacă vreunul dintre elementele de volum N ar eșua, acest lucru ar duce la eșecul întregului material fragil.



Figura 3.6. Schemă care ilustrează faptul că un eșantion lung de ceramică cu secțiune transversală dreptunghiulară poate fi considerat a conține un număr N de cuburi unitare având fiecare un volum egal cu V_0 .

Fiecare dintre elementele mici de volum poate conține fisuri de diferite dimensiuni și acest concept este utilizat în dezvoltarea "teoriei celei mai slabe legături".

Conform teoriei fizicii fracturii va eșua acel element de volum care conține cea mai mare și critică fisură orientată favorabil pe direcția tensiunii de solicitare în așa fel încât astfel de fisuri în acel element de volum dat să poată crește instabil, ducând la eșecul întregului eșantion de testare. Dacă probabilitatea de supraviețuire la un anumit nivel de solicitare (σ) a fiecărui element de volum V₀ este S₀ (σ), atunci probabilitatea de eșec este:

$$F_0(\sigma) = 1 - S_0(\sigma)$$

Pe baza teoriei probabilității, proprietatea de supraviețuire a două elemente de volum împreună ar fi $S_2(\sigma) = S_0(\sigma) \cdot S_0(\sigma)$. Extinzând această logică, probabilitatea de supraviețuire a N elemente de volum ar fi împreună:

$$S(\sigma) = S_0[(\sigma)]^n = [S_0(\sigma)]^{V/V_0}$$

În ceea ce privește probabilitatea de eșec total a N elemente de volum, expresia precedentă poate fi scrisă ca:

$$1 - F(\sigma) = [S_0(\sigma)]^{V/V_0}$$

$$\Rightarrow ln[1 - F(\sigma)] = \frac{V}{V_0} ln[S_0(\sigma)] = \frac{V}{V_0} g(\sigma)$$

unde g (σ) = - ln [1 - F₀(σ)], adică legea generică de distribuție a rezistenței fără a presupune nicio distribuție a rezistenței:

$$F(\sigma) = 1 - exp\left[-\frac{V}{V_0}g(\sigma)\right]$$
3.12

Definiția lui $g(\sigma)$ cere ca $g(\sigma)>0$ și $g(\sigma)$ să fie o funcție monotonă, adică $dg(\sigma)/d\sigma>0$. În 1951, Weibull [8] a propus o funcție de distribuție cu doi parametri pentru a caracteriza rezistența materialelor fragile:

$$g(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m$$

unde m este modulul Weibull și σ_0 este puterea de referință pentru un volum de referință dat V₀. Parametrul caracteristic de distribuție a rezistenței, m, indică natura, severitatea și dispersia defectelor. o distribuție uniformă a defectelor foarte omogene cu o distribuție a rezistenței mai îngustă. De obicei, pentru ceramica structurală, m variază între 3 și 12, în funcție de condițiile de prelucrare.

Funcția de distribuție Weibull este utilizată pe scară largă pentru modelarea sau caracterizarea rezistenței la rupere a diferitelor materiale fragile, cum ar fi Al₂O₃, Si₃N₄.[2,10,11]. Pe baza discuției precedente, legea generală a distribuției rezistenței poate fi dată de următoarea expresie:

$$F(\sigma) = 1 - exp\left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right]$$
3.13

unde $F(\sigma)$ este probabilitatea de eșec la un anumit nivel de solicitare σ , V este volumul materialului testat și V₀ este volumul de referință. În cele ce urmează, sunt descrise câteva cazuri speciale. În cazul în care puterea este controlată de defecte de suprafață, atunci probabilitatea totală de supraviețuire este:

$$S(\sigma) = [S_0(\sigma)]^{A/A_0}$$

Prin urmare, probabilitatea totală de eșec ar fi:

$$F(\sigma) = 1 - exp\left[-\frac{A}{A_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right]$$
3.14

unde A este suprafața totală și A₀ este suprafața de referință. Pentru a caracteriza proprietățile de rezistență ale ceramicii, este necesară o analiză statistică. Pe baza celor mai slabe statistici de fracturare a legăturii, rezistența medie poate fi exprimată ca:

$$\bar{\sigma} = \int_0^\infty \sigma F(\sigma) d\sigma \tag{3.15}$$

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} = \left(\frac{L}{L_0}\right)^{-1/m} \Gamma(1+1/m) \tag{3.16}$$

unde funcția gamma este definită ca:

$$\Gamma(\gamma) = \int_0^\infty x^{\gamma-1} e^{-x} dx$$

Din cele de mai sus, se poate spune că atunci când $m = \infty$, puterea medie va avea o valoare unică, adică o valoare de rezistență definită poate fi prezisă pe măsură ce valoarea lui

m devine mare și tinde spre infinit. De asemenea, puterea mediană ($\sigma_{0,5}$) poate fi exprimată ca nivelul de rezistență corespunzător probabilității totale de eșec de 0,5, adică:

$$F(\sigma_{0.5}) = 0.5$$

$$\Rightarrow 0.5 = 1 - exp \left[-\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma_{0.5}}{\sigma_0} \right) \right]^m$$

$$\Rightarrow \frac{\sigma_{0.5}}{\sigma_0} = \left(\frac{L}{L_0} \right)^{-1/m} (ln2)^{1/m}$$

Abaterea standard (S) poate fi descrisă ca valori care apar la 66% din populația totală,

$$\frac{S}{\sigma_0} = \left(\frac{L}{L_0}\right)^{-1/m} \left\{ \Gamma(1+2/m) - \Gamma^2(1+1/m) \right\}$$
 3.17

Coeficientul de variație (COV) µ al funcției de distribuție a forței precedente este:

$$\mu \equiv \frac{S}{\sigma} = \frac{\Gamma(1 + 2/m) - \Gamma^2(1 + 1/m)}{\Gamma(1 + 1/m)}$$
3.18

În toate expresiile de mai sus, L și L_0 reprezintă lungimea eșantionului probă în modul flexor și, respectiv, lungimea de referință. Pentru a obține valoarea modulului Weibull, m din experimente, pot fi urmăriți pașii:

(a) Măsurați rezistența la eșec (σ i) a numărului N de probe (N \leq 50).

(b) Aranjați valorile rezistenței la eșec în ordine crescătoare și clasificați fiecare dintre valorile rezistenței ca $N_f(\sigma)$

(c) Pentru o populație mare de valori ale rezistenței, probabilitatea de eșec a eșantionului la orice valoare dată a rezistenței poate fi estimată ca:

$$F(\sigma) = \frac{N_f(\sigma) - 1/2}{N}$$
(3.19)

Din ec. 3.13, se poate rescrie ca:

$$ln\left[-ln\left(1-F(\sigma)\right)\right] = ln\frac{V}{V_0} + m ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$$
(3.20)

Se poate folosi ecuația 3.20 și se trasează graficul ln $[\ln (1 - F(\sigma))]$ versus ln (σ) pentru a obține valoarea modulului Weibull, m (panta).

Deși teoria lui Weibull a fost utilizată de câteva decenii acum pentru a caracteriza rezistența materialelor fragile, unele studii recente au indicat că pot fi luate în considerare și alte funcții de distribuție. De exemplu, Lu și colab.[12] au analizat statisticile privind fracturile materialelor fragile utilizând distribuțiile Weibull și normale. Au luat în considerare datele privind rezistența a trei materiale ceramice diferite, adică nitrură de siliciu (Si₃N₄), carbură de siliciu (SiC) și oxid de zinc (ZnO). Au folosit trei parametri Weibull, Weibull cu doi parametri și distribuții normale pentru a analiza aceste date. S-a observat că, pe baza criteriului informației Akaike (AIC), distribuția Weibull cu doi parametri. Deși distribuția normală se potrivește mai bine decât distribuția Weibull cu trei parametri. Deși distribuția Weibull cu doi parametri a fost utilizată pe scară largă în practică pentru modelarea datelor de rezistență, Lu și colab. [12] au pus sub semnul întrebării utilizarea necritică a distribuțiilor Weibull în general.

Într-o lucrare din 2009, au fost luate în considerare mai multe funcții de distribuție statistică, cu scopul de a analiza în mod critic datele de rezistență ale materialelor fragile, cum ar fi ceramica [13]. și distribuții exponențiale generalizate, au fost utilizate. Datele de rezistență măsurate experimental, obținute cu ceramică densă presată la cald, cum ar fi compozite monolitice ZrO_2 și $ZrO_2 - TiB_2$, precum și datele de rezistență din literatură ale ceramicii și sticlei Si₃N₄ au fost utilizate pentru validarea analizei statistice. S-a observat că distribuțiile Weibull și cele normale adaptate s-au comportat destul de apropiat, în timp ce distribuțiile gamma potrivite, logaritmice normale și generalizate au fost de natură similară.

Pe baza setului limitat de date de rezistență și folosind mai multe criterii statistice, cum ar fi Chi-pătrat minim, distanța minimă Kolmogorov și valoarea maximă a probabilității logaritmului, funcția de distribuție gamma sau log-normală a fost raportată a fi o funcție de distribuție statistică mai adecvată pentru a caracteriza proprietățile de rezistență ceramică.

Rezultatul major a fost că se poate evita utilizarea necritică a distribuției Weibull și, prin urmare, utilizarea modulului Weibull ca parametru de fiabilitate a rezistenței ar trebui făcută după o analiză detaliată a parametrului fiabilității rezistenței [13]. Similar cu datele privind rezistența, parametrii dimensiunilor granulelor, cum ar fi mărimea medie a granulelor și lățimea distribuției mărimii granulelor, sunt factori la fel de importanți în determinarea proprietăților critice ale materialului. Într-un alt studiu, [14] mai multe funcții de distribuție statistică, cum ar fi cea normală, logaritmică-normală și Gumbel (valoare extremă de tip 1), au fost utilizate pentru a evalua funcția de distribuție adecvată pentru descrierea microstructurală a ceramicii sinterizate, cum ar fi ZrO₂. Din acest studiu s-a concluzionat că distribuția Gumbel ar putea descrie mult mai bine (statistic) distribuția mărimii grăunților. Cu toate acestea, în multe studii, utilizarea necritică a distribuției gaussiene sau normale a fost făcută pentru a găsi parametrii de distribuție a mărimii grăunților pentru mai multe metale și materiale ceramice.

Discuțiile precedente plasează evident importanța analizei statistice detaliate în evaluarea proprietăților materialelor pe o scară mai mare, adică în domeniul științei materialelor.

3.5. PROPRIETĂȚILE MECANICE DE BAZĂ ALE MATERIALELOR CERAMICE

3.5.1. Duritatea Vickers

În mod convențional, duritatea este definită ca rezistența la deformarea permanentă. Această proprietate se măsoară făcând indentări pe suprafețe plan lustruite. Pentru majoritatea materialelor ceramice, duritatea se măsoară folosind tehnica de indentare Vickers și se folosește următoarea expresie:

$$H_{\nu} = 1.854 \left(\frac{P}{d^2}\right) \tag{3.21}$$

unde H_v este duritatea lui Vickers, P este sarcina aplicată și d este lungimea medie a celor două diagonale. Următoarele trei aspecte trebuie luate în considerare pentru a obține valori fiabile și reale, corecte ale durității pentru ingineria ceramicii:

(a) Sarcina de indentare trebuie aplicată în așa fel încât să nu provoace fisuri de la colțuri sau margini de indentare și astfel încât să se dezvolte o indentare stabilă, bine dezvoltată, fără nici o scindare sau deteriorare în jurul acesteia.

(b) Se sugerează ca duritatea unei noi compoziții ceramice sau a unei ceramice prelucrate utilizând o nouă cale de sinteză (sinterizare) să fie măsurată folosind diverse sarcini de indentare. Acest lucru poate dezvălui orice "efect de mărime a indentării" și se poate obține o estimare conservatoare a "durității adevărate".

(c) Pentru a obține o măsură fiabilă a durității, se recomandă utilizarea microscopiei electronice pentru a măsura diagonalele indentate (scala lungimii în micrometri), deoarece orice eroare, oricât de mică, la măsurarea lungimii diagonalei va apărea ca eroare considerabilă în

duritate, care are magnitudinea în gigapascali. Acest lucru reiese clar din expresia durității Vickers.

3.5.2. Măsurători de indentare

În măsurătorile convenționale de duritate, sarcina în timp real versus adâncimea de indentare nu este înregistrată. Într-o metodă relativ nouă, valorile durității au fost calculate de la adâncimea de penetrare folosind indentare instrumentată (Fig. 3.7). Conform modelului lui Oliver și Pharr (O-P) [15], care este metoda cea mai frecvent utilizată pentru evaluarea răspunsului de indentare a unui material prin indentare instrumentată, duritatea (H) este exprimată ca:

$$H = \frac{P_{max}}{A_{cr}} \tag{3.22}$$

unde P_{max} este sarcina maximă aplicată și A_{cr} este zona reală de contact dintre indentator și material. După modelul Oliver – Pharr, forma polinomială a A_{cr} poate fi exprimată ca [15]: $A_{cr} = 25.504h_c + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128}$

unde C_1 , ..., C_8 sunt constante și pot fi determinate prin metode standard de calibrare, iar h_c este adâncimea de penetrare, determinată din următoarea expresie [16]:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(P_{max}/S) \tag{3.24}$$

unde ɛ≈0,75 pentru un indenter Vickers [17]. Rigiditatea contactului, S, poate fi calculată din panta primei treimi a răspunsului liniar, înregistrată în timpul ciclului de descărcare, a ariei de sarcină față de adâncimea de penetrare utilizând următoarea expresie [18]:

$$S = \left(\frac{dp}{dh}\right)_{h=h_{max}} = \beta C_A E^* \sqrt{A_{cr}}$$
(3.25)

unde $\beta = 1.034$ și $C_a = 2/\sqrt{\pi}$ pentru un indenter Vickers [15, 16, 18] și E* este modulul efectiv al lui Young al sistemului compozit care cuprinde indenterul și proba. După modelul O-P, E* poate fi exprimat ca [15]: $\frac{1}{E^*} = \frac{(1-v_i^2)}{E_i} + \frac{(1-v_s^2)}{E_s}$ unde E și v sunt modulul lui Young și, respectiv, raportul lui Poisson, iar indicii i și s denotă indentatorul și respectiv eșantionul. În general, pentru un indentator de diamant Vickers, valorile E_i și v_i au fost considerate a fi 1140 GPa și, respectiv, 0,07. [15, 16, 18]

Prin urmare, punând valorile lui S, β , CA și Acr în ecuația 3.25, se poate calcula cu ușurință valoarea lui E*. Modulul elastic al probei, E_s, poate fi apoi obținut din ecuația 3.26. Astfel, se poate înțelege că, cu excepția unui material complet și perfect elastic, zona de solicitare în funcție de adâncimea de penetrare va consta din două părți separate. Zona de sub curba de descărcare (de exemplu, zona neumbrită din Fig. 3.7) este cantitatea de energie de deformare inversă eliberată (We) atunci când sarcina de testare este retrasă.



Figura 3.7. Graficul tipic al variației de sarcină în funcție de adâncimea de penetrare, după cum se poate înregistra folosind indentarea instrumentată a unei suprafețe ceramice. Calculul lucrului mecanic de deformare plastică (Wp) și al deformării totale (We) se poate face din graficul sarcinii în funcție de adâncimea de penetrare.

Cu toate acestea, aria cuprinsă de curba de încărcare-descărcare (adică zona umbrită din Fig.3.7) este cantitatea de lucru mecanic de deformare plastică (Wp) efectuat în timpul testului de indentare. Astfel, pentru un material elastic, avem $W_e \gg W_p$. Cu toate acestea, pentru un material plastic, Wp ar trebui să fie mult mai mare decât energia de deformare inversă. Suma acestor două se numește lucrul mecanic total al indentării, W_t , care poate fi exprimat ca:

$$W_t = W_e + W_p \tag{3.27}$$

Analiza menționată mai sus a indentării instrumentate a fost utilizată cu succes pentru a caracteriza proprietățile mecanice ale multor sisteme ceramice, inclusiv ceramica dură pe bază de TiB₂ [19], precum și materialele compozite bioceramice pe bază de hidroxiapatită. [20]

3.5.3. Rezistența la compresiune

Deși materialele ceramice au o rezistență extrem de slabă, acestea au proprietăți superioare de compresie. Deosebirea poate fi atribuită diferenței de rezistență microstructurală în evoluția creșterii fisurilor și a naturii propagării fisurilor sub două tipuri diferite de încărcări. Un grafic tipic de răspuns solicitare-tensiune la compresie este prezentat în Figura 3.8.



Figura 3.8. Comportamentul tensiune-solicitare al unui materiale ceramic fragil în timpul comprimării, cu σ_c indicând rezistența la compresiune. Pentru comparație, graficul tensiune-deformare este suprapus pentru a ilustra rezistența la compresiune de opt ori mai mare decât rezistența la tracțiune (σ_t) al unui material ceramic fragil. De asemenea, sunt prezentate mecanismele de deteriorare prin compresie.

În timp ce materialele ceramice se comportă ca un material elastic perfect liniar până la fracturare, aceeași clasă de materiale se comportă neliniar după atingerea unei sarcini de vârf (mult mai mare decât cea dată de tensiuni) în cazul încercării de compresie. Spre deosebire de creșterea fisurilor la întindere, fisurile se extind vertical de-a lungul direcției de încărcare la compresie. Zimțarea în răspunsul la o solicitare de compresie se datorează în esență scăderii unui volum mic de testare, deoarece fisurile în creștere fie se unesc între ele, fie întâlnesc o suprafață liberă sau neîngrădită a materialului. În mod evident, un comportament de fracturare întârziată se realizează la compresiune și, de obicei, rezistența la compresiune este de aproximativ opt ori mai mare decât rezistența la tracțiune în cazul acestor materiale.

Rezistența la compresiune poate fi măsurată folosind un echipament de testare universal (UTM). În acest scop, se folosește în mod normal o probă cilindrică cu un raport înălțime-diametru de 1,0 sau mai mare. Eșantioanele sunt plasate între două plăci paralele ale mașinii și forța se aplică pe eșantioanele aliniate corespunzător cu o viteză constantă a capului încrucișat (de obicei în jur de 0,05 mm/s). În timpul testului de compresie, răspunsul încărcare-

deplasare poate fi înregistrat folosind un computer atașat la UTM. Rezistența la compresiune (σ_{cs}) a probelor poate fi calculată din sarcina de fracturare și dimensiunea probelor utilizând formula simplă:

$$\sigma_{cs} = \frac{P}{A} \tag{3.28}$$

unde P este sarcina maximă (sarcina de fracturare) și A este aria secțiunii transversale.

3.5.4. Rezistența la încovoiere a materialelor ceramice

Având în vedere dificultatea de a efectua teste de tracțiune pe materialele ceramice cu o geometrie dog-bone (os de câine), rezistența materialelor ceramice poate fi măsurată în modul de flexare (încovoiere), fie printr-o configurație de încovoiere în trei puncte, fie printr-o configurație de îndoire în patru puncte. În acest scop, eșantioanele cu geometrie de bare și secțiune transversală dreptunghiulară sau circulară sunt plasate într-un dispozitiv de îndoire. Fie o sarcină concentrată este aplicată în configurația în trei puncte, fie o sarcină distribuită este aplicată în două locuri diferite în configurația în patru puncte (vezi Fig. 3.9).



Figura 3.9. Ilustrația schematică a măsurării rezistenței la încovoiere (flexiune) în trei puncte (a) și în patru puncte (b) a barei ceramice cu secțiune transversală dreptunghiulară.

Rezistența la flexiunea ulterioară este calculată pe baza sarcinii de fracturare măsurate și de dimensiunea probei de testare. Pentru încărcarea în trei puncte, rezistența la fracturare poate fi calculată din următoarea expresie:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \tag{3.29}$$

unde σ_f este rezistența la flexiune a materialului, P este sarcina de fracturare, L este lungimea întinderii, b este lățimea eșantionului și d este grosimea eșantionului.

În mod similar, rezistența la flexiune pentru configurația de îndoire în patru puncte poate fi obținută din expresia:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{4bd^2} \tag{3.30}$$

În timpul testării prin îndoire, suprafața de încărcare este plasată în compresie, în timp ce suprafața opusă este plasată sub tensiune. De asemenea, valoarea tensiunii scade liniar de-a lungul grosimii (direcția z) a eșantionului. În cazul încărcării în patru puncte, tensiunea maximă la tracțiune este distribuită pe o suprafață mai mare a eșantionului spre deosebire de modul flexural în trei puncte și, prin urmare, o estimare mai mică și conservatoare a rezistenței este obținută în testele flexurale în patru puncte.

3.5.5. Modulul de elasticitate al materialelor ceramice

Modulul elastic poate fi obținut folosind un analizor dinamic (DMA) al proprietăților elastice, care măsoară modulul Young al probei prin metoda excitației prin impuls a vibrațiilor. Probele dreptunghiulare sunt solicitate de o tijă de oțel lângă senzorul de înaltă frecvență al instrumentului. Valorile modulului Young sunt apoi calculate de software comercial folosind următoarea formulă [21]:

$$E = 0.9465 \left(\frac{mf_f^2}{b}\right) \left(\frac{L^3}{t^3}\right) T$$
(3.31)

unde :

$$T = 1 + 6.858 \left(\frac{t}{L}\right)$$

E este modulul lui Young, m este masa, f_f este frecvența naturală în modul de încovoiere, b este lățime, t este grosime și L este lungime.

Această tehnică a fost utilizată pe scară largă în măsurarea modulului elastic și a proprietăților de amortizare a diferitelor materiale ceramice structurale [22, 23]. Modulul elastic, E și raportul lui Poisson, v, pot fi, de asemenea, evaluate cu ultrasunete, metoda folosind cristale de niobat de litiu pentru reutilizarea semnalelor de transmisie și recepție, care sunt de obicei generate la o frecvență de rezonanță de 10 MHz. Viteza undelor longitudinale și de forfecare poate fi calculată din grosimea eșantioanelor și timpul de deplasare al undelor pe grosimea sau înălțimea eșantioanelor. Următoarele relații pot fi utilizate pentru a determina proprietățile modulului:

$$E = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{1-\nu} (\rho C_L)$$
(3.32)

$$v = \frac{1/2(C_1/C_s)^2 - 1}{(C_L/C_s)^2 - 1}$$
(3.33)

unde v=raportul lui Poisson, ρ =densitatea specimenului (g/cm³), C_L = viteza undei longitudinale (m / s), C_s = viteza undei de forfecare (m / s) și E = modulul elastic (GPa).

3.5.6. Rezistența la fracturare (fisurare) a materialelor ceramice

În ceea ce privește măsurarea rezistenței, trebuie remarcat faptul că rezistența materialelor fragile depinde de tehnica de testare, care sunt clasificate pe scară largă în: metodele pentru fisurarea lungă și cele pentru fisurarea scurtă.

Metodele de analiză cu fisurare lungă includ tehnica fasciculului cu o muchie simplă (SENB) și a fasciculului cu o singură margine cu crestătură V (SEVNB). Tehnicile scurte de fisurare implică măsurarea lungimilor fisurilor (radial – mediană) în jurul indentațiilor de duritate, de la care datele de duritate pot fi aproximate folosind diferite modele raportate. Este disponibil un volum semnificativ de literatură de specialitate despre descrierea mecanicii și fenomenologia crăpării prin indentare a materialelor fragile, cum ar fi ceramica și materialele pe bază de sticlă, [24-29].

În timp ce studiul privind comportamentul de deteriorare indus de indentare are relevanță pentru proprietatea de rezistență la uzură, tehnica de indentare este adesea utilizată pentru a evalua rezistența sau proprietățile de rezistență la creșterea fisurilor din ceramică. Se poate observa aici că valorile de rezistență absolută ale materialelor fragile nu pot fi măsurate prin tehnici de indentare, pentru care trebuie să se adopte tehnicile de măsurare a rezistenței la

fracturi lungi, de exemplu SENB, SEVNB, chevron notch beam (CNB). Cu toate acestea, pentru a compara proprietățile de rezistență ale compozitelor nou dezvoltate, se utilizează adesea tehnica de indentare. În plus, este acum recunoscut pe scară largă că o utilizare atentă poate oferi rezultate reproductibile pentru măsurătorile de rezistență la indentare. Ar trebui menționat aici că metoda de indentare este acum utilizată în mod obișnuit pentru comoditate pentru a calcula rezistența la rupere a specimenelor mici și relativ fragile, care altfel sunt greu de prelucrat în probe standard de testare (de exemplu: SENB, SEVNB). În linii mari, există două modalități stabilite de a evalua rezistența la fracturare a materialelor fragile. Una este utilizarea evaluării rezistenței materialelor cu fisuri mari, iar cealaltă este evaluarea prin metode pentru fisuri scurte.

3.5.6.1. Metode de analiză a materialelor cu fisuri lungi

Principala dificultate în efectuarea testelor clasice de rezistență la rupere pentru materialele ceramice prin diverse metode pentru fisurile lungi este de a pregăti o crăpătură ascuțită în fața crestăturii.

(a) Metoda SENB. În acest caz, sarcinile ciclice de compresiune sunt aplicate unui specimen SENB cu o crestătură tăiată. Acest lucru duce la acumularea de daune care conduce la creșterea fisurilor în zona din fața crestăturii, atunci când proba este încărcată în modul de flexare.

Geometria testării, precum și diverși parametri sunt prezentate în Figura 3.10.



Figura 3.10. Geometria tipică și configurația de încărcare implicată în testarea SENB pentru a evalua rezistența la fractură

Evaluarea factorului de intensitate a tensiunilor critice (K_{Ic}) de modul I de către SENB urmează expresia clasică: $K_{Ic} = Y(3Pc/h^2d)c^{1/2}$

Unde:
$$Y = 1.99 - 2.47(c/h) + 12.97(c/h)^2 - 23.17(c/h)^3 + 24.8(c/h)^4$$

(b) Metoda SEVNB. Aceasta este o versiune mai evaluată a metodei SENB în care se produce o crestătură ascuțită "V" prin lustruirea rădăcinii crestăturii cu o lamă de ras impregnată cu pastă de diamant. În metoda SEVNB, probele dreptunghiulare, preparate prin metoda descrisă anterior, sunt utilizate pentru a determina rezistența la rupere a materialelor. O crestătură în formă de V a fost introdusă de-a lungul înălțimii specimenului folosind ferăstrăul diamantat și lamă de ras cu pastă abrazivă de diamant pe un echipament comercial de pregătire a crestăturii în V (fabricat de Scientific Testing Devices, Frankfurt, Germania).

Sarcina fracturii este înregistrată și rezistența la fractură poate fi calculată din următoarea ecuație [30, 31]:

$$K_{Ic} = \frac{P_f(L_0 - L_i)}{BW^{3/2}} \frac{3\alpha^{1/2}}{2(1 - \alpha)^{3/2}} f(\alpha)$$
(3.35)

unde P_f, L₀, L_i, B și W sunt sarcina de fractură, întinderea exterioară, întinderea interioară, lățimea eșantionului și, respectiv, grosimea eșantionului, $\alpha = a/W$ cu a dimensiunea pre-fisurii și f(α) este:

$$f(\alpha) = 1.9887 - 1.326\alpha - \frac{\alpha(1-\alpha)(3.49 - 0.68\alpha + 1.35\alpha^2)}{(1+\alpha)^2}$$
(3.36)

Raza crestăturii poate fi mai mică de 10 μ m. Probele sunt apoi fracturate folosind un set de îndoire în patru puncte pe un UTM. Forma unei crestături tipice este prezentată în Figura 3.11.



Figura 3.11. (a) O crestătură tipică V creată pe o probă ceramică (raza crestăturii este de <10 μm). (b) configurație flexurală în patru puncte pentru testarea SEVNB a măsurării rezistenței la fractură.

3.5.6.2. Evaluarea rezistenței la fractură utilizând fisura de indentare

Fisurile mici de suprafață controlate pot fi induse în materialele fragile, cum ar fi ceramicile, prin indentare pentru determinarea durității (Fig. 3.12).



Figura 3.12. (a) Schema fisurării induse prin indentare și (b) observarea urmei de indentare Vickers prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), precum și fisurarea asociată unei suprafețe ceramice.

Acest lucru este deosebit de relevant pentru aplicațiile tribologice ale ceramicii, caz în care rezistența la rupere a crăpăturilor scurte va avea o influență mai mare asupra comportamentului la uzură [32]. De asemenea, se recomandă ca rezistența ceramicii cu compoziție nouă să fie măsurată la diferite sarcini pentru a verifica dacă rezistența crește odată cu lungimea fisurii, conducând la un comportament în curbă "R".

(a) Metoda micro-fracturii de indentare (IM). Fisurile mediane (indicate prin "mc" în
 Fig. 3.13) care radiază din colțurile unei indentări Vickers sunt blocate atunci când forța reziduală de antrenare (K_{res}) la vârful fisurii este în echilibru cu rezistența la fractură [6]:

$$K_{Ic} = A(E/H)^n * (P/c^{3/2}) = \chi(P/c^{3/2}) = K_{res}$$
(3.37)

unde K_{Ic} este rezistența la rupere de indentare (Pa m^{1/2}), E este modulul elastic (GPa), H este duritatea Vickers (GPa), P este sarcina de indentare (N), χ este factorul de solicitare reziduală și c este lungimea fisurii (m) măsurată din centrul amprentei de indentare.



Figura 3.13. Vedere în secțiunea transversală a suprafeței materialului în jurul indentărilor Vickers care arată formarea fisurilor laterale (l_c) și a fisurilor mediane (m_c) în regim de sarcină mare (a) și fisuri radiale (r_c) și fisuri laterale în regim de sarcină redusă (b). (Reimprimat cu amabila permisiune de la Springer Science + Business Media: Journal of Materials Science, Evaluarea KIc a solidelor fragile prin metoda de indentare cu rapoarte mici de fisurare la indentare, vol. 1, 1982, pp. 13-16, K. Niihara și colab.)

Mai mult, valorile rezistenței la fractură (K_{Ic}) la diferite sarcini de indentare pot fi calculate din măsurarea fisurilor radiale (indicate prin "rc" în Fig. 3.13) în jurul indentărilor Vickers, conform formulei propuse de Anstis și colab. [33]:

$$K_{Ic} = 0.016 (E/H)^{1/2} P/c^{3/2}$$
(3.38)

Expresia pentru estimarea durității, așa cum a propus Anstis și colab. [33] a fost modificat de Kaliszewski și colegii [25] pentru a explica efectul tensiunilor de compresiune datorate zonei de transformare înconjurătoare:

$$K_{Ic} = 0.019(E/H)^{1/2} P/c^{3/2}$$
(3.39)

Evans și Wilshaw [34] au confirmat că pentru un număr de materiale fragile s-au format fisuri Palmqvist în regimul de sarcină redusă. Dimensiunile fisurilor Palmqvist și mediane sunt legate de:

$$l/a = c/a - 1$$
(3.40)

Pentru fisurile Palmqvist (0,25 <a <2,5), rezistența la fractură (K_{Ic}) poate fi obținută din expresia dată de Niihara și colab. [35]:

$$\left(K_{lc}\varphi/Ha^{1/2}\right) * (H/E\varphi)^{2/5} = 0.035(l/a)^{-1/2}$$
(3.41)

unde $\phi = 3$ și l = lungimea fisurii Palmqvist pentru fisurile mediane. Pentru fisurile mediane (c/a \geq 2,5), expresia corespunzătoare este:

$$\left(K_{lc}\varphi/Ha^{1/2}\right) * (H/E\varphi)^{2/5} = 0.129(l/a)^{-3/2}$$
(3.42)

Shetty la el. [36] a modificat ecuația lui Niihara și colab. [35] și a propus următoarea expresie pentru determinarea durității:

$$K_{IC} = 0.025 (E/H)^{0.4} (HW)^{1/2}$$
(3.43)

unde W = P/4a (P este sarcina de indentare, 2a este diagonala Vickers).

(b) Metoda de îndoire a forței de indentare (ISB). În această metodă, o indentare Vickers este plasată în centrul suprafeței de tracțiune a unui specimen de grindă, care este testată ulterior până la eșecul acesteia la îndoire (Fig. 3.14). [27] Dimensiunile fisurii radiale sunt măsurate optic.



Figura 3.14. Forța de indentare în metoda de îndoire pentru a evalua rezistența la rupere a materialelor fragile: (a) indentarea suprafeței de tracțiune, (b) măsurarea tensiunilor de defecțiune în configurația de flexiune în patru puncte și (c) suprafața fracturii care dezvăluie propagarea fisurii pe suprafața indentată.

O picătură de ulei de siliciu a fost plasată pe liniuță pentru a minimiza creșterea subcritică asistată de mediu. Suprafețele specimenului cu microfisuri sunt încărcate pe suprafața de întindere. Rezistența la fracturare este estimată din rezistența și sarcina de indentare utilizând metoda Chantikul și colab. [37]:

$$K_{Ic} = \eta (E/H)^{1/8} (\sigma P^{1/3})^{3/4}$$
(3.44)

unde $\eta = 0,59$ (o constantă) și σ este forța de distrugere a materialului.

O estimare a rezistenței poate fi făcută, de asemenea, utilizând tehnica de indentare fictivă a Cook și Lawn [38]. Crăpătura extinsă (c_m) care este pornită din indentare este măsurată și K_{Ic} este determinat din următoarea expresie:

$$K_{lc} = A\sigma c_m^{1/2} - B \tag{3.45}$$

unde A = 2.02 și B = 0.68MPa m^{1/2} sunt constante.

Într-o metodă mai rafinată, eșantioanele indentate sunt recoapte la o temperatură mai mică decât temperatura de sinterizare pentru a elimina atât tensiunile reziduale de rupere induse de indentare, cât și tensiunile de compresie induse de transformare. Lungimile fisurilor sunt măsurate înainte și după recoacere, iar rezistența este determinată printr-un test de flexie. Rezistența la fractură se calculează conform următoarei expresii:

$$K_{IC} = \psi \sigma c^{1/2} \tag{3.46}$$

unde ψ este factorul de geometrie al fisurii și 2c este lungimea fisurilor radiale. Analiza fractografică a ceramicii policristaline tetragonale (Y-TZP) cu zirconia tetragonală stabilizată cu o granulație fină a relevat faptul că profilurile fisurilor erau semieliptice și erau identice cu cele observate de Kaliszewski și colab[25]. Factorul de formă ψ = 1,025 poate fi utilizat.

3.6. MECANISMELE DE DURIFICARE

Înainte de discutarea diferitelor posibile mecanisme de durificare a materialelor ceramice, este important să se revizuiască problema fragilității în materialele ceramice. S-a recunoscut pe scară largă că fragilitatea ceramicii se datorează unei multitudini de factori [6].

În cazul ceramicii cu legături predominante ionice, dislocațiile nu pot aluneca pe toate planurile de alunecare posibile ca deplasări ale ionilor, așa cum se arată schematic în Figura 3.15a, poate duce la încălcarea condiției de neutralitate a sarcinii electrice locale. Prin urmare, dislocațiile pot fi lăsate să alunece numai pe planuri specifice orientate la un unghi de 45°, ceea ce poate restabili starea electro-neutralității.



Figura 3.15. Ilustrație schematică care arată (a) posibilitatea alunecării dislocațiilor la planuri specifice într-o ceramică ionică și (b) dificultatea în alunecarea dislocațiilor datorită rețelei de legătură rigidă într-o ceramică covalentă.

Pentru ceramica cu legături predominant covalente, mișcarea dislocațiilor este destul de dificilă din cauza proprietăților direcționale și a rețelei de legături inerente rigide, deoarece o astfel de mișcare necesită spargerea și refacerea legăturilor, precum și distorsionarea unghiurilor de legătură (vezi Fig. 3.15b). Multe ceramice nu au cinci sisteme de alunecare active independente și, prin urmare, nu este posibilă o deformare omogenă fără fractură localizată. Lățimea miezului dislocației ceramicii este mai îngust decât cea din metale, ceea ce duce la cerința existenței unui set de tensiuni Pierls-Nabarro ridicat pentru alunecarea dislocațiilor.[1]

Toți factorii anteriori, adesea în combinație, fac dificilă acomodarea unui grăunte de ceramică într-o microstructură constrânsă să-și schimbe forma; în caz contrar, aceasta duce la incompatibilități de deformare la limita grăunților conducând la fisurare. Odată ce începe fisurarea, este destul de ușor să crească fisurile în materialul ceramic. În cazul metalelor, are loc plasticitatea localizată datorită mișcării dislocațiilor în câmpul de solicitare al vârfului fisurii. Aceasta absoarbe o fracțiune de energie disponibilă la vârful fisurii, reducând astfel forța motrice totală pentru propagarea în continuare a fisurilor în metale. Având în vedere lipsa alunecării dislocațiilor în ceramică, un astfel de fenomen este exclus; prin urmare, fisurile, odată ce ating dimensiunea critică, pot crește adesea într-un mod instabil, ducând la fracturarea sau defectarea componentei ceramice.

Având în vedere lipsa oricărei ductilități la temperatura camerei, în domeniul materialelor ceramice a fost depus un efort continuu pentru a descoperi modelele microstructurale mai noi pentru a spori rezistența la creșterea fisurilor. Din punct de vedere fundamental, dacă orice interacțiune între o fisură în creștere și microstructură poate absorbi o fracțiune din energia disponibilă în câmpul de solicitare al vârfului fisurii, atunci forța motrice

pentru propagarea fisurilor va fi redusă. Cu alte cuvinte, deplasarea deschiderii fisurii va fi redusă în consecință și, ca rezultat, vârful fisurii va fi tocit. Astfel de mecanisme de îmbunătățire a rezistenței la creșterea fisurilor, adică mecanisme de durificare, pot fi clasificate în general în două tipuri generice (a se vedea Fig. 3.16):

1. Mecanisme de procesare zonală. Rezistența sporită la dezvoltarea și creșterea fisurilor sau a microfisurilor se realizează prin expansiunea volumului indusă de transformarea fazelor cu devierea fisurilor din zona vârfului fisurii. Deoarece toate aceste mecanisme vor fi discutate mai detaliat în capitolele ulterioare ale acestui curs, aici vor fi rezumate doar conceptele fundamentale. În cazul durificării induse de transformarea fazei (cunoscută popular ca durificare prin transformare), de exemplu trecerea de la sistemul tetragonal la cel monoclinic al zirconiului, în câmpul de solicitare al vârfurilor fisurilor implică expansiunea volumului materialului. Într-o microstructură constrânsă, aceasta va duce la apariția tensiunilor de compresie pe fețele fisurii, ducând la închiderea vârfului fisurii. Deflexia fisurilor se observă în cea mai mare parte în compozitele care conțin particule, fire sau fibre ca a doua fază. În esență, complexitatea traseului fisurii este mai mare pe măsură ce fisura ocolește a doua fază, mai dură sau mai rigidă, iar modelul Faber și Evans [39, 40] prezice că creșterea maximă a durificarii induse de deformarea fisurii poate fi realizată în materialele compozite cu aproximativ 30% vol. armare a particulelor. Dimensiunea și forma particulelor, precum și distribuția particulelor din faza a doua au, de asemenea, o influență asupra creșterii durabilității realizabile.



Figura 3.16. Rezumatul diferitelor mecanisme de durificare în materialele ceramice ([6]).

2. Mecanisme de creare a punților în zonele cu fisuri. Acest tip de durificare este realizat în materialele compozite armate cu fibre sau armate cu fire. De exemplu, atât matricea
de SiC, cât și fibrele de SiC sunt inerent fragile. Cu toate acestea, rezistența compozitelor de SiC /SiC_f poate fi foarte mare, iar mecanismele implică repararea fisurilor datorită interacțiunii fibrelor cu fisurile apărute. O astfel de interacțiune în materialele compozite aflate sub tensiunile date de solicitarea de tracțiune aplicată extern implică în esență deconectarea matricei-fibre sau micro-fisurarea matricei în urma fisurii modului I, devierea fisurii la interfață, extragerea fibrelor și, în cele din urmă, unirea și dispariția fisurilor. Combinația acestor mecanisme are ca rezultat, în esență, răspunsul la tensiunea neliniară tensiune-deformare a compozitului, ceea ce conduce la un comportament tolerant la daune, spre deosebire de fractura elastică liniară a monoliților ceramici (vezi Fig. 3.17) [41].



Figura 3.17. Ilustrație schematică a răspunsului la solicitarea de întindere solicitare-tensiune a compozitelor ceramice întărite cu fibre ceramice față de răspunsul ceramicii monolitice.

Proprietățile interfeței matrice - fibră determină puternic valorile durității. Durificarea fibrelor este, de asemenea, însoțită de îmbunătățirea modulului și acest lucru este guvernat de regula amestecurilor. Cu toate acestea, compozitele durificate cu fibre au propriile lor limitări, care includ ciclul de producție costisitor, proprietățile anizotrope cu proprietăți mai mari de-a lungul direcției fibrelor și așa mai departe.

Dintre diversele armături, fibrele au cel mai mare raport de ranforsare, urmate de fire și apoi de particule. În compozitele armate cu fire, cu alinierea aleatorie a acestora, are loc și o îndepărtare a fisurilor dar într-o măsură mai mică decât procesul de durificare a compozitelor care folosesc fibre. Un astfel de proces implică, de asemenea, extragerea firelor iar durificarea materialului depinde de fracțiunea de volum a firelor utilizate în compozite. Un al treilea tip de durificare apare în general într-o clasă importantă de materiale cunoscută sub numele de *Cermete* și care se caracterizează prin dispersia unei faze ceramice într-o matrice metalică, de exemplu WC-Co. În câmpul de solicitare al vârfurilor fisurilor, fluxul ductil al particulelor metalice care duce la punerea față în față a fețelor fisurii reduce forța motrice disponibilă pentru propagarea fisurilor. Rezistența cermetului WC–Co este, prin urmare, redusă cu scăderea conținutului de Co. Din punct de vedere al dezvoltării materialului, este necesară o cantitate critică de Co pentru a facilita sinterizarea fazei lichide, iar echilibrul dintre duritate și rigiditate necesită adaptarea conținutului de Co.

Ca o concluzie, diferite proprietăți mecanice relevante pentru aplicațiile structurale ale materialelor ceramice sunt rezumate în Figura 3.18, iar mai multe descrieri ale comportamentului mecanic al ceramicilor sunt disponibile în diverse materiale bibliografice [42-49].



Figura 3.18. Schema diferitelor proprietăți relevante pentru comportamentul mecanic al ceramicii structurale.

În timp ce un modul elastic ridicat ar asigura o rezistență mai bună la deteriorarea la contact, adică rezistența la uzură, în aplicații tribologice, o scară microstructurală mai fină (mărimea granulelor) sau lungimea critică a fisurilor poate conduce la proprietăți de rezistență mecanică mai bune. După cum s-a discutat în acest capitol, se dorește o valoare mai mare a modulului Weibull (m) pentru o mai bună fiabilitate a rezistenței mecanice a materialelor ceramice. O problemă importantă în dezvoltarea ceramicilor structurale este îmbunătățirea proprietăților de rezistență la rupere. Confecționarea microstructurală sau armarea cu o fază ceramică mai puternică (mustăți, fibre) pot fi adoptate pentru a spori rezistența la rupere prin zona procesului sau mecanismele zonei de punte în ceramica structurală.

BIBLIOGRAFIE

[1] G.E. Dieter and D. Bacon. Mechanical Metallurgy, McGraw Hill, New York, 1988.

[2] C.E. Inglis, *Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners*, Trans. Inst. Nav. Archit. 55 (1913), 219–241.

[3] E. Orowan, *Fatigue and Fracture of Metals*, Symposium at Massachusetts Institute of Technology. John Wiley & Sons, NewYork, 1952.

[4] A.A. Griffith, *The phenomena of rupture and flow in solids*, Philos. Trans. R Soc London 221A (1920), 163–198.

[5] S.M. Wiederhorn, *Moisture assisted crack growth in ceramics*, Int. J. Fracture Mech. 4(2) (1968), 171–177.

[6] B.R. Lawn, Fracture of Brittle Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.

[7] A. Tiwari, B. Basu and R. Bordia, *Model for fretting wear of brittle ceramic*, Acta Mater.57 (2009), 2080–2087.

[8] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, J. Appl. Mech. 18 (1951), 293–305.

[9] R.W. Davidge, *Mechanical Behavior of Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.

[10] Z.P. Bazant, *Probability distribution of energetic-statistical size effect in quasibrittle fracture*, Probabilistic Eng. Mech. 19 (2004), 307–391.

[11] R. Danzer, T. Lube and P. Supancic, *Monte Carlo simulations of strength distributions of brittle materials—Type of distribution, specimen and sample size*, Z. Metallkd. 92 (2001), 773–783.

[12] C. Lu, R. Danzer and D. Fishcer, *Fracture statistics of brittle materials: Weibull or normal distribution*, Phys. Rev. E 65 (2002), 067102.

[13] B. Basu, D. Tiwari, D. Kundu and R. Prasad, *Is Weibull distribution the most appropriate statistical strength distribution for brittle materials?* Ceram. Int. 35 (2009), 237.

[14] D. Dierickx, B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Statistical extreme value modelling* of particle size distributions: Experimental grain size distribution type estimation and parameterisation of sintered zirconia, Mater. Characterisation 45 (2000), 61–70.

[15] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, J. Mater. Res. 7 (1992), 1564–1583.

[16] Z. Ling and J. Hou, A nanoindentation analysis of the effects of microstructure on elastic properties of Al₂O₃/SiC composites, Compo. Sc. Tech. 67 (2007), 3121–3129.

[17] M. Kanari, K. Tanaka, S. Baba and M. Eto, *Nanoindentation behavior of a twodimensional carbon-carbon composite for nuclear applications*, Carbon 35 (1997), 1429–1437.

[18] S. Guicciardi, A. Balbo, D. Sciti, C. Melandri and G. J. Pezzotti, *Nanoindentation characterization of SiC-based ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 27(2–3) (2007), 1399–1404.

[19] A. Mukhopadhyay, G.B. Raju, B. Basu and A.K. Suri, *Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB2-based ceramics*, J. Eur. Cer. Soc. 29 (2009), 505–516.

[20] S. Nath, A. Dey, A.K. Mukhopadhyay and B. Basu, *Nanoindentation response of novel hydroxyapatite-mullite composites*, Mat. Sci. Eng. A 513–514 (2009), 197–201.

[21] Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration ASTM Designation, June, 1995, C1259-95, 375.

[22] G. Roebben, B. Basu, J. Vleugels, J. Van Humbeeck and O. Van Der Biest, *The innovative impulse excitation technique for high temperature mechanical spectroscopy*, J. Alloys Com. 310(1–2) (2000), 284–287.

[23] B. Basu, L. Donzel, J. Van Humbeeck, J. Vleugels, R. Schaller and O. Van Der Biest, *Thermal expansion and damping characteristics of Y-TZP*, Scr. Mater. 40(7) (1999), 759–765.

[24] S. Palmqvist, Occurrence of crack formation during Vickers indentation as a measure of the toughness of hard materials, Arch Eisenhuettenwes 33 (1962), 629–633.

[25] M.S. Kaliszewski, G. Behrens, A.H. Heuer, M.C. Shaw, D.B. Marshall, G.W. Dransmann and R.W. Steinbrech, *Indentation studies on Y2O3-stabilized ZrO2: I, development of indentationinduced cracks*, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994), 1185–1193.

[26] G.D. Quinn and R.C. Bradt, *On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test*, J. Am. Ceram. Soc. 90(3) (2007), 673–680.

[27] B.R. Lawn, *Indentation of ceramics with spheres: a century after Hertz*, J. Am. Ceram. Soc. 81(8) (1998), 1977–1994.

[28] B.R. Lawn, N.P. Padture, H. Cait and F. Guiberteau, *Making ceramics "ductile"*, Science 263 (1994), 1114–1116.

[29] J.B. Quinn and G.D. Quinn, *Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach*, J. Mater. Sci. 32 (1997), 4331–4346

[30] H. Tada, *The Stress Analysis of Cracks Handbook, 2nd edition*, Paris Productions Inc., St. Louis, MO, 1985.

[31] Standard Test Methods for the Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperatures, ASTM Provisional Standard Designation No. PS070-97. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

[32] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Microstructure-toughness-wear relationship* of tetragonal zirconia ceramics, J. Eur. Cer. Soc. 24(7) (2004), 2013–2040.

[33] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, and D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements, J. Am. Cer. Soc. 64 (1981), 533–538.

[34] A.G. Evans and T.R. Wilshaw, *Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications*, Acta Metallurgica 24(10) (1976), 939–956.

[35] K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman, *Evaluation of KIc of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982), 13–16.

[36] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Heuer, *Indentation fracture toughness of WC–Co ceramics*, J.Mater. Sc. 20 (1985), 1873–1882.

[37] P. Chantikul, G.R. Anstis, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method*, J. Am. Ceram. Soc. 64(9) (1981), 539–543.

[38] R.F. Cook and B.R. Lawn, *A modified indentation toughness technique*, J. Am. Cer. Soc. 66(11) (1983), C200–C201.

[39] K.T. Faber and A.G. Evans, *Crack deflection processes—I. Theory*, Acta Metallurgica 31(4) (1983), 565–576.

[40] K.T. Faber and A.G. Evans, *Crack deflection processes—II. Experiment*, Acta Metallurgica 31(4) (1983), 577–584.

[41] A.G. Evans and R.M. McMeeking, On the toughening of ceramics by strong reinforcements, Acta Metallurgica 34(12) (1986), 2435–2441.

[42] C.B. Carter and M.G. Norton, Ceramic Materials, Springer, New York, 2007.

[43] M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, Taylor & Francis, London, 2003.

[44] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 1976.

[45] D.J. Green, An introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, Cambridge University, Cambridge, 1998.

[46] J.B. Wachtman, W.R. Cannon and M. John Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics*, John Wiley & Sons, NewYork, 2009.

[47] K.K. Chawla, Ceramic Matrix Composites, Chapman and Hall, New York, 2003.

[48] I.J. McColm, *Ceramic Hardness*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1990.[49] D.J. Green, R.H.J. Hannink and M.V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.

SECȚIUNEA A DOUA PRELUCRAREA MATERIALELOR CERAMICE

CAPITOLUL 4. SINTEZA PULBERILOR CERAMICE DE ÎNALTĂ PURITATE

Metodele convenționale de procesare ale materialelor de sinteză (în special polimerii și metalele) nu funcționează pentru materialele ceramice. Acest lucru se datorează punctelor lor de topire ridicate și a fragilității extreme a acestora. Topirea ar necesita un recipient în care ceramica topită să acționeze ca un creuzet pentru turnarea metalului lichid. Deci nu pot fi folosite pentru:

- (1) a topi o ceramică asemănătoare,
- (2) ar putea conține o ceramică topită și supraîncălzită pentru turnare și

(3) pentru a solidifica un material ceramic într-o piesă turnată pentru a rezulta o componentă finală.

În plus, ductilitatea și maleabilitatea lor extrem de slabă le restrânge formabilitatea prin procese precum laminarea, extrudarea la temperatură scăzută și îndoirea. În mod inerent, procesarea ceramicii necesită tehnologia de sinterizare pentru a realiza densificarea completă (sau controlată) fără a atinge punctul de topire al ceramicii. În plus, se poate adopta o combinație viabilă de temperatură și presiune pentru compactarea cu succes a materialelor ceramice.

Este acceptat în mod obișnuit faptul că pulberea de pornire este extrem de importantă pentru fabricarea materialelor ceramice avansate cu proprietăți mecanice și fiabilitate îmbunătățită, precum și un comportament reproductibil. În special, se observă că rezistența mecanică și rezistența la rupere sunt puternic dependente de mărimea particulelor, chimia pulberilor inițiale și parametrii procesului de sinterizare.

4.1. SINTEZA PULBERILOR DE ZrO2

În ultimii ani, au fost dezvoltate mai multe tehnologii noi pentru producerea de pulberi cu dimensiuni submicronice, ultra-pure, cu o distribuție a dimensiunilor cât mai mică și dedicată, cantitatea și distribuția oxizilor stabilizatori (yttria [Y₂O₃], calcia etc.), o geometrie uniformă a particulelor și un conținut scăzut de impurități. Diferitele căi de prelucrare a materialelor pentru obținerea pulberilor de pornire cu zirconiu includ co-precipitarea hidroxidului sau hidroliza alcoolului, precipitarea gelului, tehnici de micro-emulsie, sinteza solgel, reacția în fază gazoasă și sinteza hidrotermală [3-6]. Doar prima și ultima dintre aceste metode sunt exploatate în producția comercială de pulberi de zirconiu pentru fabricarea ceramicii de zirconiu tetragonale. Pe calea co-precipitării, 6 pulberi dopate cu yttria sunt obținute prin levigarea amoniacului a soluției ZrOCl₂ și YCl₃ / Y(NO₃)₃. În pulberile obținute, dopantul yttria este distribuit omogen între particulele de zirconiu. Pe ruta de acoperire cu plasmă, yttria este co-măcinată cu pulberi pe bază de ZrO₂ produse prin descompunerea în plasmă a compusului ZrCl₄. Mai recent, cercetătorii belgieni au dezvoltat o nouă cale de sintetizare a pulberilor dopate cu Y₂O₃ folosind o metodă de "uscare în suspensie" [7,8], a pulberilor și ulterior este măcinat cu bile de frezat Y-TZP și calcinat în aer la 800 °C timp de 1 oră pentru a obține pulberi de zirconia (Y-ZrO₂) de dimensiuni submicronice. Conținutul de impurități (% în greutate) a pulberilor de pornire Y-ZrO₂ de înaltă puritate include: Al₂O₃ (0,005), SiO₂ (<0,002), Fe₂O₃ (0,004) și Na₂O (<0,01). Principalii producători comerciali și furnizori de pulberi de zirconia de înaltă puritate sunt companiile japoneze precum Tosoh, Nikkato, Toyo Soda, Daiichi și Tioxide din Marea Britanie.

4.2. SINTEZA PULBERILOR TiB₂

Pulberea de diborură de titan (TiB₂) poate fi preparată printr-o varietate de metode la temperaturi ridicate peste 1000 °C, cum ar fi reacțiile directe ale titanului sau ale oxizilor sau hidrurilor acestuia cu bor elementar, reducerea carbotermică a oxidului de titan și a oxidului de bor; sau reducerea hidrogenului halogenurilor de bor în prezența metalului sau a halogenurilor acestuia. Printre diversele căi de sinteză s-au dezvoltat sintezele electrochimice și reacțiile în stare solidă pentru prepararea diborurii de titan fine în cantități mari. Un exemplu de reacție în stare solidă este reducerea borotermică, care poate fi ilustrată prin următoarea reacție:

$$2TiO_2 + B_4C + 3C \to 2TiB_2 + 4CO \tag{4.1}$$

Conținutul tipic de oxigen și carbon în compusul TiB₂ sintetizat este de aproximativ 0,5 și respectiv 0,6% în greutate. Se observă că pulberea de TiB₂ sintetizată are dimensiuni mai fine, cu D₅₀ în jur de 1,1 μ m (vezi Fig. 4.1).



Figura 4.1. (a) Imaginea microscopiei electronice de transmisie (TEM) și (b) modelul de difracție al zonei selectate (SADP) al pulberilor nanocristaline TiB₂, sintetizate prin reacția între TiCl₄ și NaBH₄ timp de 12 ore la 600 °C.[11] și (c) Imaginea SEM a pulberii de TiB₂ cu dimensiuni micronice, produse prin reacție borotermică dintre TiO₂, B₄C și C.

Merită menționat aici că acum a devenit posibil să se producă cantități mari (scara în kilograme) de pulberi de TiB₂ cu fază pură, atât la scară de laborator, cât și la scară comercială, utilizând procesul de reducere borotermică. Cu toate acestea, căile de sinteză a pulberilor menționate anterior nu pot produce pulberi de dimensiuni nanometrice. Bates și colegii [9] au preparat pulberi de TiB₂ nanocristalin cu dimensiuni de 5 până la 100 nm folosind o reacție de fază de soluție de NaBH₄ și TiCl₄, urmată de recoacerea precursorului amorf obținut la 900-1100 °C. Axelbaum și colab. [10] au dezvoltat un proces de ardere în fază gazoasă, care a produs direct nanoparticule de TiB₂ neaglomerate, cu conținut scăzut de oxigen, prin reacția vaporilor de sodiu cu TiCl₄ și BCl₃. Cu toate acestea, produsele au fost raportate a fi contaminate cu titan metalic și oxid de titan.

O altă cale potențială de a produce pulbere de TiB_2 de dimensiuni submicrometrice este alierea mecanică a amestecului de pulberi elementare de Ti și B. Nu s-a raportat că apare nicio amorfizare în timpul procesului, din cauza căldurii negative de formare a TiB₂. S-a constatat că pulberile elementare reacționează pentru a forma compusul TiB₂ stabil. S-a observat că dimensiunea metalului de tranziție și căldura de formare a borurilor au afectat foarte mult timpul de aliere mecanică, producând în același timp TiB₂ de dimensiuni mai fine. Pulberea ultrafină (nanometrică) de TiB₂ ar putea fi, de asemenea, produsă printr-un proces de sinteză la temperatură înaltă (SHS) cu auto-propagare care implică adăugarea de cantități variate de NaCl. Pe măsură ce cantitatea de NaCl (diluant) a crescut, s-a constatat că dimensiunea particulelor de TiB₂ scade, ajungând la o dimensiune de 26 nm în cazul adiției de NaCl pentru 20% din greutate. Temperatura de aprindere pentru amestecul stoichiometric de TiO₂, H₃BO₃ și Mg s-a dovedit a fi de până la 685 °C [11]. Într-un efort de a sintetiza diborura de titan nanocristalin, Gu și colegii [12] au dezvoltat o nouă cale folosind reacția solvotermică a sodiului metalic cu pulbere de bor amorf și TiCl₄ la 400 °C. O astfel de cale de sinteză poate fi reprezentată prin următoarea reacție:

$$TiCl_4 + 2B + 4Na \xrightarrow{Benzen in 400^{\circ}C} TiB_2 + 4NaCl$$
(4.2)

S-a raportat că titanul activ, generat de reducerea TiCl₄ utilizând sodiu metalic, ajută la formarea compusului TiB₂ nanocristalin. Benzenul servește ca mediu de reacție pentru a controla viteza de reacție și mărimea particulelor. Într-o altă lucrare, Chen și colab. [13] au pregătit, de asemenea, TiB₂ nanocristalin prin reacția TiCl₄ cu NaBH₄ în intervalul de temperatură de 500-700 °C timp de 12 ore într-o autoclavă. Așa cum se arată în Figura 4.1, TiB₂ nanocristalin prezintă o gamă de dimensiuni de 10-20 nm.

Din discuția precedentă, ar trebui să fie evident că o serie de căi de sinteză la nivel de laborator au fost dezvoltate cu succes pentru a sintetiza pulberi de TiB₂ de dimensiuni micronice sau submicronice. Totuși, un astfel de succes este limitat în ceea ce privește producția la scară industrială a unor cantități mari de TiB₂. Din punct de vedere al sinterizării și consolidării, trebuie pus accentul pe obținerea pulberilor mai fine TiB₂ cu o distribuție îngustă de dimensiuni, precum și cu o aglomerare limitată. Din legea de scalare clasică a lui Herring, se poate prezice teoretic că o scădere a mărimii particulelor cu un ordin de mărime poate determina o reducere de trei până la patru ordine de mărime a timpului de sinterizare, în funcție de mecanismul de densificare dominant (cum ar fi difuzia rețelei, difuzia la limita granulelor). Prezența aglomeratelor în pulberile inițiale determină o scădere a sinterizabilității și formarea de microfisuri și macrofisuri în ceramica sinterizată. Prin urmare, problema aglomerării a fost

recunoscută ca o problemă importantă în sinteza pulberilor ceramice cu dimensiuni nanometrice. Pe lângă dimensiunea pulberii inițiale de TiB₂, puritatea acesteia, în ceea ce privește conținutul de oxigen, influențează în mare măsură sinterizarea. De exemplu, pulberile de TiB₂ care conțin \geq 1% în greutate oxigen ar putea fi densificate doar până la 90% din densitatea teoretică, chiar și la o temperatură de sinterizare mai mare.

4.3. SINTEZA PULBERILOR DE HIDROXIAPATITĂ

Se raportează că hidroxiapatita (HAp) este sintetizată pe scară largă utilizând o cale de suspensie - precipitare. În faza inițială, CaO este dispersat în apa prelucrată cu concentrația de 18,6 g/L. Mediul dispersat trebuie păstrat pe o placă fierbinte și trebuie agitat cu ajutorul unui agitator magnetic. După aceasta, o cantitate echivalentă (mentinând raportul Ca/P la fel ca HAp) de soluție H₃PO₄ (0,17 M) se adaugă sub forma de picături la mediul de CaO dispersat. Soluția totală trebuie agitată la aproximativ 80 °C timp de 3-4 ore pentru a permite ca reacția să aibă loc până la finalizare. Apoi, se adaugă prin picurare NH4OH concentrat (amoniac lichior) până când pH-ul soluției crește la 10. Ulterior, soluția este menținută la temperatura camerei timp de o zi pentru a facilita precipitarea produsului de reacție, care este colectat cu ajutorul unei hârtiei de filtru. După uscare la 100 °C timp de o zi, bucata trebuie zdrobită folosind un mortar de agat pentru a transforma materialul în formă de pulbere. Această metodă este capabilă să producă pulbere de HAp pură. Pulberile calcinate au dimensiunea medie a particulelor D₅₀ de 1,3 µm (determinată cu un analizor de dimensiune a particulelor cu laser). Analiza spectroscopiei de emisie atomică cuplată inductiv (ICP-AES) utilizând o tehnică de complexometrie a indicat faptul că ruta de sinteză menționată mai sus poate produce pulberi de HAp cu un raport Ca/P de 1,64, după calcinare la 800 °C. O ilustrare schematică a sintezei de pulberi de HAp, așa cum a fost descrisă anterior, este prezentată în Figura 4.2a, iar o imagine cu microscopia electronică de baleiaj (SEM) a pulberii sintetizate este prezentată în Figura 4.2b.



Figura 4.2. (a) Ilustrația sintezei pulberilor de HAp și a presării ulterioare la rece pentru a obține pelete verzi (vezi inserția de culoare) și (b) Imaginea SEM a pulberilor de HAp ca sintetizate după 16 ore de măcinare cu bile.

4.4. SINTEZA PULBERILOR DE PURITATE ÎNALTĂ DE CARBURI DE TUNGSTEN

Carbura de tungsten (WC), un membru important al familiei de carburi dure și, în special, cermetul WC-Co este utilizat pe scară largă datorită durității sale relativ ridicate și a modulului elastic ridicat, rezistenței la rupere și umectabilității la cobalt [15-17]. Datorită descompunerii înainte de topire, carbura de W nu poate fi produsă prin topire. În mod

convențional, pulberile de WC sunt produse prin reacția directă a W pur cu carbonul [18]. În această metodă, dimensiunea particulelor pulberilor de WC poate varia în intervalul de 0,15-12 μ m, în funcție de dimensiunea inițială a pulberii de W pur și de temperatura de carburare. Pulberea grosieră (dimensiunea>2 μ m) de WC poate fi produsă folosind pulberea de W grosieră și temperatura mare de carburare.

În mod similar, pulberea submicronică de W este necesară pentru a obține o dimensiune cuboidă a WC mai mică de un micron la temperatura de carburare 1350-1400 °C. O diagramă schematică care ilustrează relația dintre temperatura de carburare și dimensiunea WC este prezentată în Figura 4.3. Pulberea de W utilizată în tehnologia carburii cimentate este de obicei produsă prin reducerea trioxidului de tungsten WO₃, a acidului tungstenic hidratic (H₂WO₄), oxidului de tungsten albastru (W₄O₁₁) sau paratungstenatului de amoniu (5NH₃·12WO₃·5H₂O). Pentru a oferi un exemplu ilustrativ, imaginile SEM ale pulberilor tipice de W și WC sunt prezentate în Figura 4.4.



Figura 4.3. Dimensiunea carburilor de W în funcție de temperatura de carburare și dimensiunea inițială a pulberii de W. [17]

Pentru a obține materiale WC-Co, carbura de tungsten este amestecată cu cobalt și ulterior sinterizată la densitatea maximă utilizând tehnici metalurgice convenționale pentru prelucrarea pulberilor. Au fost dezvoltate mai multe metode pentru a sintetiza cuboizi de WC mai mici și produse de WC sinterizate. Sinteza WC prin reacția gaz-solid este metoda utilizată pentru a obține particule mai fine de WC. Alte metode includ sinteza prin ardere încălzită prin inducție de înaltă frecvență (HFIHCS), sinterizarea cu scânteie a plasmei (SPS), sinteza de ardere activată în câmp și presiune asistată (FAPACS), depunerea chimică a vaporilor îmbunătățită cu plasmă, schimbul cu arc ionic.

Eskandarany și colab. [19] au preparat pulberi pure de WC (dimensiunea ~7-nm) prin reducerea mecanică a stării solide a WO₃ și Mg, urmată de reacția în stare solidă a W și C folosind frezarea cu bile de mare energie (HEBM). Aceste pulberi au fost consolidate la 1690 °C prin PAS. S-a raportat că WC-ul consolidat avea o mărime a granulelor de aproximativ 25 nm, ceea ce a dus la o duritate extrem de mare de aproximativ 23 GPa. Eskandarany și colab. [19] au fabricat, de asemenea, pulberi de WC nanocristaline în vrac (mărimea granulelor ~95 nm) prin presare la cald (1690 °C, 1,5 GPa) pulberi nanocristaline de WC (~7 nm), produse de HEBM din pulberi elementare de W și C la temperatura camerei. Nanoceramica de WC, la fel de consolidată, a prezentat o duritate de GP21 GPa. O imagine SEM de W și WC pur este prezentată în Figura 4.4.



Figura 4.4. Imaginea SEM a pudrei de W (a) și a pudrei de WC (b). [24]

Ca o concluzie finală, trebuie subliniate următoarele puncte în ceea ce privește prelucrarea ceramicii. Acest lucru va duce în cele din urmă la degradarea parțială a materialelor în etapele de fabricație și post-procesare. În al doilea rând, dimensiunile și distribuția mărimii trebuie să fie fine și, respectiv, uniforme, pentru a obține consolidarea și densificarea omogenă. În cazul unei distribuții bimodale cu o fracțiune mare de particule mai grosiere, sinterabilitatea regiunilor cu particule grosiere va fi inferioară celei a regiunilor cu particule mai fine. Astfel de diferențe de densificare conduc la porozitate reziduală, care poate provoca eventuale fisuri în timpul încărcării mecanice. În ceea ce privește morfologia pulberii, umplerea corectă a unei cavități de presare necesită bune caracteristici de curgere (fluiditate), care pot fi obținute prin

utilizarea particulelor de pulbere de formă sferică. Particulele cu formă neregulată provoacă proprietăți de compactare inferioare și duc la eventualele fisuri în timpul sinterizării.

BIBLIOGRAFIE

[1] A.J.A. Winnubst and M.M. Boutz, *Sintering and densification; new techniques sinter forging*, Key Eng. Mater. 301 (1998), 153–154.

[2] M.J. Mayo, *Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles*, Int. Mater. Rev. 41(3) (1996), 85–115.

[3] M.M.R. Boutz, R.J.M. Olde Scholtenhuis, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, *British ceramic proceedings, in Nanoceramics*, Vol. 51, R. Freer (Ed.). The Institute of Materials, London, 1993, 75–86.

[4] J. Tartaj, J.F. Fernandez, C. Moure and P. Duran, *Effects of seeding on the crystallisation kinetics of air-calcined yttria-doped hydrous zirconia*, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 229–235.

[5] D. Burgard, C. Kropf, R. Nass and H. Schmidt, *Better ceramics through chemistry*, MRS 346, (1994), 101–107.

[6] G. Dell'Agli and G. Mascolo, *Hydrothermal synthesis of ZrO*₂–*Y*₂*O*₃ *solid solutions at low temperature*, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), 139–145.

[7] R. Singh, C. Gill, S. Lawson and G.P. Dransfield, *Sintering microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs*, J. Mat. Sc. 31 (1996), 6055.

[8] W. Burger, H.G. Richter, C. Piconi, R. Vatteroni, A. Cittadini and M. Boccalari, *New Y-TZP powder for medical grade*, J. Mat. Sc. Mater. Med. 8 (1997), 113.

[9] S.E. Bates, W.E. Buhro, C.A. Frey, S.M.L. Sastry and K.F. Kelton, *Synthesis of titanium boride* (*TiB*)₂ nanocrystallites by solution-phase processing, J. Mater. Res. 10 (1995), 2599.

[10] R.L. Axelbaum, D.P. DuFaux, C.A. Frey, K.F. Kelton, S.A. Lawton, L.J. Rosen and S. M.
L. Sastry, *Gas-phase combustion synthesis of titanium Boride [TiB₂] nanocrystallites*, J. Mater.
Res. 11 (1996), 948–954.

[11] A.K. Khanra, L.C. Pathak, S.K. Mishra and M.M. Godkhindi, *Effect of NaCl on the synthesis of TiB*₂ *powder by a self-propagating high-temperature synthesis technique*, Materials Letters 58 (2004), 733–738.

[12] Y. Gu, Y. Qian, L. Chen and F. Zhou, *A mild solvothermal route to nanocrystalline titanium boride*, J. Alloys Comp. 352 (2003), 325–327.

[13] L. Chen, Y. Gu, Y. Qian, L. Shi, Z. Yang and J. Ma, A facile one step route to nanocrystalline TiB2 powders, Mater. Res. Bull. 39 (2004), 609–613.

[14] M.H. Santos, M. Oliveira, L.P.F. Souza, H.S. Mansur and W.L. Vasconcelos, *Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process*, Mater. Res. 7 (2004), 625–630.

[15] H.E. Exner, *Physical and chemical nature of cemented carbides*, Int. Mat. Rev. 4 (1979), 149–173.

[16] H.J. Scussel, *Friction and Wear of Cemented Carbides*, Vol. 18. ASM Handbook, ASM Int., Metals Park, OH, 1992, 795.

[17] E. Lassner and W.D. Schubert, *Tungsten—Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds.* Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

[18] B. Aronsson, *Influence of processing on properties of cemented carbide*, Int. Powder Met. 30(3) (1987), 175.

[19] M.S.E. Eskandarany, A.A. Mahday, H.A. Ahmed and A.H. Amer, *Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC-Co powders and subsequent consolidations*, J. Alloys Comp. 312 (2000), 315–325.

[20] J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1988.

[21] C.B. Carter and M.G. Norton, Ceramic Materials, Springer, New York, 2007.

[22] M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, Taylor & Francis, London, 2003.

[23] L.S.-J. Kang, Sintering. Elsevier, Burlington, VT, 2005.

[24] M. Tata, D. Miroud, S. Lebaili and T. Cutard, *The study of properties of WC-based and W-based composites fabricated by infiltration with liquid Cu-Mn binder*, Asian J. Sci. Res. 2 (2009), 76–86.

CAPITOLUL 5. SINTERIZAREA MATERIALELOR CERAMICE

În acest capitol sunt discutate aspectele termodinamice și cinetice ale sinterizării materialelor ceramice în procesul de obținere a unui produs final. Mecanismele de sinterizare în stare solidă și în fază lichidă (LPS) sunt analizate cu accent pe ilustrarea modului în care diferiți parametri pot fi optimizați pentru a realiza densificarea fără creștere a granulelor. Una dintre tehnicile avansate de sinterizare, de exemplu sinterizarea cu microunde (MW), este de asemenea prezentată pe scurt.

5.1. INTRODUCERE

Sinterizarea se referă la procesul de ardere și consolidare a pulberilor la o temperatură $T>0,5T_m$ (Tm: temperatura de topire), unde transportul de masă difuzional conduce la formarea unui corp dens. Este o tehnică bazată pe metalurgia pulberilor și produce materiale și componente de înaltă densitate din pulberi metalice sau ceramice prin aplicarea energiei termice și/sau a presiunii mecanice. De obicei, sinterizarea, o variantă a procesului metalurgiei pulberilor, implică prepararea unui amestec de pulbere (pulbere + liant sau aditiv de sinterizare) urmată de compactare și consolidarea la o temperatură ridicată (vezi Fig. 5.1).



Figura 5.1. Etape implicate în procedura convențională de sinterizare: (a) amestecare, (b) compactare și (c) sinterizare.

Sinterizarea implică un proces de transformare dintr-o stare poroasă într-o stare de material dens și trebuie să implice procesul de formare și de gâtuire. Așa cum se arată în Figura 5.2, procesul de sinterizare implică în esență schimbarea dinamică și continuă a dimensiunii și a formei porilor. După cum se explică mai târziu, îndepărtarea porozității poate avea loc prin transportul în masă de la particulele de pulbere la regiunea poroasă fie prin difuzia rețelei (adică din volumul de pulbere), fie prin difuzia limită a granulelor (GB) (limita particulelor).



Figura 5.2. Ilustrarea dimensiunii porilor și a modificării formei în timpul sinterizării fără presiune: (a) etapa inițială și (b) etapa intermediară.

Acum este larg recunoscut faptul că sinterizarea este singura cale de prelucrare a metalelor și a ceramicilor refractare. Acest lucru se datorează următorilor factori:

(1) Calea convențională de topire-solidificare, așa cum este utilizată pe scară largă pentru metale, nu poate fi aplicată în cazul materialelor ceramice. Acest lucru se datorează faptului că punctele de topire ale majorității acestor materiale se situează în intervalul 2000– 3500 °C, necesitând astfel utilizarea cuptoarelor capabile să funcționeze în astfel de condiții extreme. Aceasta nu este o soluție inginerească rentabilă.

(2) Materialele ceramice sunt în esență fragile și nu au ductilitate la temperatura camerei. Prin urmare, procesele convenționale de formare a metalelor, de exemplu forjarea și laminarea, nu pot fi adoptate pentru a produce produse cu formele dorite în cazul metalelor și a ceramicilor refractare.

(3) Conductivitatea termică scăzută a ceramicii (2–50 W/m·K), spre deosebire de conductivitatea metalelor, provoacă gradienți mari de temperatură, rezultând tensiuni termice și șocuri în timpul topirii și solidificării materialelor ceramice.

5.2. CLASIFICARE

Sinterizarea poate fi clasificată în două categorii:

- (a) Sinterizarea în fază lichidă (LPS);
- (b) Sinterizare în stare solidă (SSS).

În cazul sinterizării în fază lichidă, se formează o fază lichidă fie înainte de atingerea temperaturii de sinterizare, fie la temperatura de sinterizare, iar faza lichidă îmbunătățește transportul de masă necesar sinterizării. LPS este un proces eficient în cazul metalelor refractare (W, Ta etc.) sau al ceramicii neoxidice (SiC, Si₃N₄ etc.). În cazul sinterizării în stare solidă, faza lichidă nu se formează și întreaga zonă interfață solid-solid (S/S) și solid-vapor (S/V) este înlocuită doar de zone interfaciale S/S. Procesul de sinterizare în stare solidă are loc pur prin procesul difuzional indus de formarea și creșterea gâtului. Acest lucru este în contrast cu LPS, care implică topirea fazei lichide urmată de transportul rapid de masă difuzional. Un al treilea tip, deși nu este listat în clasificarea convențională, este sinterizarea reactivă. Aceasta implică reacția de sinterizare in situ între pulberile de pornire și transportul de masă îmbunătățit în prezența fazei produsului, care este în mod necesar o fază lichidă la temperatura de sinterizare. De multe ori sinterizarea reactivă este considerată sinonimă cu LPS. Cu toate acestea, diferența fundamentală este că LPS implică în mod obișnuit formarea unui lichid rezultat dintr-un strat de oxid pe suprafața pulberii sau reactivitatea acestuia cu dopanții, materialele ajutătoare de sinterizare sau atmosfera de sinterizare.

5.3. FORȚA TERMODINAMICĂ DE PROMOVARE A PROCESELOR DE SINTERIZARE

În termeni simpliști, sinterizarea este descrisă ca un proces de transformare a unei pulberi poroase compacte într-un solid dens. Din punct de vedere termodinamic, toate interfețele S/V din compactul poros sunt în esență înlocuite cu interfețe S/S. Forța motrice totală pentru sinterizare este, prin urmare, reducerea energiei de suprafață a sistemului și orice proces ireversibil cu reducerea energiei totale a sistemului este preferat termodinamic. Termodinamic, acest lucru poate fi exprimat ca:

$$d(\gamma A) = Ad\gamma + \gamma dA < 0 \tag{5.1}$$

De obicei, suprafața S/S sau S/V este înlocuită numai cu S/S în timpul etapei inițiale sau a doua de sinterizare și, prin urmare, domină termenul (Ad γ). În etapa finală a sinterizării,

are loc îngroșarea grăunților (dacă timpul de sinterizare sau timpul de păstrare nu sunt optimizate) și, prin urmare, termenul (γ dA) domină în ultima etapă a sinterizării. În mod ideal, sinterizarea pulberii compacte ar trebui să conducă doar la densificarea în cel mai închis aranjament al unei matrice hexagonale de grăunți și ar trebui să evolueze în mod ideal dintr-o stare de particule sferice de pulbere în mare măsură libere (vezi Fig. 5.3).



Figura 5.3 Fenomene de bază care apar în timpul sinterizării sub forța motrice pentru sinterizare (adaptat din Referința 1).

Se poate reitera aici că procesul de sinterizare este asociat cu modificările dinamice ale mărimii și formei porilor. De exemplu, un canal cilindric interconectat al porilor este dezvoltat în timpul etapei intermediare a sinterizării. Odată ce contracția acestor pori are loc într-o măsură semnificativă (rezultând o creștere a densității relative cu ~ 30%), începe etapa finală de sinterizare. Porii izolați pot fi acum îndepărtați numai prin difuzie în rețea. Transformarea unui material compact poros într-un solid dens, precum și modificarea dimensiunii și formei porilor în timpul sinterizării pot fi analizate din calculele primelor principii, care se bazează pe faptul că presiunea aplicată solidului de suprafața curbată crește potențialul chimic a constituenților și al presiunii fazei de vapori în echilibru cu aceștia. Creșterea potențialului chimic poate fi derivată luând în considerare transferul a 1 mol de material de pe suprafața plană prin vapori sau lichid pe suprafața sferică. Având în vedere această condiție și din calculele primului principiu, poate fi analizat transportul de masă care duce la îndepărtarea regiunii poroase interparticulare implicate în sinterizare; o astfel de analiză, așa cum este descris în continuare, conduce la derivarea ecuației Thompson-Freundlich (TFE). Aceasta oferă, de asemenea, o estimare a presiunii de vapori de echilibru într-un compact de pulberi.

Din concepte termodinamice fundamentale, munca depusă în extinderea unei sfere de rază r împotriva constrângerii externe este egală cu creșterea în energia de suprafață; acest lucru poate fi scris ca $-\Delta p \cdot dV = \gamma dA$. Acest scenariu este realizat pentru o particulă de pulbere individuală într-o pulbere compactă. Pentru o particulă sferică $dA = 8\pi rdr$ și $dV = 4\pi r^2 dr$ și, prin urmare,

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{2}{r}\right) \tag{5.2a}$$

unde γ este energia suprafeței, r> 0 pentru suprafețele convexe, r = ∞ pentru suprafețele plane și r <0 pentru suprafețele concave. Pentru particulele neregulate de dimensiunile r₁ și r₂, ecuația 5.2a poate fi scrisă ca:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{5.2b}$$

Acum, pentru suprafețele curbate la echilibru, diferența de potențial chimic poate fi realizată prin munca făcută pentru a obține 1 mol de material de la interfața plană la interfața curbată. La temperatură și presiune constante, acest lucru poate fi exprimat ca:

$$\Delta \mu = RT lnC - RT lnC_0 = RT ln(C/C_0) = RT ln(p/p_0)$$
(5.3)
= munca depusă pentru creșterea suprafeței,

unde C și p sunt concentrația și respectiv presiunea vaporilor la interfața curbată, iar C0 și p0 sunt concentrația și respectiv presiunea vaporilor la interfața plană. Din punct de vedere termodinamic, potențialul chimic pentru specia i poate fi exprimat ca:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2,\cdots,n_{i-1},n_{i+1},\cdots}$$
(5.4)

unde schimbarea de energie liberă (dG) a sistemului poate fi exprimată ca:

$$dG = VdP - SdT + \Delta\mu \tag{5.5}$$

Din ecuația 5.4, potențialul chimic poate fi descris ca schimbarea energiei libere a sistemului datorită adăugării a 1 mol din specia *ith*, când temperatura (T), presiunea (P) și cantitatea tuturor celorlalte componente rămân constante . Pentru 1 mol de transfer de material, $dV = V_m = volum molar = 4\pi r^2 dr$. Prin urmare, $dr = V_m / 4\pi r^2$ și $dA=8\pi r V_m / 4\pi r^2 = 2V_m/r$. Cu temperatura, presiunea și compoziția generală rămânând constante, activitatea depusă este echivalentă cu schimbarea potențialului chimic; prin urmare, din setul precedent de ecuații, rezultă următoarele,

$$RTln(C/C_0) = \gamma dA = \gamma(2V_m/r)$$
(5.6)

Care este:

$$C = C_0 exp[(\gamma V_m/RT)(2/r)]$$
(5.7)

În mod similar, se poate scrie și următoarea expresie:

$$p = p_0 exp[(\gamma V_m / RT) * (2/r)]$$
(5.8)

Deoarece, $e^x = 1 + x$ (aproximativ pentru x mic),

$$C = C_0 [1 + (\gamma V_m / RT) * (2/r)]$$
(5.9a)

Sau

$$p = p_0 [1 + (\gamma V_m / RT) * (2/r)] (TFE)$$
(5.9b)

Din TFE, presiunea vaporilor de echilibru pe o suprafață de curbură pozitivă o depășește pe cea de pe o suprafață plană și pe o suprafață de curbură negativă. Un rezultat al diferenței de presiune pe o suprafață curbată este o modificare a solubilității sau a presiunii vaporilor în comparație cu o suprafață plană. De la TFE, modificarea solubilității sau a presiunii vaporilor este aproximativ invers proporțională cu dimensiunea particulelor. Prin urmare, este obișnuit în cadrul procesului de procesare a materialelor ceramice să se realizeze sintetizarea pulberilor de dimensiuni submicronice, care dau naștere forțelor capilare de magnitudine

apreciabilă (2-5 MPa). Regiunea gâtului poate fi descrisă printr-o curbură cu dimensiunea gâtuirii x și ρ (mică și negativă), așa cum se arată în Figura 5.4.



Figura 5.4. Schema contactului dintre două particule sferice în timpul sinterizării în stare solidă; x, ρ și r se referă la dimensiunea gâtului, raza de gâtuire și, respectiv, dimensiunea particulelor.

Presiunea aplicată planului GB datorită curburii caracteristice a gâtuirii este compresivă și poate fi exprimată prin următoarea relație empirică:

$$\Delta P = \gamma (1/\rho + 1/x) \approx \gamma \left(\frac{1}{\rho}\right)$$
 (5.9 a)

Aproximarea în ecuația 5.9a se datorează faptului că x >> ρ și, prin urmare, celălalt termen poate fi neglijat. Pentru sinterizarea asistată sub presiune, ecuația 5.9a poate fi modificată cu presupunerea că $\rho \sim r$ (dimensiunea particulelor),

$$\Delta P = \gamma/r + P_{ext} f(r, geometry)$$
(5.9 b)

unde P_{ext} este presiunea aplicată extern și f(r, geometrie) este o funcție care ilustrează schimbarea densității și geometriei porilor în timpul sinterizării. Presiunea indusă de curbura gâtului cu sau fără presiune externă va influența transportul de masă și transportul liber între planul GB și regiunea gâtului în timpul proceselor de sinterizare. Se poate realiza acest lucru dacă se ia în considerare următoarea expresie, corelând schimbarea concentrației vacanței cu tensiunea (σ):

$$C_{\nu}(\sigma = \sigma) = C_{\nu}(\sigma = 0)exp[\sigma\Omega/KT]$$
(5.10a)

unde Ω = volumul locului vacant. Având în vedere valoarea mică a termenului ($\sigma\Omega$ / KT), se poate scrie:

$$C_{\nu}(\sigma = \sigma) = C_{\nu}(\sigma = 0)[1 + \sigma\Omega/KT]$$
(5.10 b)

Datorită diferenței de presiune, C_v este mai mare în regiunea gâtului și difuzia locului liber apare în gradientul de concentrație a locului vacant. Din contextul matematic precedent, ar trebui să fie clar acum că posturile vacante curg din regiunea gâtului în planul GB și acest lucru este echivalent cu transportul material din planul GB în regiunea gâtului. În plus, trebuie remarcat faptul că presiunea, așa cum se estimează din ecuația 5.9a, este tensiunea negativă și de compresiune pe planul GB va duce la interpenetrarea particulelor sferice, ducând la contracția generală a unui compact de pulbere. Din Figura 5.4, se poate spune că, dacă se aplică P_{ext} , ΔP crește. Prin urmare, concentrația locurilor vacante crește, ducând la un transport mai mare. Aceasta este baza pentru o densificare mai bună în cazul presării la cald sau a altor procese de sinterizare asistată de presiune.

5.4. SINTERIZAREA ÎN STAREA SOLIDĂ

În această secțiune, sunt discutate mecanismele de sinterizare a pulberilor în stare solidă. Se pune accent pe ilustrarea modului în care creșterea gâtuirii spațiilor libere dintre particule va varia în funcție de timpul de sinterizare. Modificarea densității relative cu timpul de sinterizare este prezentată schematic în Figura 5.5.



Figura 5.5. Ilustrația schematică a trei etape în sinterizarea în stare solidă a unor pulberi compacte [1].

Se pot identifica trei etape distincte:

(1) stadiul inițial, caracterizat prin formarea gâtuirii în regiunea dintre particule;

(2) etapa intermediară, caracterizată prin creșterea gâtuirii care conduce la formarea canalului porilor interconectați și la îndepărtarea dinamică a porilor, ducând la defalcarea canalului continuu al porilor; și

(3) etapa finală, caracterizată prin atingerea densității teoretice a porilor izolați.

În etapa inițială de sinterizare, are loc transportul atomilor în fază de vapori prin difuzie la suprafață. Dacă este ținut mai mult timp în stadiul inițial, în loc de contractare are loc o îngroșare a pulberii compacte (vezi Fig. 5.6).



Figura 5.6. Model cu două particule pentru sinterizarea în fază inițială (a) fără contracție şi (b) cu contracție; x, ρ şi r sunt dimensiunea gâtuirii, raza de curbură a gâtuirii şi, respectiv, dimensiunea particulelor [1]

În timpul încălzirii continue până la temperatura de sinterizare, are loc o creștere eficientă a gâtuirii în timpul sinterizării în stadiul intermediar prin difuzie GB, precum și prin difuzie în rețea în etapa finală de sinterizare. Din Figura 5.5 este clar că densificarea maximă are loc în etapa intermediară. Prin urmare, se acordă prea multă atenție dezvoltării unei înțelegeri a modului în care dimensiunile gâtuirii cresc cu timpul în etapa intermediară a sinterizării. Urmând modelul clasic de sinterizare cu două particule, creșterea gâtuirii în cazul sinterizării în stare solidă poate fi explicată prin următoarele relații:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^6 = \left[\frac{192\delta\gamma D_b\Omega}{KT}\right]\frac{t}{r^4}$$
(5.11)

$$\left(\frac{x}{r}\right)^5 = \left[\frac{80\delta\gamma D_l\Omega}{KT}\right]\frac{t}{r^3}$$
(5.12)

unde D_l este coeficientul de autodifuzie a rețelei pentru speciile difuzoare care limitează randamentul, D_b este coeficientul de autodifuziune la limită pentru speciile difuzoare care limitează procentul, δ este grosimea limitei, K este constanta Boltzmann, Ω este volumul elementului vacant, x este dimensiunea gâtuirii, t este timpul de sinterizare, T este temperatura de sinterizare, γ este energia de suprafață și r este dimensiunea particulelor pulberilor. În timp ce ecuația 5.11 a fost derivată pentru etapa intermediară a sinterizării, în care creșterea gâtuirii este controlată prin difuzia GB, ecuația 5.12 este legată de procesul de creștere controlată a gâtuirii prin difuzie în rețea, care are loc în etapa finală a sinterizării. Din ecuațiile 5.11 și 5.12, este evident că randamentul de creștere a gâtuirii crește semnificativ odată cu reducerea dimensiunii particulelor. Dependența cineticii de sinterizare de dimensiunea particulelor pulberilor poate fi descrisă pe baza ecuațiilor 5.11 și 5.12. Pe baza ecuațiilor 5.11 și 5.12, creșterea gâtuirii la o anumită temperatură de sinterizare poate fi exprimată prin următoarea ecuație generică: $(x/r)^n = constantă*(t / r^p)$, unde n=2, ...,6 și p=2, ..., 4. De asemenea, dacă dimensiunea relativă a gâtuirii în raport cu dimensiunea particulelor rămâne similară pentru un anumit mecanism de densificare la o anumită temperatură de sinterizare, atunci se poate scrie:

$$\frac{t(r_2)}{t(r_1)} = \left[\frac{(r_2)}{(r_1)}\right]^p$$
(5.13)

unde p = 2, ..., 4, t(r) este timpul necesar pentru a sinteriza un compact de dimensiune uniformă a particulelor r și r_1 , r_2 sunt două dimensiuni diferite ale particulelor. Ecuația 5.13 este cunoscută sub numele de legea de scalare a lui Herring și această lege afirmă în esență că pulberile mai fine vor sinteriza la o viteză mult mai mare, adică într-un timp de sinterizare mai scurt, comparativ cu pulberile mai grosiere [2]. De exemplu, pulberile cu dimensiunea de 10 nm vor fi densificate la temperatura de sinterizare într-un timp cu șase ordine de mărime mai mic decât pulberile de dimensiuni de 10 µm cu aceeași compoziție la aceeași temperatură de sinterizare. Acest lucru stabilește baza pentru interesul de cercetare mai larg în sintetizarea pulberilor ceramice mai fine (de dimensiuni nano) [3].

5.5. CONCURENȚA ÎNTRE DENSIFICARE ȘI CREȘTEREA GRĂUNȚILOR

Din Figura 5.5, se poate observa clar că densificarea devine mai lentă și, de obicei, se poate aștepta o creștere a densității relative de aproximativ 5-7% în etapa finală a sinterizării. În ceea ce privește energia de activare a difuziei, difuzia rețelei poate avea loc în mod favorabil în etapa finală a sinterizării (vezi Fig. 5.7).



Figura 5.7. Variația coeficienților de difuzie cu temperatura. Coeficient de difuzie D_l, rețea (sau în vrac); D_b, coeficient de difuzie la limită (sau interfață); D_s, coeficient de difuzie a suprafeței

Porii închisi sau chiar porii desprinși de GB sunt observați experimental în etapa finală a sinterizării. Din punct de vedere cinetic, atât creșterea grăunților, cât și creșterea porilor are loc simultan în etapa finală. Prin urmare, optimizarea temperaturii și a timpului de sinterizare este importantă pentru a evita ambele procese, asigurând în același timp eliminarea porozității închise.

Procesul de creștere a grăunților poate fi analizat prin obținerea expresiei matematice pentru mobilitatea GB (limitelor dintre grăunți) în funcție de parametrii de legătură. Viteza la care se mișcă fiecare GB în timpul procesului de creștere a grăunților poate fi descrisă ca:

V = termenul de mobilitate \times forța motrice.

Forța motrice pentru creșterea grăunților provine din reducerea energiei globale a suprafeței, precum și din efectul de curbură al fiecărei limite. Într-un solid policristalin dens, efectul de curbură este de șase ori mai mare decât cel al particulelor sferice cu microstructură echivalentă. Pentru particulele sferice, forța motrice $F = \gamma * S_v = \gamma * (3/g)$, unde g este mărimea grăuntelui și S_v este raportul dintre suprafață și volum. Având în vedere că fiecare limită este împărțită de doi grăunți vecini, mobilitatea GB poate fi exprimată ca:

$$V = M_h * 2 * F$$

Sau:

$$V = M_b * 2 * \gamma * (3/g)$$
(5.14)

Ținând cont de efectul de curbură pentru un solid policristalin,

$$V = dg/dt = M_b * \gamma/g \tag{5.15}$$

Integrând ecuația 5.15 și presupunând o mărime inițială a grăuntelui g₀ la t=0, se ajunge la

$$g^2 - g_0^2 = 2M_b \gamma t \tag{5.16}$$

unde *t* este timpul total de sinterizare în etapa finală a sinterizării sau timpul de menținere la temperatura de sinterizare. Pentru a determina creșterea grăunților în timpul sinterizării, este, prin urmare, important să cunoaștem valorile "mobilității la limita grăuntelui" (M_b). Există trei cazuri diferite, care pot fi utilizate pentru a determina termenul M_b.

Cazul I: M_b depinde de difuzivitatea intrinsecă a atomilor de gazdă (matrice), ducând la salturi atomice între GB în mișcare:

$$M_b = D_b \Omega / \delta KT \tag{5.17}$$

unde:

 $D_b = difuzivitatea$ în masă a atomului gazdă,

 δ = grosimea stratului limită, ~0,5 nm și

 Ω = volumul locului vacant.

La determinarea difuzivității D_b a ceramicii ionice, ar trebui luată în considerare difuzivitatea mai lentă a cationilor sau anionilor de-a lungul unei căii mai rapide.

Cazul II: În prezența unui film lichid la GB, se poate utiliza următoarea expresie:

$$M_b = D_1 C_1 \Omega / \delta KT \tag{5.18}$$

unde

 D_l = difuzivitatea atomilor prin filmul lichid,

C1 = solubilitatea solidului gazdă în pelicula lichidă și

 δ = grosimea filmului lichid.

Cazul III: Cazul de rezistență a solutului, adică redistribuirea solutului în apropierea regiunii GB, are loc datorită efectului cuplat al interacțiunii inerente a solutului segregat cu planul GB și a mobilității GB. Redistribuirea solutului în timpul creșterii granulelor are ca rezultat o forță de tracțiune pe GB și aceasta poate fi exprimată ca:

$$M_b = D_s \Omega / [(2\delta) KTC_s exp(U/RT)]$$
(5.19)

unde:

 $D_s = difuzivitatea solutului;$

 δ = regiunea de segregare a solutului;

C_s = concentrația totală a substanței dizolvate în volumul de grăunți, departe de GB;

U = energia de interacțiune între solut și planul GB; și

 $C_{s}exp$ (U/RT) = concentrație separată de solut în regiunea GB.

Prin urmare, mobilitatea netă a GB poate fi scrisă ca:

$$M_{net} = \left[1/M_{b(intrinsic)} + 1/M_{b(solute \, drag} \right]^{-1}$$

Exemplele de caz III includ dopajul MgO în Al₂O₃ sau dopajul Nb în BaTiO₃. În timpul sinterizării, astfel de dopanți tind să se separe în apropierea regiunii GB (regiunea cu tulburări superioare) și să influențeze mobilitatea GB.

Cazul IV: Porii atașați la GB pot exercita o rezistență a porilor, iar mobilitatea porilor se datorează în esența difuziei materialelor în pori prin difuzie rețea-GB. Termenul de mobilitate a porilor poate fi exprimat ca:

$$M_p = Aexp(-Q/RT)/r^n \tag{5.20}$$

unde n = 3 pentru difuziunea rețelei și n = 4 pentru difuzia GB, Q = energia de activare pentru procesul de limitare al vitezei (difuzie rețea-GB), r = raza porilor și A = constantă. În condiția precedentă, termenul net de mobilitate poate fi exprimat ca:

$$M_{net} = M_b M_p / \left(N M_b + M_p \right) \tag{5.21}$$

unde M_p = mobilitatea porilor, M_b = mobilitatea intrinsecă în absența porilor și N = numărul de pori pe unitatea de suprafață a regiunii GB.

Acum, vor fi discutate două scenarii extreme care pot apărea în etapa finală a sinterizării. Când densitatea porilor este mare sau mobilitatea la limită (M_b) este mare, atunci $NM_b >> Mp$. Prin urmare, mobilitatea netă a granițelor poate fi aproximată ca $M_{net} = M_p/N$. Când numărul de pori pe unitate de suprafață este mic, atunci $NM_b << M_p$ și, prin urmare, $M_{net}=M_b$ (controlul migrației la graniță). Pe baza analizei precedente și a verificărilor

experimentale, în figurile 5.8 și 5.9 sunt reprezentate două relații importante - una între mărimea grăunților și mărimea porilor și cealaltă între mărimea grăuntelui și ansamblul. În ambele diagrame, regiunea separării porilor a fost identificată clar.



Figura 5.8 Separarea porilor în timpul sinterizării ([2]).

O observație importantă este că o cantitate mică de dopaj, de exemplu dopajul de MgO în Al₂O₃, poate deplasa regiunea de separare a porilor pe diagonală în sus, astfel încât intrarea în această regiune poate fi în mare măsură evitată în timpul proceselor de sinterizare. În Figura 5.8, pe lângă regiunea de separare a porilor, încă două regiuni sunt controlul limitelor dintre grăunți și controlul porilor.

Odată cu adăugarea unui material dopant, limita dintre aceste două regiuni se deplasează, de asemenea, spre dreapta. Aceasta înseamnă că, la o anumită mărime a granulelor, tranziția către regiunea de control a porilor va avea loc la o dimensiune mai mare a porilor în ceramica dopată, în comparație cu ceramica nedopată. În Figura 5.9, se poate observa că, la un anumit nivel de densificare, creșterea grăunților poate fi restricționată într-o ceramică dopată.



Figura 5.9 Schema dezvoltării microstructurii în termeni de diagramă a mărimii grăunților în funcție de densitate ([1]).

Din Figura 5.9, se poate identifica o dimensiune critică a grăunțilorr pentru separarea porilor la un anumit nivel de densificare (P*, G*) pentru a evita separarea porilor. Acest lucru se datorează în primul rând faptului că dopanții, deși sunt atașați de limitele grăunților, vor reduce forța motrice pentru mobilitatea GB. Din discuția precedentă, ar trebui să fie clar că următoarele două moduri previn separarea porilor în etapa finală a sinterizării și, prin urmare, permit realizarea unei densificări complete fără creșterea grăunților:

(a) utilizarea tipului adecvat de dopant în cantitatea necesară și

(b) adaptarea temperaturii și timpului de sinterizare, astfel încât creșterea grăunților să poată fi limitată.

5.6. SINTERIZAREA ÎN FAZE LICHIDE

După cum s-a menționat mai devreme, procedeul LPS implică formarea unei faze lichide, constituind în primul rând componenta cu punct de topire mai scăzut în timpul sinterizării. Componenta topită înconjoară particulele care nu s-au topit și, datorită difuziei sporite prin faza lichidă, densitatea compactă ridicată poate fi atinsă rapid în materialele dificil de sinterizat. Variabile importante care sunt luate în considerare sunt natura aliajului, componentul topit - umectarea particulelor și acțiunea capilară a lichidului. Formarea lichidului de sinterizare are loc prin reacția matricei ceramice cu ajutorul instrumentului de sinterizare. De exemplu, reacția Y₂O₃, SiO₂ și Al₂O₃ cu Si₃N₄ duce la Y-SiAlON la GB. În unele sisteme ceramice, faza lichidă este adesea o fază amorfă sau sticloasă. Prezența unei faze de sticlă induce fragilitate în materialele LPS. De exemplu, în materialele pe bază de Si₃N₄, faza de sticlă intergranulară poate fi cristalizată prin asigurarea unui tratament termic post-sinterizare, adică încălzirea la o temperatură mai mică decât temperatura inițială de sinterizare. În comparație cu sinterizarea materialului solid, faza lichidă îmbunătățește transportul de masă, deoarece faza lichidă pătrunde în limita interparticulelor. Cu toate acestea, dacă LPS nu este optimizat cu atenție, faza lichidă îmbunătățește, de asemenea, creșterea granulelor (grosiere), ducând la degradarea proprietăților materialului.

Cerințele esențiale ale LPS sunt următoarele:

(a) o bună umectabilitate, adică o cantitate apreciabilă de formare de lichid cu o bună combinație de unghi de contact și unghi de umectare, astfel încât lichidul să ude regiunea GB și regiunea de gâtuire;

(b) solubilitatea componentei ceramice principale în lichidul de umectare (cantitate adecvată de aditiv necesară); și

(c) lichid cu vâscozitate redusă, astfel încât să permită cinetica de difuzie rapidă.

O ilustrare tipică care arată principiile LPS este prezentată în Figura 5.10. Unghiul de contact la interfața S/L/V și unghiul de umezire la interfața S/L sunt factorii cheie în determinarea umectabilității particulelor solide de către lichid. Prezența filmului lichid aplică în esență o forță de compresie, $\Delta P = -2\gamma_{LV}/\rho$, unde ρ este raza meniscului lichid așa cum este indicat în figura 5.10. Creșterea gâtului în timpul LPS poate fi descrisă prin următoarea expresie:

$$(x/r)^{6} = 768\delta D_{liq} C_{0} \gamma_{LV} \Omega / KT * (t/r^{4})$$
(5.22)

unde r = dimensiunea particulelor, x = dimensiunea gâtuirii și δ = distanța dintre interfețele a doi grăunți. În ecuația 5.22, termenul de energie interfazică (γ) este dependent de mărimea particulelor (r) și este direct dependent de difuzivitatea lichidului (D_{liq}). Cu cât este mai mare D_{liq} sau cu cât este mai mare solubilitatea particulelor în faza lichidă, cu atât creșterea gâtuirii va fi mai rapidă.



Figura 5.10. Diferite energii interfazice implicate în sinterizarea în fază lichidă. Indicele S, L și V indică solid, lichid și respectiv vapori ([2]).

Trei etape suprapuse sunt utilizate pentru a descrie fenomenologia LPS:

(a) Rearanjarea particulelor. Această etapă are loc în aproximativ 10 minute de la formarea lichidului de sinterizare cu vâscozitate scăzută și este condusă de presiunea capilară de atracție, formată din cauza unghiului de contact mai mic (<60°) la interfața S/L.

(b) Dizolvare – Reprecipitare. Această etapă este mai rapidă pentru particulele sferice mai fine și cu un unghi diedru redus la interfața S/L (<50°). Acest lucru poate fi limitat fie prin reacția la interfața S/L, fie prin transportul de masă (difuzie) prin faza lichidă.

(c) Sinterizare în stare solidă și îngroșare microstructurală. Această etapă apare atunci când contactul S/S este stabilit în ultima etapă a LPS.

5.7. FACTORI IMPORTANȚI CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESUL DE SINTERIZARE

Procesul de sinterizare depinde de diverși parametri, care pot fi clasificați în variabile intrinseci sau extrinseci, cum ar fi:

(a) **Caracteristicile pulberii**: dimensiunea pulberii, distribuția mărimii, forma și aglomerarea sunt toate variabile importante legate de pulbere. În funcție de dimensiunea particulelor, gradul de spațiere intern poate fi controlat, în timp ce distribuția dimensiunii pulberilor poate conduce la umplerea spațiilor interne prin introducerea particulelor mai mici care se potrivesc în spațiile dintre particulele mai mari, reducând astfel porozitatea generală și rezultând un grad de densificare mai mare. Acest lucru necesită prezența distribuției de particule "bimodale" (adică două tipuri de pulberi, primul creând spații, iar cel de-al doilea umplând

spațiile). Forma particulelor de pulbere deține, de asemenea, o importanță mare, deoarece particulele sferice posedă cea mai mică suprafață și, prin urmare, necesită energii mai mari pentru difuzia de masă. În plus, ele redau contacte punctuale cu particulele adiacente, limitând canalul (sau calea) de difuzie. Astfel, particulele de formă neregulată creează o rugozitate mai mare și introduc mai multe căi de contact, sporind difuzia masei. Este posibil ca aglomerarea pulberii să nu fie apreciată atunci când este nevoie de un material compact dens după sinterizare. Aglomerarea particulelor elimină controlul din procesare, deoarece transferul de căldură și presiune este blocat de spațiile dintre particulele aglomerate spongioase. În plus, aglomerarea blochează generarea de proprietăți uniforme pentru materialul sinterizat și are ca rezultat o structură anizotropă. Prin urmare, proprietățile materialelor vor varia în funcționare, anumite zone devenind slabe din cauza concentrației de solicitare și a proprietăților mecanice slabe sau a sinterizării necorespunzătoare pe secțiuni localizate.

După cum s-a menționat în secțiunile anterioare, modificarea curburii suprafeței dictează schimbarea energiei libere (sau a potențialului chimic); astfel poate altera și termodinamica și cinetica sinterizării. Diferența de presiune (proporțională cu $2\gamma/r$) pe o suprafață curbată creează un scenariu diferit de sinterizare față de cel pe care o face cu o suprafață plană. În ceea ce privește dependența de dimensiunea particulelor, ecuația 5.13 este un rezultat semnificativ, deoarece stabilește dependența dimensiunii particulelor de cinetica lor. În general, dimensiunea, forma și distribuția pulberilor devin variabile extrem de importante datorită modului în care densificarea și creșterea granulelor pot fi afectate de o selecție adecvată dintre aceste variabile ale pulberii.

(b) **Chimia pulberii**: Omogenitatea compozițională a pulberii, conținutul de impurități, de materiale de sinterizare sau a unor aditivi de sinterizare (conținut și tip), prezența oricărei scări de suprafață (de exemplu, stratul de SiO₂ pe suprafața SiC sau TiO₂ pe suprafața pulberii TiB₂) sunt variabile conexe care țin de compoziția chimică a pulberii. Cantitățile optime de liant sau aditivi de sinterizare ar trebui adăugate în cazul metalelor refractare sau ale materialelor ceramice pentru a asigura formarea unei cantități suficiente de lichid de sinterizare care să ude granulele matricei.

Puritatea pulberii este, de asemenea, una dintre cele mai importante preocupări în domeniul pulberilor de sinterizare, deoarece prezența fazelor secundare tinde să modifice răspunsul unui material (schimbare de energie liberă proporțională cu d γ) la o anumită temperatură și o anumită presiune. În plus, formarea și distribuția fazelor modifică și modul în care ar putea apărea densificarea sau creșterea granulelor. În consecință, aplicarea finală a unei componente depinde de proprietățile fizice, mecanice, chimice și alte proprietăți (cum ar fi
izolatoare), care sunt direct dictate de dezvoltarea fazelor (inclusiv conținutul și distribuția porozității, dimensiunea fazelor, fracția și distribuția acestora), și tensiunile reziduale care sunt induse în timpul prelucrării. Prin urmare, chimia particulelor de pulbere utilizate ca materie primă inițială reprezintă un parametru foarte important, deoarece creșterea grăunților este ghidată de stabilitatea fazei, dictând astfel schimbarea energiei libere globale în reducerea zonei interfazice și/sau a energiei de suprafață.

(c) **Condițiile de sinterizare**: temperatura de sinterizare, timpul de sinterizare (timpul de reținere), atmosfera de sinterizare și viteza de încălzire sunt toți parametrii importanți legați de procesul de sinterizare. La momentul actual este necesară optimizarea condițiilor de sinterizare (temperatură, timp, atmosferă, viteză de încălzire). Pentru materialul monolitic, temperatura de sinterizare trebuie să fie mai mare de jumătate din temperatura de topire pentru sinterizarea în stare solidă (T> $0.5T_m$). Pentru LPS, temperatura trebuie să fie peste temperatura de topire a fazei liant. De exemplu, temperatura de topire a cobaltului este de 1400 °C și cermetele WC-Co sunt sinterizate în mod convențional la 1500 °C. Timpul de sinterizare, adică timpul de menținere la temperatura de sinterizare, ar trebui optimizat astfel încât să aibă loc o difuzie suficientă, care să ducă la îndepărtarea porilor închiși sau un transport de masă suficient în faza lichidă, fără a promova creșterea grăunților.

În ceea ce privește atmosfera de sinterizare, este în general cunoscut și urmat în realitate că ceramica oxidică este sinterizată în aer, în timp ce ceramica neoxidă, cum ar fi borurile și carburile, sunt densificate în vid. Cu toate acestea, se recomandă sinterizarea nitrurilor în atmosferă de N₂. Pentru probele metalice (Cu, Ni, oțel), se utilizează atmosferă de H₂ sau argon/H₂. În timp ce argonul oferă o atmosferă inertă, oxizii din pulberile metalice sunt reduși printr-o reacție generică, care are loc în etapa inițială sau în cea intermediară de sinterizare: $MO_x + xH_2 \rightarrow xH_2O + [M]$.

Condițiile de sinterizare în cazul compozitelor depind în mod critic de tipul și cantitatea celei de-a doua faze. De exemplu, în cazul compozitelor A – B cu B având T_m mai mare decât A, densificarea devine mai dificilă odată cu creșterea cantității de B; creșterea gâtuirii pentru particulele B ar fi dificilă, în timp ce matricea A poate fi sinterizată cu ușurință. Din acest motiv, adăugarea celei de-a doua faze este limitată la aproximativ 20-30 % wt pentru a realiza o densificare mai bună. Acest lucru va necesita optimizarea adăugării de element B. La o temperatură de sinterizare T> 0,5 T_m A, granulele matricei de material A se vor densifica, în timp ce densificarea regiunilor cu particule B, ar fi dificilă, ducând la desinterizare.

5.8. PROCESE METALURGICE DE SINTERIZARE

În această secțiune, sunt analizați diferiți pași din procesul de sinterizare implicați în obținerea unor materiale ceramice dense folosind procesele metalurgice standard ale pulberilor, inclusiv procesele de sinterizare convenționale și pe cele avansate. În urma analizelor din capitolul precedent, este necesar să se repete aici că, pentru a asigura o densificare mai rapidă, este important să se utilizeze pulberi ceramice de înaltă puritate, fără aglomerate, cu dimensiuni mai fine ale particulelor. Pentru a îmbunătăți sinterizarea, se utilizează adesea o cantitate și un tip dorit de liant sau de sinterizare. Acest lucru necesită o frezare eficientă, care, de altfel, este utilizată din două motive: (1) pentru a reduce dimensiunea particulelor inițiale în materia primă de pulberi și (2) pentru a amesteca a doua fază cu compoziție chimică diferită cu faza matricei.

5.8.1. Măcinarea cu bile

Măcinarea cu bile utilizează amestecarea de pulberi elementare și prealiate împreună cu bilele de măcinare pentru a provoca măcinarea pulberilor, așa cum se arată schematic în Figura 5.11.



Figura 5.11. Ilustrație schematică în care se prezintă mișcarea bilelor și a pulberilor într-o moară cu bile.

De obicei, bilele din oțel inoxidabil, WC sau alte bile ceramice (Al₂O₃, ZrO₂) sunt utilizate pentru amestecarea și omogenizarea pulberilor ceramice. Acest proces duce la reducerea dimensiunii particulelor prin mărunțire datorită zdrobirii repetate a particulelor de pulbere între bilele care se mișcă la viteze mari. Mecanismele fizice includ deformarea extinsă (pentru pulberile metalice) și fracturarea ulterioară. În etapa inițială, particulele se fracturează datorită impactului bilelor, precum și datorită fricțiunii dintre bile și particule. În a doua etapă, are loc sudarea la rece, ceea ce face ca particulele să adere la alte suprafețe ale particulelor. În consecință, particulele devin sferice și dimensiunea lor se reduce. Pe măsură ce măcinarea cu bile progresează, pulberile se aplatizează în mod repetat, se sudează la rece, se fracturează și se re-sudează. Aplatizarea particulelor are loc în primul rând pentru metalele ductile, care, prin urmare, se întăresc și devin fragile. Astfel, impacturile succesive fragmentează particulele. În mod similar, în cazul pulberilor fragile (pulberea ceramică), particulele suferă fracturi repetate.

Trebuie remarcat faptul că cea mai eficientă măcinare necesită o viteză critică, care este invers proporțională cu diametrul interior al morii. Dacă viteza unei mori cu bile este mai mică decât viteza critică, atunci impactul bilelor, care determină măcinarea, este minim; orice viteză mai mare decât viteza critică determină rotirea mingii cu containerul datorită forței centrifuge. Prin urmare, numai viteza critică provoacă cascadarea (măcinarea prin frecare) și impactul (măcinarea prin impact) a mediului de pulbere. O mișcare ideală de bile și pulbere este prezentată în Figura 5.11. De asemenea, trebuie menționat faptul că raportul bilă-pulbere (BPR) este esențial pentru obținerea rezultatelor dorite. În mod ideal, valoarea BPR este 4: 1 pentru o frezarea eficientă. Creșterea diametrului bilei sau a densității bilelor duce, de asemenea, la creșterea BPR. BPR decide timpul de măcinare, care trebuie optimizat pentru a economisi energie și costuri.

După cum s-a menționat mai devreme, măcinarea eficientă cu bile poate rafina dimensiunea particulelor de pulbere. Timpul de frezare trebuie optimizat cu atenție pentru a economisi energie și pentru a optimiza timpul total de producție. S-a raportat că o durificare a dimensiunii particulelor în stare stabilă este atinsă la durate mai mari de măcinare (24 sau 48 de ore), în funcție de tipul de material. Orice timp suplimentar de măcinare determină adesea aglomerarea pulberilor și, prin urmare, nu este dorit. În concluzie, variabilele de măcinare cu bilă sunt raportul pulbere-bilă (de preferat 1: 4), tipul de bilă (mai dur decât pulberile), mediu lichid (acetonă, toluen) sau mediu uscat (aer, vid, gaz inert) și viteza morii. Contaminarea din bilele de măcinat, precum si din flacoanele de măcinat este, de asemenea, de controlat, deoarece bilele cu duritate mai mică decât pulberile pot duce la uzura bilelor. Frezarea uscată în cazuri specifice este preferată. În cazul frezării de mare viteză, la interfețele dintre particule sunt generate temperaturi ridicate, ceea ce duce la creșterea localizată a temperaturii sau la oxidare în cazul pulberilor metalice. Mediul de măcinare (uscat sau umed), precum și timpul de măcinare ar trebui optimizate pentru a asigura o bună amestecare omogenă a liantului sau a sinterului-aditiv cu faza matricială. Există o tendință sporită de a forma aglomerate și este necesară manipularea în vid sau în condiții de gaz inert și tratamente chimice speciale. Unele probleme tipice cu care se confruntă manipularea nanopulberilor implică formarea de

aglomerate, deoarece forța de atracție este de tip van der Waals, fiind mai mare pentru nanopulberi, determină o porozitate inter-aglomerată mai mare, așa cum se arată în Figura 5.12.



Figura 5.12. Ilustrație schematică care prezintă problemele asociate pulberilor de dimensiuni nanometrice porozitate interparticulă-intercristalită cu dimensiuni mici și porozitate interaglomerată cu dimensiuni mai mari.

Deoarece dimensiunile porilor intercristalitici sunt mai mici, ele pot fi îndepărtate în timpul procesului de sinterizare. Cu toate acestea, ar fi dificil ca porii interaglomerați să fie îndepărtați complet din cauza dimensiunilor lor mari. Orice porozitate reziduală din ceramica sinterizată ar acționa ca situri potențiale pentru concentrarea tensiunilor ducând la fisurare și, prin urmare, la degradarea proprietăților mecanice.

5.8.2. Compactarea

Al doilea pas, după măcinarea cu bile, este compactarea, în care pulberile sunt presate în forma și dimensiunea dorite folosind o presă hidraulică sau mecanică pentru a obține "materialul compact verde". Compactarea poate fi efectuată la temperatura camerei fără a încălzi pulberile și se numește presare la rece. În schimb, compactarea la temperaturi ridicate se realizează la o temperatură peste temperatura de recristalizare pentru a realiza densificarea ridicată a elementului. Procesele de compactare la rece sunt discutate în continuare, în timp ce procesele termomecanice (compactarea la temperaturi ridicate prin deformare mecanică) sunt detaliate într-un capitol ulterior al acestui curs.

5.8.2.1. Presare la rece

Presarea la rece implică compactarea pulberilor într-o matriță de oțel cu o presiune aplicată uniaxial. Presarea la rece implică îmbunătățirea ambalării pulberilor libere (densitate aparentă) prin menținerea lor în matrițe sau perforatoare și aplicarea unei presiuni pentru a atinge densitatea lor la verde. Aici, are loc rearanjarea pulberilor, urmată de deformarea mecanică, rezultând compactarea, așa cum se vede în Figura 5.13.



Figura 5.13. Compactare tipică în timpul presării la rece.

În consecință, peletele presate la rece pot fi densificate în continuare la densitatea lor completă (sau densitate teoretică 100%) prin sinterizare la o temperatură înaltă. Un ciclu tipic de compactare la rece implică umplerea matriței cu pulberi libere (Fig. 5.14).



Figura 5.14. Metoda convențională de compactare: (a) umplerea cavității matriței cu pulbere prin sistemul automat de alimentare, (b) pozițiile inițiale și (c) finale ale ștanțelor superioare și inferioare și (d) ejectarea probei

Acest lucru se poate face prin alimentarea automată, în cazul în care partea compactată anterior este îndepărtată și cavitatea matriței este umplută de o pâlnie înainte ca etapa de compactare să se producă pentru partea ulterioară. Apoi, presiunea este aplicată printr-o lovitură aplicată uniaxial pentru a compacta pulberile cu scopul de a obține un corp verde. În mod corespunzător, una dintre matrițe poate împinge piesa în afară pentru a o scoate după compactarea la rece. Aceste piese pot fi proiectate pentru a atinge porozitatea controlată a materialului, cum este necesar pentru filtre, pentru plăcuțele de frână, pentru menținerea lubrifierii în serviciu și așa mai departe.

5.8.2.2. Presarea izostatică la rece

Problema de bază a presării la rece este variația densității aparente pe grosimea sa. Deoarece încărcarea este aplicată uniaxial, materialul compact este mai dens de-a lungul direcției de solicitare decât în direcția transversală. Prin urmare, pentru a obține o parte compactă mai uniformă, presarea izostatică la rece (CIP) devine extrem de utilă. Aici se aplică o presiune de ~ 300 MPa, în timp ce se scufundă recipientul sigilat de pulbere în apă sau ulei (Fig. 5.15).



Figura 5.15. Ilustrația schematică a presării izostatice la rece a pulberilor ceramice.

CIP-ul este utilizat pentru a obține piese cu formă complicată la care se evită gradientul de densitate. Pulberea ceramică este sigilată într-un ambalaj flexibil (cum ar fi un recipient metalic) și scufundată într-un fluid pentru a obține o presiune hidrostatică uniformă în toate direcțiile. În consecință, presiunea este aplicată pentru a obține o densitate mai mare în starea verde. Aici, densitatea este uniformă din cauza presiunii hidrostatice. Procesul CIP poate fi clasificat în două scheme: procese cu saci umezi și saci uscați. Într-un proces cu pungi umede, pulberea ceramică este umplută într-o matriță de cauciuc, iar apoi acest sac este scufundat într-un fluid pentru compactare. Aici, presiunea izostatică este realizată printr-un transfer de la

presurizarea fluidului (legea lui Pascal), care apoi îl transmite matriței de cauciuc pentru a provoca compactarea pulberilor ceramice. În procesul cu sac uscat, numai presiunea radială (de-a lungul direcției orizontale) este aplicată între matrița flexibilă și o carcasă rigidă, în timp ce sacul se poate așeza pe suprafața sa superioară sau inferioară. Acest lucru devine esențial pentru a obține o finisare a suprafeței de o calitate mai bună și pentru a manipula piese complicate.

5.8.3. Procesul de sinterizare fără presiune

În procesul de sinterizare fără presiune, un material compact din pulbere este încălzit la temperatura de sinterizare într-un cuptor și nu este prevăzută o presiune externă a gazului sau o presiune mecanică. În funcție de faptul că materialul compact trebuie densificat prin sinterizare în stare solidă sau LPS, atât temperatura cât și timpul de sinterizare trebuie selectate pentru o compoziție compactă de pulbere dată. Un ciclu tipic de încălzire urmat în producția la scară industrială a pieselor ceramice este furnizat în Figura 5.16.



Figura 5.16. (a) Ciclu tipic de tratament termic de sinterizare. (b) Schema cuptorului de sinterizare continuă. (Reeditat din M. P. Groover, Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Procese şi sisteme. Copyright 2010, retipărit cu permisiunea lui John Wiley & Sons, Inc.)

După cum se observă în Figura 5.16a, un ciclu tipic de tratament termic include o primă etapă de preîncălzire pentru a permite atingerea echilibrului de omogenizare fără a induce tensiuni termice drastice în material. Această etapă este urmată de cea de sinterizare, în care componenta ceramică este menținută la temperatura de sinterizare pentru o perioadă specificată de timp. Acesta este cel mai critic parametru, deoarece selectarea temperaturii și a timpului de

sinterizare și a mediului de sinterizare la care este expusă componenta ceramică, decide evoluția microstructurii (conținutul de fază), eliminarea porozității, gradul de omogenizare al fazei și creșterea grăunților. Perioada de sinterizare este urmată de etapa de răcire a componentei ceramice. O răcire rapidă ar putea permite rafinarea grăunților, dar poate induce tensiuni termice în componenta finală. Tensiunile termice ridicate pot duce, de asemenea, la fisurarea componentelor ceramice; prin urmare, controlul adecvat al ciclului de răcire devine, de asemenea, esențial. De obicei, răcirea cuptorului este adoptată pentru a minimiza tensiunile termice interne. În industriile în care cuptorul nu poate fi blocat pentru sinterizarea unei singure componente la un moment dat, poate fi adoptat un cuptor de sinterizare continuu (Fig. 5.16b). Aici, probele sunt alimentate dintr-o parte, iar viteza benzii transportoare este menținută în așa fel încât componente esă fi primit ciclul exact de sinterizare de încălzire, menținere și răcire, atunci când componenta iese prin partea de ieșire. Se poate întâmpla, în anumite condiții, ca sinterizarea fără presiune să nu densifice complet materialul, caz în care sinterizarea sub presiune devine esențială.

Presarea la cald este potrivită doar pentru formele relativ simple, componentele care necesită de obicei șlefuire cu pastă diamantată pentru a atinge toleranțele finite. Procedeul HIP are ca rezultat o bună legătură metalurgică între particule și se obține o rezistență mecanică foarte bună. Exemple sunt componentele din superaliaje (aplicații aerospațiale), uneltele de tăiere din WC și metalurgia pulberilor oțelurilor pentru scule.

Condițiile de funcționare pentru HIP includ o presiune de gaz inert de 100 MPa la T> 1100 °C. Alte tehnici de presare la temperaturi ridicate, precum presarea la cald și extrudarea la temperaturi ridicate, sunt prezentate în capitolul următor.

În acest capitol, alte tehnici de sinterizare precum tehnicile reactive și MW sunt prezentate în subsecțiunile următoare.

5.8.4. Sinterizarea reactivă

Reacția sau sinterizarea reactivă implică inițierea unei reacții combinând pulberile ceramice inițiale și rezultând intensificarea densificării în prezența unei a treia faze. Fazele secundare generate (ale compoziției ceramice inițiale) sunt prinse în matrice. Sinterizarea reactivă trebuie abordată ca o combinație de procese izolate: (1) reacție și (2) densificare. Prin urmare, este necesar un echilibru pentru a realiza densificarea înainte ca reacția să interfereze cu procesul de densificare (Fig. 5.17). În mod ideal, volumele molare ale fazelor inițiale și finale ar trebui să se potrivească; în caz contrar, reacția continuă poate duce la fisurări interfazice datorită schimbării volumului în timpul sinterizării reactive.



Figura 5.17. Echilibrul dintre densificare și reacția de sinterizare în timpul procesului de sinterizare reactivă.

Când viteza de reacție este mai mare, atunci procesul se va finaliza înainte de a se realiza densificarea. Prin urmare, sinterizarea la temperaturi mai scăzute permite realizarea densificării complete înainte ca reacția să interfereze cu procesul de densificare. Când volumul molar al reacției și al produsului este similar, se poate realiza densificarea compactă. Distrugerea GB (cresterea grăuntilor) si reducerea energiei de suprafată (densificarea) sunt principalii factori de decizie în alegerea temperaturii și a timpului de sinterizare. Selectarea temperaturii joacă un rol esențial în crearea unui echilibru între densificare și cinetica reacției. Pe de o parte, când creșterea temperaturii începe să mărească viteza de reacție, densificarea crescută nu are o proporționalitate directă cu creșterea temperaturii. Creșterea temperaturii favorizează formarea unei faze lichide (asistată și de dimensiunea particulelor), permițând LPS să domine și, prin urmare, reactivitatea ridicată a lichidului ajută la tranziția fazei, rezultând în același timp densificarea. Datorită schimbării mai mari a energiei libere asociate cu particulele ceramice ultrafine (<1 µm), crește cinetica reactivității, care, la rândul său, suplimentează reactivitatea ridicată în timpul sinterizării reactive. Prin urmare, conținutul de ceramică ultrafină trebuie luat în considerare și în estimarea temperaturii și timpului de sinterizare reactivă. Aceste consideratii secundare fac procesul extrem de complicat, deoarece reactia ar trebui să se încheie numai după ce a avut loc densificarea completă; astfel, sinterizarea la o temperatură joasă devine adecvată atunci când parametrii de sinterizare sunt necunoscuți pentru sinterizarea reactivă a ceramicii. Aluminiul este adăugat ca un instrument de sinterizare pentru a duce la densificarea tungstenului, precum și ca agent de reducere la trioxidul de tungsten liber [4]. Aluminiul se topește și acționează ca un adeziv care ține particulele de tungsten pentru a realiza densificarea (Fig. 5.18).



Figura 5.18. Sinterizarea reactivă a tungstenului cu adăugarea de aluminiu [4]

Figura 5.19 prezintă diferențele dintre un material cu densitatea de 80% și tungstenul sinterizat convențional (Fig. 5.19a), tungsten MW (Fig. 5.19b) și tungstenul sinterizat în fază reactivă (Fig. 5.19c).



Figura 5.19. Imagine SEM a unui material ceramic siterizat cu presare 80% (a) sinterizare convențională, (b) tungsten sinterizat cu microunde și (c) tungsten reactiv sinterizat care prezintă aluminiu la limitele grăunților. Eticheta A1 indică prezența fazei reactive în jurul limitelor grăunților [4]

Se poate observa că sinterizarea reactivă oferă o structură a materialului sinterizat foarte densă, în care limitele grăunților sunt combinate cu o fază de aluminiu cu un punct de topire scăzut cu rol de liant. Astfel, sinterizarea reactivă a tungstenului provoacă sinterizarea cu un aditiv de compactizare la o temperatură scăzută de topire care servește și ca agent reactiv pentru creșterea procentajului de densificare.

5.8.5. Sinterizarea cu microunde

Microundele inițiază încălzirea uniformă a întregului volum al unei pulberi compacte prin oscilația electronilor liberi și a ionilor (frecvența ~2,5–85 GHz). Devine mai ușor să se realizeze încălzirea volumetrică chiar și în formele complicate, cu viteze de încălzire de ordinul 1000 °C/min. Pulberea ceramică compactă este conținută în cavitatea cuptorului cu microunde pentru sinterizare și densificare (Fig. 5.20).



Figura 5.20. Schema de configurare a sinterizării cu microunde.

Deoarece microundele cu frecvență înaltă provoacă diverse efecte asupra suprafeței, adică încălzirea preferențială a suprafeței, o combinație de frecvențe joase și înalte în timpul procesului de MW poate fi necesară pentru a realiza o încălzire uniformă. În caz contrar, gradienții termici puternici pot fi generați în corpul sinterizatului și pot cauza fracturi imediate ale materialului. Prin urmare, trebuie luat în considerare controlul gradului de interacțiune cu microundele specific absorbției materialului. În plus, materialele ceramice necesită un înveliș dintr-un material neabsorbant pentru a crea o izolație și pentru a limita pierderile termice (Fig. 5.21a).



Figura 5.21. (a) Ilustrație schematică a sinterizării hibride într-o cavitate pentru sinterizarea cu microunde și (b) o comparație în ceea ce privește timpul total de sinterizare, ciclul procesului de sinterizare și consumul de energie înregistrat în presarea la cald (HP) și sinterizarea cu microunde (MW) a unui material ceramic izolator de zirconiu. [13]

Un avantaj asociat cu MW este ciclul scurt de încălzire și răcire, adică încălzirea volumetrică rapidă, care restricționează creșterea grăunților în timpul sinterizării. În plus, încălzirea uniformă a materialului nu permite generarea de gradienți termici mari față de suprafață, care sunt predominante în procesele convenționale de sinterizare. Avantajele specifice ale procesului MW față de sinterizarea convențională în ceea ce privește timpul total al ciclului de proces și consumul de energie sunt prezentate în Figura 5.21b.

Câteva lucrări timpurii care au analizat eficiența încălzirii cu microunde pentru realizarea densificării unor sisteme diferite de materiale ceramice, precum și pentru a înțelege mecanismul de densificare într-un câmp electromagnetic pot fi găsite în Referințele [5-12].

Mecanismul fundamental al MW implică cuplarea microundelor cu materialele, absorbția volumetrică a energiei electromagnetice și transformarea ulterioară în energie termică. Proprietatea materialului primar care determină eficacitatea cuplării cu microunde este factorul dielectric de pierdere. Deoarece multe materiale ceramice sunt izolatoare, conceptul de sinterizare hibridă a fost propus ulterior pentru a realiza mai eficient sinterizarea MW a ceramicii izolante, cum ar fi zirconia [13,14].

Conceptul de sinterizare hibridă utilizează doi factori:

(1) Factorul de pierdere dielectric care crește exponențial cu temperatura și

(2) unele materiale ceramice, cum ar fi SiC, prezintă factori de pierdere mari chiar și la temperatura camerei.

Acest lucru i-a motivat pe cercetători să utilizeze un susceptor de SiC în cavitatea cuptorului cu microunde pentru a permite încălzirea rapidă inițială la un nivel de temperatură la care capacitatea de absorbție a energiei electromagnetice a ceramicii, chiar izolante, este suficientă pentru a provoca încălzirea volumetrică a ceramicii, care în alt mod este transparentă la microundele din cameră. Termenul "hibrid" se referă în esență la combinația de încălzire pură cu microunde și încălzirea convențională de către susceptor. Tehnologia sinterizării hibride rezolvă problema de lungă durată a obținerii ceramicilor izolatoare la temperatura camerei întro cavitate cu microunde. Depunerea electroforetică urmată de sinterizarea MW este utilizată pentru a obține materialele fără microstructuri și a proprietăților proiectate, de exemplu, acoperirile poroase din titan și compozitele pe bază de oxid clasificate funcțional [15, 16].

Ca o concluzie finală, diferitele aspecte legate de consolidarea ceramicii prin stare solidă și LPS sunt rezumate în Figura 5.22.



Figura 5.22. Rezumatul diferiților factori care controlează sinterizarea ceramicii, precum și problemele legate de sinterizarea în stare solidă și în fază lichidă. De asemenea, sunt menționate câteva tehnici avansate de sinterizare.

De asemenea, diferiții factori care determină sinterizarea ceramicii sunt menționați în figura 5.22; acești parametri trebuie luați în considerare cu atenție, optimizând procesul de consolidare pentru o nouă compoziție ceramică. Unele tehnici avansate de sinterizare, cum ar fi SPS și MW, utilizate pentru densificarea ceramicii la o viteză mult mai mare decât sinterizarea convențională sunt, de asemenea, menționate în Figura 5.22. Mai multe detalii ale diferitelor tehnici convenționale și avansate de prelucrare a ceramicii pot fi găsite în diverse manuale ceramice [17-22].

BIBLIOGRAFIE

[1] S.-J.L. Kang, Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier, London, 2005.

[2] Y.-M. Chiang, D.P. Birnie and W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 1997.

[3] D. Sarkar, M.C. Chu, S.-J. Cho, Y.I. Kim and B. Basu, *Synthesis and morphological analysis of titanium carbide nanopowder*, J. Am. Ceram. Soc. 92(12) (2009), 2877–2882.

[4] C. Selcuk and J.V. Wood, *Reactive sintering of porous tungsten: A cost effective sustainable technique for the manufacturing of high current density cathodes to be used in flash lamps*, J. Mater. Process. Tech. 170 (2005), 471–476.

[5] R. Roy, D. Agrawal, J. Cheng and S. Gedevanishvili, *Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field*, Nature. 399 (1999), 668.

[6] D.K. Agrawal, Microwave processing of ceramics: A review, Curr. Opin. Solid State Mat. Sci. 3(5) (1998), 480–486.

[7] J. Majling, P. Znasik, J. Cheng, D. Agrawal and R. Roy, *Conventional and microwave sintering of condensed silica fume*, J. Mat. Res. 10(10) (1995), 2411–2414.

[8] Y. Fang, D.K. Agrawal, D.M. Roy and R. Roy, *Microwave sintering of hydroxyapatite*, J. Mater. Res. 9(1) (1994), 180–187.

[9] Y. Fang, D.K. Agrawal, D.M. Roy and R. Roy, *Fabrication of porous hydroxyapatite ceramics by microwave processing*, J. Mater. Res. 7(2) (1992), 490–494.

[10] R. Roy, D.K. Agrawal and J. Cheng. *Process for Sintering Powder Metal Components*, U.S. Patent #6,183,689 (issued February 6, 2001).

[11] J. Cheng, R. Roy and D. Agrawal, *Microwave processing in pure H fields and pure E-Fields*, U.S. Patent #6,365,885, Issued April 2, 2002. 42.

[12] J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, B. Draw and R. Roy, *Fabricating transparent ceramics by microwave sintering*, Am. Cer. Soc. Bull. 79(9) (2000), 71–74.

[13] C. Zhao, J. Vleugels, O. Van Der Biest, C. Groffils and C.P.J. Luypaert, *Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single mode microwave furnace*, Acta Mater. 48(14) (2000), 3795–3801.

[14] S.G. Huang, L. Li, O. Van der Biest and J. Vleugels, *Microwave sintering of CeO2 and* Y_2O_3 costabilised ZrO₂ from stabiliser-coated nanopowders, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007), 689–693.

[15] B. Neirinck, T. Mattheys, A. Braem, J. Fransaer, O. Van der Biest and J. Vleugels, *Porous titanium coatings obtained by electrophoretic deposition (EPD) of Pickering emulsions and microwave sintering*, Adv. Eng. Mater. 10(3) (2008), 246–249.

[16] C. Zhao, J. Vleugels, L. Vandeperre, B. Basu and O. Van Der Biest, *Y-TZP/Ce-TZP functionally graded composite*, J. Mat. Sc. Lett. 17 (1998), 1453–1455.

[17] C.B. Carter and M.G. Norton, Ceramic Materials, Springer, New York, 2007.

[18] M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2003.

[19] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 1976.

[20] M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

[21] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.

[22] J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1988.

[23] M.P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, NJ, 2010.

CAPITOLUL 6. METODE DE SINTERIZARE TERMO-MECANICĂ A MATERIALELOR CERAMICE

Tratamentul termo-mecanic cuprinde o combinație de tratamente termice și mecanice aplicate pentru a conferi proprietăți superioare unui material. De multe ori există un procent de deformare plastică limitat în cazul materialelor ceramice; prin urmare, prelucrarea la temperaturi ridicate poate induce o anumită înmuiere în timpul procesării materialelor ceramice. În plus, temperatura ridicată asistată de o rafinare mecanică poate induce transformări ale fazelor, ceea ce poate produce anumite defecte cristaline în material. În practică se ține seama de două grade de libertate, și anume: presiunea și temperatura, care sunt, în general, variate pentru a se obține componente ceramice de înaltă densitate și cu proprietăți deosebite (Fig. 6.1).



Figura 6.1. Schema aportului căldurii și al presiunii în tratamentul termo-mecanic pentru a obține grăunți fini și o structură densă a materialelor ceramice

Tehnici diferite sunt aplicate în domeniul procesării termo-mecanice, cum ar fi laminarea la cald, forjarea materialelor sinterizate, presarea la cald, presarea izostatică la cald (HIP) sau extrudarea. Acestea sunt discutate în continuare în următoarele secțiuni.

6.1. PRESAREA LA CALD A PULBERILOR CERAMICE

Presarea la cald este un proces convențional de compactare care utilizează aplicarea simultană a presiunii în timp ce materialul este încălzit la temperaturi ridicate (peste temperatura de recristalizare). O schemă a procesului și a unității de presare la cald este prezentată în Figurile 6.2(a) și respectiv (b).



Figura 6.2. Procesul de presare la cald (a) configurare schematică și (b) presare la cald industrială

Presarea la cald diferă de tehnica metalurgiei pulberilor prin aceea că există aplicarea simultană a căldurii și a presiunii (pentru a induce sinterizarea și fluidizarea) spre deosebire de tehnicile metalurgice de sinterizare în care aplicarea căldurii este independentă de ciclul de aplicare al presiunii. Pulberile ceramice sunt introduse într-o matriță și sunt presate la ~ 10-50 MPa la temperaturi cuprinse între 1000-2200 °C pentru o anumită perioadă de timp (de la câteva minute la câteva ore) pentru a obține un material ceramic cât mai dens. Compozitele ceramice pot atinge teoretic o densitate de până la 100% și, adesea, densitățile sunt mai mari de ~ 95% din densitatea teoretică. Presiunea ridicată și temperaturi permit în mod sinergic rearanjarea particulelor, permit fluxul plastic atât din cauza temperaturii ridicate, cât și a presiunii aplicate și sintetizează materialul ceramic prin eliminarea porozității (cu aplicarea unei presiuni ridicate) într-un mediu vidat sau într-o atmosferă inertă. Timpii tipici de presare la cald, temperaturile și presiunile pentru diferite materiale ceramice sunt prezentate în Tabelul 6.1.

	Tabelul 6.1.	Temperaturi,	presiuni și	timpi de j	presare la	cald pentru	diferite	materiale
ceramice	e							

Material	Temperatură (°C)	Presiune (MPa)	Timp	Altele	Referințe
ZrB_2	1000-1600	40	2-60 min	5x10 ⁻⁵ Torr Densitate Aprox. 98%	[1]
TiB ₂	1600-1900	30	30-120 min	Densitate Aprox. 99%	[2]
Si ₃ N ₄	1750	30	24 ore	-	[3]
TiO ₂	1100	5000 kg aplicată uniaxial	2 ore	~ 91%	[4]

AlN	1400-1700	20	30 min	~ 100%	[5]
B_4C	2000	30	60 min	~ 99% în atmos. de Ar	[6]

Punctul esențial al selectării materialului constă în alegerea unei matrițe care poate rezista la temperaturi și presiuni atât de ridicate fără a reacționa cu materialul ceramic. Cel mai adesea grafitul este utilizat ca material pentru matrițe pentru susținerea pulberii și rezistență la temperaturi ridicate și, prin urmare, compactarea pulberilor ceramice la presiuni ridicate. Mecanismele de sinterizare sunt difuzia standard a suprafeței, migrarea locurilor vacante și difuzia în masă.

Încălzirea unei pulberi ceramice compacte poate fi realizată prin una dintre următoarele metode:

1. Încălzirea inductivă. Încălzirea inductivă este generată prin aplicarea unui câmp electro-magnetic de înaltă frecvență utilizând o bobină de inducție. Deoarece presiunea și temperatura pot fi controlate independent, faza lichidă poate fi, de asemenea, menținută prin utilizarea presiunilor mici. Un cuplu inductiv bun, avantajat de matrița din grafit poate permite pătrunderea câmpului magnetic până la câțiva milimetri. Cu toate acestea, diferența neuniformă a spațiilor cu aer dintre matriță și bobina inductivă poate conduce la încălzirea neuniformă a matriței (și, prin urmare, a materialului ceramic). De asemenea, viteza de încălzire trebuie controlată, deoarece o viteză de răcire extrem de lentă va duce la creșterea grăunților, în timp ce vitezele de răcire extrem de mari vor genera solicitări termice și vor deteriora matrița însăși.

2. Încălzirea cu rezistență indirectă. La încălzirea cu rezistență indirectă, matrița care conține materialul ceramic este plasată într-o incintă, iar aceasta este încălzită rezistiv printr-un element separat introdus în cameră. Curentul electric este trecut prin elementul de încălzire și, prin urmare, efectul I²R permite încălzirea elementului iar fluxul de temperatură transmis prin convecție încălzește matrița. Deoarece materialul ceramic din matriță este încălzit indirect, adică de la elementul de încălzire înapoi la matriță, acest tip de încălzire se numește încălzire cu rezistență indirectă. Deoarece încălzirea este indirectă, temperaturile ridicate pot fi atinse fără a avea grijă la conductivitatea matriței. Cu toate acestea, durează în general mai mult, deoarece încălzirea este indirectă, iar de la început camera atinge o temperatura vizată și apoi doar suprafața matriței atinge temperatura necesară pentru sinterizarea ceramicii asistată de presiune.

3. Încălzire directă. La încălzirea directă, matrița este conectată la sursa de alimentare și este încălzită direct prin încălzirea rezistivă atunci când curentul este trecut prin ea. Contactul direct permite încălzirea rapidă a matriței și îmbunătățește activitatea de realizare a sinterizării pe durate scurte și la temperaturi mai scăzute. Avantajul constă în faptul că golurile de aer locale dintre particulele de pulbere oferă o posibilitate de îmbunătățire a rezistenței la valori mai ridicate, prin urmare încălzirea este mai mare (datorită efectului I²R) și, prin urmare, un flux mai mare de căldură înmoaie materialul și asigură o densificare uniformă. Timpii de sinterizare sunt reduși la doar câteva minute pentru temperaturi de aproximativ 200-500 °C sub temperaturile convenționale de sinterizare. Prin urmare, încălzirea directă oferă o reducere a costurilor de procesare prin (1) scăderea timpului de procesare, (2) scăderea temperaturii de procesare și (3) durată de viață îmbunătățită a matriței.

Rangaraj [1] a prezentat o microstructură foarte densă a materialului ceramic ZrB_2 presat la cald și armat cu 25 wt % SiC și 1 wt % Ni (Fig. 6.3).



Figura 6.3. Microstructura densă cu distribuția uniformă a SiC este observată în compozit ZrB₂ armat cu 25% vol SiC și 1% wt Ni produs la 40 MPa, 1600 °C timp de 30 de minute [1].

Densitatea s-a apropiat de aproape 98% când ZrB_2 – (25 % de masă) SiC a fost durificat cu 1 wt% Ni datorită densificării tranzitorii a fazei lichide. Sinterizarea conduce adesea la creșterea grăunților cu timpul de staționare, care poate fi exprimat ca:

$$G = G_0 + kt^n \tag{6.1}$$

unde G este dimensiunea medie a grăunților, G_0 este dimensiunea inițială a grăunților, k este o constantă, t reprezintă timpul de staționare în procesul de sinterizare și n este coeficientul de creștere.



Figura 6.4. Efectul timpului și a temperaturii de sinterizare asupra mărimii grăunților de TiB₂. [2]

Teoretic *n* este ~0,5, dar impuritățile și porii împiedică creșterea grăunților și coeficientul de creștere al grăunților scade. Efectul timpului și al temperaturii de sinterizare asupra mărimii grăunților de TiB₂ este prezentat în Figura 6.4.

6.2. EXTRUDAREA

Extrudarea este un proces în care o placă ceramică este împinsă prin matriță pentru a obține bare, plăci, tuburi și așa mai departe cu secțiune transversală fixă (Fig. 6.5a).

Presele de extrudare orizontale cu capacitate de 200–12.000 tone sunt frecvente, presiunile mergând de la 30 la 1000 MPa. Lubrifierea este asigurată în general cu materiale sticloase pentru prelucrarea la temperaturi ridicate. Avantajul inerent al extrudării este că geometria complexă a secțiunii transversale poate fi atinsă chiar și pentru materialele fragile, deoarece materialul prezintă forțe de compresie sau forfecare.



Figura 6.5. Schema (a) procesului de extrudare, (b) extrudarea directă și (c) extrudarea indirectă pentru a produce tije ceramice.

Acest proces este analog stoarcerii unui tub de pastă de dinți pentru a obține o secțiune transversală uniformă a pastei de dinți prin lungimea sa. În extrudare, materialele ceramice sunt presate împotriva (1) a unei matrițe al cărei capăt este ținut deschis (care este secțiunea transversală necesară) și (2) se folosește un poanson pentru a o împinge prin deschiderea matriței. Această configurație este clasificată fie ca extrudare directă, fie extrudare indirectă:

1. Extrudarea directă. În această configurație, direcția de curgere a materialului și deplasarea sunt pe aceeași direcție, adică materialul este strâns între berbec și matriță cu o deschidere în partea matriței, astfel încât paleta de ieșire (tub sau bară) trece în aceeași direcție cu cea a berbecului care împinge (Fig. 6.5b). Un dezavantaj inerent al extrudării directe este că forțele de frecare mai mari suportate pe întreaga suprafață a plăcii trebuie depășite în momentul împingerii plăcii prin deschiderea matriței la capătul opus. Prin urmare, sunt necesare presiuni foarte mari la începutul procesului de extrudare. Deși necesarul de presiune scade pe măsură ce materialul este deformat, din nou, în timpul finalizării deformării când alimentarea cu material ceramic este aproape de sfârșit, materialul va trebui să traverseze radial pentru a alimenta cavitatea și a ieși. Acest lucru, din nou, necesită o cantitate de energie ridicată pentru a-l împinge prin deschidere.

2. Extrudarea inversă. În această configurație, direcția de curgere a materialului și deplasarea sunt opuse una față de alta, adică materialul este strâns între berbec și matriță cu o deschidere în partea berbecului, astfel încât paleta de ieșire (tub sau bară) trece în direcția opusă

celei de împingere a berbecului (Fig. 6.5c). Aici avantajul constă în faptul că materialul iese în timp ce berbecul este împins. Deci, numai forțele de frecare ale materialului care ies trebuie depășite. Acest lucru permite extrudarea secțiunilor transversale mai mari, sporind viteza de extrudare și cu o încălzire mai mică datorită frecării mai reduse. Prin urmare, și durata de viață a matriței este substanțial îmbunătățită. De asemenea, defectele periferice (apărute din neaprovizionarea cu material datorate umplerii radiale, ca și în extrudarea directă) nu mai limitează procedeul. Dezavantajul inerent al extrudării înapoi este limitarea lungimii materialului extrudat dictată de lungimea maximă a tijei de împingere. În plus, impuritățile de suprafață ale plăcii inițiale pot afecta suprafața materialului extrudat și îi pot strica estetica. În afară de producerea structurilor dense, extrudarea poate fi utilizată și pentru a proiecta materiale ceramice care necesită o porozitate continuă. Pentru a prepara un compozit poros SiC-Si₃N₄, materialul ceramic SiC este extrudat cu un agent formator de pori și un miez polimeric, care, prin urmare, se alungește și se subțiază o dată cu numărul trecerilor de extrudare (Fig. 6.6), în acest fel se produce un compozit ceramic continuu poros [7].



Figura 6.6. Micrografiile SEM ale secțiunii extrudate transversale (a) prima trecere, (b) a doua trecere și (c) a treia trecere și micrografia SEM a lungimii (d) primului pas, (e) a doua trecere și (f) corpuri extrase de SiC.
[7] trecute ulterior. Acest polimer de umplutură poate fi îndepărtat prin ardere sau oxidare, rezultând o ceramică continuu poroasă [7].

6.3. PRESAREA ISOSTATICĂ LA CALD A MATERIALELOR CERAMICE

Adesea, presarea uniaxială comprimă suprafața pe unde se aplică presiunea, iar forța trebuie apoi să traverseze de-a lungul axei de aplicare a sarcinii. Acest lucru aduce un dezavantaj prin faptul că suprafețele superioare și inferioare ale elementului ceramic din pulberi se comprimă mai mult în comparație cu miezul și părțile laterale ale probei. Prin urmare, termenul "HIP sau HIPing" evoluează din presiunea statică "similară" care rezultă dintr-un fluid (gaz/lichid) în jurul unui material ceramic pentru a aplica o aceeași presiune în jurul suprafeței probei (Fig. 6.7a).



Figura 6.7. Schema care arată (a) principiul de bază, (b) o unitate comercială pentru presarea izostatică la cald (HIP) și (c) secvențaprocesului HIP

O unitate tipică HIPing este prezentată în Figura 6.7b. Corpul ceramic este scufundat în cameră la temperaturi ridicate și un gaz inert de înaltă presiune comprimă ceramica pentru a sinteriza uniform ceramica. Prin urmare, o ceramică consolidată de înaltă densitate poate fi ușor obținută, prezentând o microstructură omogenă. Reducerea porozității, rezistența și duritatea crescute și microstructura uniformă sunt frecvente în HIP. HIPing folosește un vas care acționează ca o cameră și un o probă ceramică verde este poziționată în centru (Fig. 6.7c).

În consecință, camera este etanșată și presiunea gazului crește la valoarea necesară la temperatura de sinterizare selectată. Materialul nu este încapsulat într-un vas flexibil, iar densificarea poate apărea chiar și atunci când porozitatea este închisă în material. Un ciclu implică umplerea cutiei cu pulbere ceramică, coacerea în vid pentru a îndepărta umezeala și aplicarea consecventă a presiunii la temperatură ridicată pentru a obține o parte complet densă.

Presarea la cald a SiC întărit cu Al₂O₃ la 1850 °C timp de 1 oră la 200 MPa a dus la o creștere substanțială a rezistenței la fracturare (de la 3,1–4,3 MPa m^{1/2} la 4,3–5,8 MPa m^{1/2}). [8] Acest lucru este atribuit propagării fisurilor de-a lungul limitelor pulberilor care capătă o rezistență superioară de la densitate mai mare a zonei limită a pulberilor. O fractografie prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) a compozitului este prezentată în Figura 6.8a) [8].



(b)

Figura 6.8. (a) Imagine SEM și (b) micrografie TEM de Al₂O₃ dopat cu 2% wt% SiC. Fractografia prezintă o structură cu o granulație fină, iar micrografia TEM arată formarea eutecticului la o temperatură scăzută la joncțiunea triplă a grăunților. [8]

În plus, datorită temperaturii ridicate de sinterizare, formarea lichidului eutectic a fost inevitabilă și se observă că se aglomerează la joncțiunea a trei grăunți, așa cum se arată în imagistica prin microscopie electronică de transmisie (TEM) (Fig. 6.8b) [8].

6.4. LAMINAREA LA CALD A MATERIALELOR CERAMICE

Laminarea la cald este procesul de trecere a unei plăci printr-un set de role (la temperaturi ridicate) pentru a atinge textura și secțiunea transversală redusă și o formă necesară (Fig. 6.9).



Figura 6.9. Schema procesului de laminare la cald.

Doi sau mai mulți cilindri de rotație orizontali se rotesc în direcții opuse și permit lingoului să treacă printr-o secțiune transversală care este redusă de la secțiunea transversală originală a lingoului. Prin urmare, paleta ceramică este supusă unor forțe de compresie perpendiculare pe direcția de rulare. În consecință, materialul este împins înainte datorită eforturilor de compresie, iar forțele de frecare induc forfecarea și ajută la rafinarea grăunților. Laminarea la cald se efectuează la o temperatură peste temperatura de recristalizare a materialului. Doi cilindri de rulare comprimă placa ceramică și conduc la o prelucrare mecanică a acesteia, în timp ce recristalizarea care are loc la temperaturi ridicate pentru reducerea dimensiunii grăunților în timpul prelucrării la cald a materialelor ceramice; ceea ce poate duce, de asemenea, la o structură echiaxală. Laminarea la cald permite deformarea și subțierea mai ușoară a ceramicilor datorită plasticității induse acestora la temperaturi ridicate.



Figura 6.10. Materiale compozite ceramice (a) aglomerarea de Al₂O₃ în matricea Al. (b) distribuția de Al₂O₃ în matricea de Al după laminare la cald

Laminarea la cald oferă o densitate sporită, în special datorită structurii rafinate a grăunților, se poate obține o rezistență mecanică ridicată, ductilitate ridicată, rezistență ridicată la compresiune și performanțe îmbunătățite ale materialului laminat. Laminarea la cald a Al₂O₃ durificate s-a realizat folosind o rolă de 10 cm la o viteză de 8 m/min cu o reducere de 10% a grosimii pe trecere până la o reducere totală de 70% la o temperatură de 530 °C [9]. Compozitul laminat a fost încălzit la 590 °C timp de 2-3 minute și între fiecare trecere. Aglomerarea de Al₂O₃ în matricea de Al este vizibilă (Fig. 6.10 a), și se distribuie datorită laminării la cald (Fig. 6.10b).

6.5. FORJAREA MATERIALELOR CERAMICE SINTERIZATE

Forjarea materialelor sinterizate implică presarea materialelor la temperaturi ridicate pentru a realiza deformarea, consolidarea și densificarea simultană a unor materiale ceramice. Temperaturile sunt mai mici decât cele utilizate în procesul HIP (cu ~200-300 °C), astfel dimensiunea inițială a grăuntelui poate fi ușor de menținut în timpul procesului de forjare a materialelor sinterizate. O schemă a forjării materialelor sinterizate este furnizată în Figura 6.11.



Figura 6.11. Schema procesului de forjare a materialelor sinterizate [13].

Presiunile ridicate induc tensiuni de forfecare ridicate în deformarea materialului, ceea ce permite reducerea rapidă a volumului porilor și creșterea contactelor de suprafață pentru a

spori difuzia atomică pentru realizarea unei densificării mai mari. În Tabelul 6.2 sunt prezentate cerințele tipice pentru temperatură și presiune în cazul prelucrării unor materiale ceramice diferite. La rândul său, presiunea ridicată restricționează creșterea grăunților.

Material	Temperatură (°C)	Presiune (MPa)	Timp/atmosferă	Referințe
Si ₃ N ₄	1850	30	30-120 min Atm. N2 Porozitate ~40%	[10]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)- sticlă	1250	50	60 min	[11]
3-YTZ	1300-1400	10, 16, 26	variabil	[12]

Tabelul 6.2. Presiunea și temperaturile necesare pentru forjarea la cald a unor materiale ceramice

Temperaturile mai scăzute utilizate în forjarea materialelor sinterizate limitează oxidarea suprafeței și, prin urmare, includerea oxidului, transformările compoziționale, solicitările reziduale, crăparea sau fisurarea și așa mai departe sunt foarte restrânse în timpul procesării materialelor ceramice. Curbura superioară a suprafeței porilor (sau a porilor mai mici) (= $2\gamma/r$, unde γ este energia suprafeței și r este raza porilor) necesită presiuni ridicate pentru anihilarea lor; prin urmare, acest proces servește ca o tehnică adecvată pentru realizarea materialelor ceramice foarte dense. Inducerea deliberată a porozității poate fi atinsă în ceramica forjată prin sinterizare.



Figura 6.12. Suprafața fracturată a materialului ceramic Si₃N₄ forjat prin sinterizare cu menținere timp de 30 de minute fiecare, cu un timp total de sinterizare de (a) 3 ore și respectiv (b) 8 ore. [10]

S-a demonstrat de Kondo și colab. [10] că porozitatea crește odată cu creșterea timpului de menținere pentru materialele ceramice (Fig. 6.12). Creșterea porozității cu timpul de înmuiere este atribuită dificultății densificării prin îngroșarea grăunților în timpul înmuierii (prin formarea de Si₃N₄ asemănător cu tija). [10]

6.6. SINTERIZAREA CU PLASMĂ CU SCÂNTEIE A MATERIALELOR CERAMICE

Sinterizarea cu plasmă cu scânteie (SPS) utilizează eliberarea de energie electrică prin arc în regiunile poroase dintre pulberi pentru a crea plasmă locală și pentru a permite un transport de masă îmbunătățit în regiunea de gâtuire cu scopul de a realiza o densificare completă. Echipamentul SPS cuprinde o matriță de grafit în care se păstrează pulberea și apoi curentul electric este trecut prin matrița de grafit (Fig. 6.13).

Curentul traversează (1) matrița de grafit până la pulberea în vrac (1-1), (2) interfața de pulbere de grafit și ceramică și (3) grafit-grafit (Fig. 6.13).



Figura 6.13. Schema sinterizării cu plasmă din scânteie

Încălzirea localizată a particulelor are loc din cauza descărcării electrice care conduce la încălzirea și curățarea suprafețelor. În plus, pulberile compactate utilizând presiunea exercitată de matriță (~ 15-100 MPa) ajută fluxul de masă în plus față de difuzia în regiunile gâtuirii datorită încălzirii prin efect Joule, rezultând o sinterizare rapidă (Fig. 6.14).



Figura 6.14. Schema efectului de încălzire Joule în sinterizarea pulberilor rezultată în timpul sinterizării cu plasmă prin scânteie.

Gradientul de temperatură din pulberi este mare și influențat de (1) curentul de intrare, cât și (2) de conductivitatea termică a pulberii. Folosind simularea cu elemente finite, s-a demonstrat analitic că există o diferență în temperatura experimentată de pulberile ceramice din centrul matriței și cele de la suprafața matriței, în funcție de conductivitatea termică și puterea totală a curentului de intrare [14]. Cu cât conductivitatea termică este mai mare, cu atât este mai mic gradientul de temperatură pe pulberea compactă, așa cum se arată în Figura 6.15. Cu toate acestea, nu se așteaptă un gradient de temperatură semnificativ, atunci când conductivitatea termică a elementului compact de pulbere este mai mare de 40 W/m·K.



Figura 6.15. Efectul conductivității termice în generarea gradientului de temperatură de la suprafață la miezul pulberilor ceramice din interiorul unei matrițe de grafit.

Câteva eșantioane forjate de materiale sinterizare necesită timpi de procesare destul de scurți, așa cum se arată în Tabelul 6.3.

Tabelul 6.3. Timpul de sinterizare, temperatura și presiunea necesare pentru câteva exemple de materiale ceramice

Materiale	Temperatură (°C)	Presiune (MPa)	Timp (min)	Densitate (%)	Referințe
AlN	1500-1600	30–40	15-30	~100	[15]
Al ₂ O ₃	1150	63	3	~100	[16]
TiO ₂	1150	63	3	~100	[15]
Si ₃ N ₄	1500	20	5	>98	[17]
TiB_2/ZrB_2	1200-1500	40	10-15	>95	[18]

Duan și colab. au lucrat cu pulberi nano consolidate de Al₂O₃ și TiO₂ folosind tehnica SPS la 63 MPa timp de 3 minute la 1150 °C [15]. O imagine tipică de înaltă densitate este prezentată în Figura 6.16 în care este prezentată densificarea realizată.



Figura 6.16. Densificarea ridicată a pulberilor nano de Al₂O₃ și TiO₂ este observată prin procesarea SPS. [15]

Utilizarea SPS pentru obținerea ceramicii nanostructurate va fi descrisă în capitolele ulterioare ale acestui curs, iar mai multe detalii despre diverse tehnici de sinterizare pot fi găsite în unele manuale, precum și în lucrările [19–23].

Prelucrarea termo-mecanică ajută la ușurarea sinterizării materialului sub o expunere termică redusă. În plus, metodele de sinterizare termo-mecanică oferă un parametru de control avansat pentru a adapta densificarea prin presiune, păstrând în același timp sau reducând mărimea grăunților ceramicii structurale. Astfel, rolul de a controla parametrii de procesare poate susține obținerea unor proprietăți mecanice superioare, deoarece piesele sinterizate cu densitate teoretică de \pm 100% pot fi realizate cu ușurință în condiții optimizate.

BIBLIOGRAFIE

[1] L. Rangaraj, C. Divakar and V. Jayaram, *Fabrication and mechanisms of densification of ZrB₂-based ultra high temperature ceramics by reactive hot pressing*, J. Eur. Ceram. Soc. 30(1) (2010), 129–138.

[2] W. Wang, Z. Fu, H. Wang and R. Yuan, *Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB*₂ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 1045–1049.

[3] K. Rajan and P. Sajgalik, Local chemistry changes in Si₃N₄ based ceramics during hotpressing and subsequent annealing, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999), 2027–2032.

[4] A. Weibel, R. Bouchet, R. Denoyel and P. Knauth, *Hot pressing of nanocrystalline TiO*₂ (*anatase*) *ceramics with controlled microstructure*, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007), 2641–2646.

[5] P. Boch, J. C. Glandus, J. Jarrige, J. P. Lecompte and J. Mexmain, *Sintering, oxidation and mechanical properties of hot pressed aluminium nitride*, Ceram. Intl. 8(1) (1982), 34–40.

[6] Q. C. Ma, G. J. Zhang, Y. M. Kan, Y. B. Xia and P. L. Wang, *Effect of additives introduced by ball milling on sintering behavior and mechanical properties of hot-pressed B₄C ceramics, Ceram. Int. 36 (2010), 167–171.*

[7] A. K. Gain, J. K. Han, H. D. Jang and B. T. Lee, *Fabrication of continuously porous SiC– Si₃N₄ composite using SiC powder by extrusion process*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006), 2467–2473.

[8] S. Jihong, G. Jingkun and J. Dongliang, *Hot isostatic pressing of alpha-silicon carbide ceramics*, Ceram. Intl. 19 (1993), 347–351.

[9] J.C. Lee and K.N. Subramanian, *The tensile properties of hot-rolled* $(A1_2O_3)p$ -Al composites, Mat. Sci. Eng. A 196 (1995), 71–78.

[10] N. Kondo, Y. Inagaki, Y. Suzuki and T. Ohji, *Fabrication of porous anisotropic silicon nitride by using partial sinter-forging technique*, Mat. Sci. Eng. A 335 (2002), 26–31.

[11] S. Balasubramanian, H. Keshavan and W. R. Cannon, *Sinter forging of rapidly quenched eutectic Al*₂*O*₃–*ZrO*₂(*Y*₂*O*₃)-*glass powders*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005), 1359–1364.

12 D. M. Owen and A. H. Chokshi. Final stage free sintering and sinter forging behavior of a yttriastabilized tetragonal zirconia. Acta Mater. 46(2) (1998), 719–729.

[13] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal and S. Seal, *Challenges and advances in nanocomposite processing techniques*, Mat. Sci. Eng. R 54 (2006), 121–285.

[14] D. Tiwari, B. Basu and K. Biswas, *Simulation of Thermal and electric field evolution during spark plasma sintering*, Ceram. Int. 35 (2009), 699.

[15] X. Du, M. Qin, A. Rauf, Z. Yuan, B. Yang and X. *QuStructure* and properties of AlN ceramics prepared with spark plasma sintering of ultra-fine powders, Mat. Sci. Eng. A 496 (2008), 269–272.

[16] R. G. Duan, G. D. Zhan, J. D. Kuntz, B. H. Kear and A. K. Mukherjee, *Spark plasma sintering (SPS) consolidated ceramic composites from plasma-sprayed metastable Al*₂*TiO*₅ *powder and nano-Al*₂*O*₃, *TiO*₂, *and MgO powders*, Mat. Sci. Eng. A 373 (2004), 180–186.

[17] L. Bai, M. Xiaodong, S. Weiping and G. Changchun, *Comparative study of* β -*Si*₃*N*₄, *powder prepared by SHS sintered by spark plasma sintering and hot pressing*, J. Uni. Sci. Tech. Beijing 14(3) (2007), 271–275.

[18] T. Venkateswaran, B. Basu, G. B. Raju and D.-Y. Kim, *Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006), 2431–2440.

[19] L. S.-J. Kang. Sintering. Elsevier, Burlington, VT, 2005.

[20] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 1976.

[21] Y. M. Chiang, D. P. Birnie and W. D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1997.

[22] M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

[23] A. Mukhopadhyay and B. Basu, *Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review*, Int. Mater. Rev. 52(5) (2007), 257–288.

SECȚIUNEA A TREIA ACOPERIRI PE SUPRAFAȚĂ

CAPITOLUL 7. MEDIUL ȘI INGINERIA MATERIALELOR CERAMICE

Acest capitol are două scopuri: în primul rând, să prezinte diverse proprietăți necesare pentru a asigura o aplicare mai lungă și fiabilă a ceramicilor structurale în diverse medii; în al doilea rând, pentru a oferi un scurt rezumat al unora dintre cele mai importante materiale ceramice oxidice sau/și nonoxidice, cu un accent deosebit pe combinația de proprietăți realizabile cu acestea.

Pentru majoritatea aplicațiilor practice, compozitele omogene nu se pot diferenția macroscopic cu ochiul liber. Cu toate acestea, compozitele au în principal două componente: o matrice (ceramică, metal sau polimer) și armătura (fibre, particule, plăci, fire etc.). Fiecare categorie poate fi clasificată în general sub forma de:

- compozite cu matrice polimerică (PMC),
- compozite cu matrice metalică (MMC) și
- compozite cu matrice ceramică (CMC).

Fiecare clasă de compozite este recunoscută prin principalul material constitutiv prezent în componenta fabricată [1,2]. Materialele PMC pot fi adaptate la aplicații specifice utilizând proprietățile lor de neegalat de a fi mai ușoare, mai puternice și mai rigide decât polimerii neranforțați sau metalele convenționale. Datorită temperaturilor de fabricație mai scăzute, PMC-urile sunt mai ușor de fabricat în comparație cu MMC-urile și CMC-urile. Polimerii de cristal lichid (LCP), fibrele de carbon, fibrele de kevlar, fibrele de aramidă și fibrele de polietilenă cu greutate moleculară foarte mare (UHMWPE) sunt utilizate pe scară largă în aplicații militare și aerospațiale ca fibre de întărire în matricea polimerică. MMC-urile sunt folosite pentru rezistența la temperaturi ridicate în piese precum manșoanele cilindrului, burghiele din carburi, armura rezervorului, rotoarele, trenul de aterizare cu jet și etrierele de frână pe disc [2]. MMC-urile sunt superioare PMC-urilor în ceea ce privește rezistența la foc, rezistența la absorbția umezelii, funcționarea pe o gamă largă de temperaturi, rezistență la radiații, absența degajării și conductivitate electrică și termică superioară. Cu toate acestea, MMC-urile tind să fie mai scumpe, mai grele și necesită metode speciale de fabricare. CMCurile afișează o rezistență sporită la uzură, duritate, rezistență la coroziune și rezistență la temperatură. Aplicațiile CMC-urilor care sunt pe piață de câțiva ani includ sculele de tăiat și piesele de uzură, celulele de propulsare a motorului navetei spațiale, clapete ale duzelor de evacuare, etanșări, propulsoare și componente ale supapelor de gaz fierbinte, arzătoare pentru motoare cu turbină și unități de propulsie cu ioni de xenon .[2] Cu toate acestea, însăși natura ceramicii - fragilitatea lor - oprește utilizarea potențială exhaustivă a CMC-urilor.

Clasa de "nanocompozite" cuprinde acele compozite - adică acele materiale care sunt combinații utile de două sau mai multe materiale distincte fizic și/sau chimic - în care dimensiunea uneia dintre faze este mai mică de o sută de nanometri [3]. Materialele constitutive își mențin identitatea chiar și după ce compozitul este complet format. Avantajul utilizării nanocompozitelor constă în realizarea unor elemente cu cele mai bune calități ale materialului constituit (Fig. 7.1) și adesea unele care sunt chiar superioare celor ale materialelor constituente.



Figura 7.1. Avantajele compozitelor nanostructurate

Unele îmbunătățiri obținute în utilizarea materialelor nanocompozite includ, dar nu se limitează la, rezistență mecanică, rezistența la rupere, rezistența la coroziune, conductivitatea termică, reducerea greutății, rigiditatea și rezistența la uzură.

7.1. INFLUENȚA MEDIULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR CERAMICILOR INGINEREȘTI

Materialele ceramice sunt materiale preferate pentru aplicații ce implică condiții severe, cum ar fi cele pentru protecția împotriva unui mediu puternic coroziv sau pentru a oferi o rezistență deosebită la temperaturi ridicate sau rezistență la uzură la temperaturi ridicate sau o izolație electrică în aplicațiile cu circuite. Prin urmare, spectrul global al ceramicii și proprietățile acestora recomandă utilizarea materialelor ceramice în mediile inginerești cu solicitări extreme. Anumite medii și proprietăți importante sunt luate în considerare în acest capitol, împreună cu explicațiile detaliate:

1. Rezistență la temperaturi ridicate (industria aerospațială, căptușeli, materiale refractare etc.)

2. Greutate redusă (industria aerospațială, auto, economie de material / combustibil etc.)

3. Rezistența la uzură (industria aerospațială, roți dințate, suprafețe articulare etc.)

4. Rezistența la coroziune (industria biologică, chimică etc.)

5. Rezistență la uzură la temperaturi ridicate (industria aerospațială, palete ale turbinei, elemente pentru motoare, bariere termice etc.)

6. Izolație electrică (căptușeli, încălzitoare, dielectrice etc.)

7. Rezistență la oxidare la temperaturi ridicate (aerospațială, auto, încălzitoare, acoperiri etc.)

8. Rezistență la eroziune la temperaturi ridicate (inserții de duze pentru rachete, lame pentru turbine etc.)

Problema fundamentală a ceramicii rezidă din natura lor fragilă. Materialele ceramice se sparg adesea ca sticla la impact și nu prezintă nicio deformare plastică. Acest lucru poate conduce la deteriorări catastrofale ale materialelor fără niciun avertisment prealabil. Prin urmare, acest lucru limitează utilizarea materialelor ceramice în componentele tehnice care au aplicații în susținerea impacturilor. În ciuda rezistenței la fluaj la temperaturi ridicate, superioară celei a metalelor, condițiile critice ale componentelor aerospațiale, cum ar fi motoarele cu reacție, limitează utilizarea ceramicii. Deoarece eficiența se îmbunătățește odată cu creșterea temperaturii de funcționare a componentelor, este necesară o căptușeală ceramică izolatoare pentru îmbunătățirea eficienței combustiei. În plus, prezența solicitărilor, a crestăturilor, a impurităților din materiale, a unui mediu coroziv sau oxidativ, procesarea
materialului, microstructura existentă, tensiunile reziduale și așa mai departe pot conferi o natură complicată modului final de fracturare sau modului de acumulare a defectelor.

Fracturarea materialelor ceramice are loc din cauza inițierii fisurilor la locul defectelor, cum ar fi porii, impuritățile, crestăturile și fisurile; încărcarea rapidă extinde zona de influență a acestor defecte și provoacă defectarea componentei. O fisură instabilă se declanșează atunci când dimensiunea defectului devine mai mare decât dimensiunea critică; sub încărcare (ciclică sau constantă), acest lucru poate cauza fracturi în timpul funcționării materialului. Anumite proprietăți la temperatură ridicată, cum ar fi refractatea ridicată, inerție chimică, rezistență la uzură, rezistență la eroziune la temperaturi ridicate, rezistență bună la oxidare, coeficient scăzut de expansiune termică, conductivitate termică ridicată sau scăzută și proprietăți bune de fluaj sunt inerent necesare pentru materialele ceramice cu aplicații la temperaturi foarte înalte proiectate pentru vehicule spațiale de reintrare în atmosferă [5]. Cu toate acestea, datorită fragilității ceramicii, devine imperativ să le îmbunătățim rezistența la rupere și rezistența la încovoiere pentru a se încadra în realizarea aplicațiilor lor nelimitate [5-11]. Procesarea, microstructura și mediul înconjurător al unei componente inginerești dețin cheia pentru a decide ce pagube va avea o componentă ceramică în timpul funcționării sale. Aici, considerăm doar efectul mediului.

7.1.1. Rezistența la oxidare

Oxidul este, în general, cea mai stabilă fază a oricărui element. Prin urmare, membrii spectrului ceramic de boruri, carburi, nitruri, silicide și așa mai departe tind să se oxideze atunci când sunt expuși la o atmosferă oxidantă. Aici, ceramica cu oxid este cea mai stabilă. În general, ceramica este mai stabilă decât metalele în ceea ce privește oxidarea lor. Rezistența la oxidare este necesară atunci când o suprafață este expusă în atmosferă la temperaturi ridicate.

Câteva exemple de materiale rezistente la oxidare includ următoarele:

- Oxid de aluminiu,
- Oxid de crom,
- Oxid de zirconiu.

7.1.2. Rezistența la coroziune

În general, se știe că ceramica are o bună rezistență la coroziune atunci când este expusă substanțelor chimice. Tacâmurile de uz casnic, ceramica, vazele seculare și așa mai departe sunt fabricate din ceramică. Rezistența la coroziune apare datorită stabilității lor

chimice și legăturii covalente tipice ceramicii. Adesea HF, una dintre cele mai puternice substanțe chimice, este necesară pentru gravarea microstructurii ceramicii tehnice.

7.1.3. Rezistența la fluaj

Datorită punctelor lor de topire ridicate, ceramica are adesea o rezistență ridicată la fluaj. Materialele ceramice își păstrează rezistența la fluaj până la valori mai mari de 0,6 T_m, iar izolația termică protejează materialul de bază și oferă rezistență și la temperaturi mai ridicate. Deoarece punctele de topire (T_m) ale materialelor ceramice se apropie de 2300 K (comparativ cu cele ale metalelor la aproximativ 1300 K), se poate preconiza o rezistență crescută pentru materialele ceramice în comparație cu a metalelor. În plus, materiale ceramice au un modul de elasticitate mai mare în comparație cu metalele și, prin urmare, rămân rigide și introduc o dimensiune suplimentară de reținere a rezistenței chiar și la temperaturi mai ridicate (> 1300 °C).

7.1.4. Suprafețe cu rezistență foarte mare

În locurile în care materialul însuși trebuie să suporte uzura pe suprafața sa cu o lubrifiere minimă pentru a îndepărta căldura și a reduce frecarea suprafețelor de lucru, aplicarea materialului ceramic este oportună în astfel de aplicații inginerești. În plus, ceramica pulverizată termic este benefică datorită porozității interlamelare, care poate conține lubrifianți. Exemplele includ următoarele materiale ceramice:

- Oxidul de aluminiu,
- Oxidul de crom,
- SiC și
- Aliajele WC/Co/Cr

7.1.5. Izolație termică și electrică

De obicei, materialele ceramice oxidice posedă o conductivitate termică și electrică slabă, iar utilizarea lor ca izolație electrică în liniile de transmisie de înaltă tensiune (~ 20 kV) nu este nouă. Structura pulverizată cu plasmă induce adesea porozitatea materialului, ceea ce se adaugă naturii izolatoare termice a unui strat. Aceste materiale sunt în mod special avantajoase ca straturi de barieră termică (Thermal Barier Coatings - TBC) aplicate pe paletele turbinelor, astfel încât lamele pot prelua sarcina, iar izolația termică este asigurată de TBC, astfel încât lamele pot experimenta o atmosferă cu temperatură mai scăzută și pot păstra rezistența la temperatura de lucru. Exemplele includ următoarele:

- Zirconiu stabilizat cu Yttria (YSZ),
- Oxid de aluminiu.

7.1.6. Materiale ceramice rezistente la abraziune

Materialele ceramice sunt considerate excelente și pentru rezistența la abraziune, în principal datorită durității ridicate. Odată ce duritatea unui material este mai mare decât suprafața sa de contact cu care se regăsește în timpul funcționării, poate oferi o rezistență sporită la uzură. Următoarele materiae ceramice au o rezistență excelentă la uzură:

- oxidul de aluminiu,
- oxidul de crom,
- carbura de crom,
- carbura de siliciu și
- borură de titan

7.1.7. Rezistența la uzură la frecare, oboseala suprafeței, rezistența la impact

Acoperirile necesită adesea o rezistență ridicată la: alunecarea repetată, rulare, impact sau vibrații în piese angrenate în mișcare în diverse dispozitive mecanice. O bună rezistență la uzură la frecare necesită o combinație de rezistență ridicată și prezența unor solicitări de compresiune, care restricționează inițierea fisurilor, împiedică propagarea fisurilor și tolerează deteriorarea fisurilor prin tocirea vârfului fisurii. De obicei, o armare dură (de obicei din metal) este necesară în ceramică pentru a obține și o rezistență ridicată la impact, cum ar fi:

- Acoperirile Cermet WC/Co,
- CoCr/Ni-Cr și
- Al_2O_3/Al .

7.1.8. Rezistența la eroziune și cavitație

Eroziunea este un proces foarte complicat, deoarece unghiul de lovire a materialului abraziv pe suprafața din material ceramic este extrem de importantant chiar critic. Pentru atacul cu unghi de contact superficial (paralel cu suprafața), este preferată o duritate mai mare a materialului ceramic, deoarece pierderea materialului este similară cu cea a abraziunii. Cu toate acestea, atunci când unghiul de atac este de $\sim 90^{\circ}$ (perpendicular pe suprafață), transferul de impact dăunează materialului și, prin urmare, rezistența materialului este mai importantă. În afară de aceasta, rezistența la cavitație și impactul cu un lichid pe o suprafață ceramică necesită o bună rezistență la oboseală a suprafeței, deoarece explozia bulelor conduce la o stare ciclică de compresie și tensiune. Exemplele includ următoarele:

- WC/Co
- Carbura de crom
- Oxidul de aluminiu, oxidul de crom.

Se remarcă faptul că mecanismele de pierdere a materialului sunt definite la nano-scară și micro-scară, care ulterior se acumulează ca efect la întreg materialul vrac. În plus, anumite mecanisme de pierdere prevalente la scări de lungime mică se combină cu mecanismele de contrast la scără mai mare și conduce la deteriorarea generală a materialului masiv, în vrac. Pe de o parte, scalele de lungime mică implică interacțiuni simple prin asperități sau câteva (sau suprafață) contacte; pe de altă parte, macro-deteriorarea implică contacte cu asperități multiple sau interacțiuni în bloc. În consecință, devine esențial să se reducă distanța dintre diferite scări de lungime atunci când se estimează daunele.

7.2. CLASIFICAREA ȘI INGINERIA MATERIALELOR CERAMICE

Materialele ceramice structurale pot fi clasificate, în linii mari, în ceramice neoxidice și oxidice. În consecință, proprietățile asociate diferitelor clase de materiale ceramice de inginerie decid, de asemenea, performanța lor în aplicații strict particularizate.

7.2.1. Materiale ceramice neoxidice

Materialele ceramice, în primii ani de dezvoltare, au implicat diverse tehnici de adăugare a diferitelor elemente, compuși și oxizi de elemente pământoase rare pentru a obține anumite proprietăți, cum ar fi o combinație de duritate și rezistență pentru aplicații în uneltele de tăiere, de exemplu, AlN în SiC, Ni sau Mo la TiB₂ și Co în WC. Cu toate acestea, în anii următori, utilizarea tehnicilor de presare și sinterizare (termică, fără presiune, fază lichidă) și dezvoltarea ceramicii dure în fază MAX (vezi capitolul 12) pentru manipularea microstructurii, de exemplu, în ZrB₂-MoSi₂, SiC și SiAlON-SiC, au creat o schimbare de paradigmă în realizarea ceramicii pentru aplicații structurale [10,12–20].

Borurile, carburile, nitrurile și silicurile constituie clase de materiale ceramice neoxidice. Materialele ceramice cu aplicații la temperaturi foarte (ultra) înalte (UHTC), cum ar fi HfC, TaC, ZrB₂, BN, HfN, TiN/TiB₂, și compozitele acestora au fost utilizate pentru aplicații dezvoltate în cadrul științei rachetelor și aplicații inginerești care necesită o integritate structurală ridicată la temperaturi mai mari de 1800 °C [21]. Tăierea materialelor ceramice neoxidice poate fi realizată prin rafinarea grăunților, adăugarea de armături secundare, densificarea ridicată și agenți de reparare a fisurilor (cum ar fi utilizarea unei faze sticloase sau amorfă, transformarea fazei sau prezența microporozității) [16,19]. Un rezumat al mecanismelor de durificare în cadrul materialelor non-oxidice ceramice structurale este prezentată în Tabelul 7.1. Se poate observa că cea mai mare parte a activității de cercetare și dezvoltare comercială a ceramicilor neoxidice a fost limitată la SiC și Si₃N₄ [13,17,19,20].

	Tabelul	7.1.	Creșterea	rezistenței	la	fracturare	a	materialelor	ceramice	structurale
neoxidio	e									

Compoziția Mecanismul de materialului ceramic durificare		Rigiditatea la fracturare	Alte caracteristici/ comentarii	Referințe bibliografice
SiAlON–SiC	Sinterizare în fază lichidă	~6.0 MPa m ^{1/2}	Grăunți echiaxiali și o structură densă	[13]
SiC+AIN+elemente pământoase rare	Cationii mici de pământuri rare conduc la obținerea unor limite curate	~6.5MPa m ^{1/2}	Compoziția și microstructura aditivilor de sinterizare afectează rezistența	[17]
WC-(0.5wt%) Co-(0.25wt%) VC	Creșterea anormală a grăunților Ranforsare	7.34 MPa m ^{1/2}	Durificarea prin reducerea fisurilor și a grăunților	[18]
Si ₃ N ₄ /SiC (5wt% Y ₂ O ₃ până la 13wt% SiC)	Nanoincluziuni inter și intra- elementelor matricii de SiC	5.8MPa m ^{1/2} (la 8wt% SiC)	Duritatea crește odată cu creșterea conținutului de SiC	[20]
ZrB2–MoSi2	Microstructură uniformă și fină	~2.6MPa m ^{1/2}	Rezistența la încovoiere ~655 și 500 MPa la 1200 și, respectiv, 1500 °C.	[15]
C/SiC	Prezența microfisurilor, extragerea fibrelor de carbon, omogenitatea și nedescompunerea matricei	-	Rezistență la încovoiere ~124–287 MPa	[22, 23]

Compozitele din Si₃N₄ cu incluziuni inter și intra de SiC în matricea ceramică pentru tăierea lemnului au oferit îmbunătățirea proprietăților mecanice (rezistența la rupere a crescut de la 5,1 la 5,8 MPa m^{1/2} și micro-duritatea a crescut de la 16 la 19 GPa) [20]. În plus, tehnicile

de presare și sinterizare (fază lichidă termică, fără presiune) utilizate pentru manipularea microstructurii în ceramica ZrB₂ – MoSi₂, SiC și SiAlON – SiC s-au dovedit a fi semnificative în realizarea compozitelor ceramice durificate [13,15,17]. Rolul utilizării creșterii anormale a grăunților în materialul WC și dezvoltarea ceramicii dure în faza ternară a carburii au fost următoarele realizări mari în domeniul ceramicii neoxidice [10,12–20]. Materialele compozite C/SiC fabricate prin depunere chimică de vapori sau infiltrare și tehnici sol-gel au apărut pentru aplicații precum frânarea aeronavelor, scuturi de reintrare în atmosferă și duze pentru rachete [22,23]. În Figura 7.2 este arătată modificarea durității materialelor ceramice în timpul sinterizării prin adăugarea de oxizi ai elementelor pământoase rare la o matrice de SiC [17].



Figura 7.2. Rezistența la rupere a materialelor ceramice SiC sinterizate cu Re₂O₃ și AlN. [17]

Limitele curente interfazice fără o fază intergranulară amorfă, așa cum se observă în Figura 7.3, rezultă din adăugarea de cationi mai mici de pământuri rare. [17] Compoziția și microstructura aditivilor de sinterizare contribuie mult la durificarea și creșterea rezistenței materialelor ceramice de SiC.



Figura 7.3. Micrografii TEM de înaltă rezoluție care dezvăluie interfețe curate fără faza intergranulară amorfă în SiC – AlN – Sc₂O₃: (a) limita SiC – SiC și (b) joncțiunea la limita fazei SiC [17]

Figura 7.4a prezintă o duritate crescândă a nanocompozitului Si₃N₄/SiC cu creșterea conținutului de SiC [20].



Figura 7.4. Comparație între (a) nano-duritate și macro-duritate și (b) rezistența la rupere a nanocompozitelor Si₃N₄ SiC. [20]

În afară de creșterea conținutului de SiC, rafinarea microstructurii împiedică mișcarea dislocațiilor în matricea Si₃N₄, sporind duritatea. Sinterizarea în fază lichidă a dus la percolarea nanoincluziunilor de SiC în regiunile intergranulare, sporind rezistența la rupere (Fig. 7.4b).

Figura 7.5 prezintă indentarea Vickers generând fisuri radiale în cermetul WC-Co. Fisurile Vickers sunt generate datorită ameliorării tensiunilor reziduale la descărcarea solicitării; relația de echilibrare a intensității tensiunii înainte de vârful fisurii cu terminarea fisurii poate ajuta indirect la evaluarea rezistenței la rupere a materialului.



Figura 7.5. Indentare Vickers pe ceramică WC reprezentând originea fisurilor radiale .[18]

Când se cunoaște modulul Young pentru materialul ceramic (luat ca 390 GPa pentru Al₂O₃ masiv), rezistența la rupere a indentării (K) poate fi calculată prin formula semi-empirică dată de Anstis, ecuația 7 [124]:

$$K = \chi \left(\frac{E}{H_{\nu}}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{c}\right)^{3/2} \tag{7.1}$$

unde $\chi = 0,016$ este o constantă independentă de material, E este modulul lui Young, HV este duritatea Vickers, P este sarcina aplicată și c este lungimea fisurii. Pentru materialele ceramice oxidice și mecanismele de durificare ale acestora sunt revizuite în următoarea subsecțiune.

7.2.2. Materialele ceramice oxidice

Materialele ceramice oxidice sunt cele mai utile și mai obișnuite materiale datorită ușurinței de fabricație și a stabilității lor la temperaturi ridicate în comparație cu cele ale nitrurilor, carburilor, sulfurilor și borurilor [21, 25]. Materialele ceramice oxidice, cum ar fi Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂, și Y₂O₃, oferă aplicații tehnologice avansate datorită durității ridicate, rezistenței la coroziune și refractarității ridicate, în afară de rezistența ridicată la uzură, frecare, cavitație și eroziune și modulul lor dinamic ridicat [6, 26-29]. Deși materialele ceramice non-oxidice afișează proprietăți unice și sunt considerate potențiali candidați pentru mediile extreme, adesea necesită un strat de oxid de protecție pentru a crea o barieră de difuzie în cazul protecției la oxidare. În mod adecvat, materialele ceramice oxidice apar ca materiale structurale rezistente la oxidare [21,31,32]. Aplicațiile la temperaturi ridicate introduc transformări mari de fază volumetrică care duc la o instabilitate structurală. De asemenea, fragilitatea inerentă a

oxizilor ceramici îi face mai sensibili la șocurile termice. Astfel, durificarea materialelor ceramice oxidice devine o condiție prealabilă în aplicațiile lor structurale.

În mod convențional, îmbunătățirea rezistenței la rupere a materialelor ceramice oxidice a fost realizată prin transformarea fazelor sau prin introducerea microstructurii controlate [33-36]. Incorporarea fazelor secundare pentru restricționarea propagării fisurilor și structura nanocristalină pentru sporirea alunecării grăunților au prezentat, de asemenea, rezultate promițătoare pentru îmbunătățirea rezistenței la rupere a materialelor ceramice sau a nanocompozitelor ceramice [37–40]. În Tabelul 7.2 se raportează diferite mecanisme de creștere a rezistenței la rupere a materialelor ceramice de creștere a rezistenței la rupere a materialelor ceramice sau a

Tabelul 7.2. Rezistența la rupere și mecanismele de durificare pentru materialele ceramice oxidice

Compoziția materialului ceramic	Mecanismul de durificare	Rigiditatea la fracturare	Alte caracteristici/ comentarii	Referințe bibliografice
YSZ (yttria stabilizată în zirconia tetragonală)	Creșterea rezistenței prn transformarea în stare solidă (ZrO ₂ de la sistemul tetragonal la monoclinic)	4.5 MPa m ^{1/2}	Creșerea suplimentară a rezistenței prin faza ZrTiO4	33
Nano-TiO2	Blocarea fisurilor prin zone nanostructurate	~27MPa m ^{1/2}	Propagarea și distribuția fisurilor izotrope a nanoparticulelor aglomerate	37
SiO2	Restricționarea cristobalitelor de particulele de AlN	Până la 2.96 MPa m ^{1/2} at 1400°C	Devierea și divergența micro-fisurilor	41
Restricționarea creșter MgAl2O4 grăunților prin nano- Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃		7.79MPa m ^{1/2}	Fluaj difuziv la temperatură scăzută, deformare activată termic	38
ZrO2 ZrO2 prin transformare		10.1 MPa m ^{1/2}	Adăugare de susținere secundară prin WC pentru devierea fisurilor	34

Materialul compozit Y-ZrO₂ – TiO₂ șlefuit, lustruit și gravat termic fără adaos de TiO₂ (Fig. 7.6a) și cu adaos de 10% vol. (Fig. 7.6b) la 1400 °C timp de 4 ore a crescut numărul de defecte și de pori din compozitul ceramic [33].



Figura 7.6. Micrografii SEM ale suprafețelor gravate termic ale compozitelor Y–ZrO₂-ZrTiO₄ sinterizate la 1400 °C cu (a) 0 vol% și (b) 10 vol% TiO₂ [33].

Creșterea omogenității și porozității rezultă din tendința de aglomerare a particulelor de TiO₂. Deși conținutul crescut de TiO₂ a dus la deteriorarea proprietăților mecanice, s-a observat o creștere a durității și a rezistenței la rupere pentru temperaturi mai mari de sinterizare [33].

Figura 7.7 prezintă duritatea și rezistența la propagarea fisurilor în cazul acoperirilor TiO₂ pulverizate cu oxi-combustibil de mare viteză (HVOF) și cu jet pulverizat cu plasmă (APS).



Figura 7.7. Duritatea Vickers și rezistența la propagarea fisurilor a acoperirilor realizate din materii prime nanostructurate și convenționale din TiO₂ pulverizate prin HVOF și APS. HV, duritate Vickers; CPR, rezistență la propagarea fisurilor [37].

Deși duritatea tuturor celor trei acoperiri procesate (și anume plasmă în aer și HVOF pentru pulverizarea bulberilor de TiO₂ și HVOF cu pulverizare de pulberi nano-TiO₂) este similar, straturile obținute din pulberi nano-TiO₂ au demonstrat o rezistență la rupere extrem de ridicată în comparație cu procesarea convențională (Fig. 7.7; vezi și Tabelul 7.2) a fisurilor din zonele nanostructurate, așa cum se observă în Figura 7.8 [37].



Figura 7.8. Amprenta de indentare Vickers (1 kgF) în secțiunea transversală a (a) acoperirii nano-structurate cu TiO₂ pulverizate prin HVOF și (b) vârful fisurii de indentare fiind oprit de o zonă de particule nanostructurate [37].

Zonele de procesare cu dimensiuni nano împiedică fisurarea materialelor și restricționează extinderea fisurii prin absorbția energiei de propagare a fisurilor și oprirea fisurii, rezultând o rezistență sporită la fracturare.

Ingineria materialelor ceramice necesită o cunoaștere aprofundată a mediului în care va fi utilizată componenta ceramică. Prin urmare, devine esențial să participăm și să înțelegem punctele forte ale ceramicii, adică densitate scăzută în comparație cu metalele, rezistență ridicată la oxidare și coroziune, rezistență la uzură și eroziune la temperaturi ridicate, rezistență ridicată la rupere și proprietăți bune de izolare termică. Cu toate acestea, limitarea majoră a aplicării ceramicii este fragilitatea lor. Prin urmare, înțelegerea diferitelor căi de disipare a energiei în timpul fracturării devine esențială pentru a face ceramica mai dură!

BIBLIOGRAFIE

[1] R.M. Jones, *Mechanics of Composite Materials*, Taylor & Francis Inc., Philadelphia, PA, 1999.

[2] D.B. Miracle and S.L. Donaldson, *ASM Handbook: Composites*, Vol. 21. ASM International, Materials Park, OH, 2001, 3.

[3] C. Suryanarayana and C.C. Koch, *Nanostructured materials, in Non-Equilibrium Processing of Materials*, C. Suryanarayana (Ed.). Pergamon, Oxford, UK, 1999, 313–372.

[4] M. M. Schwartz, *Composite Materials: Processing, Fabrication and Application*, Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, NJ, 1997, 572.

[5] K. Balani, A. Agarwal and T. McKechnie, *Near net shape fabrication via vacuum plasma spray forming*, Trans. Indian Inst. Met. 59(2) (2006), 237–244.

[6] G.R. Karagedov and N.Z. Lyakhov, *Preparation and sintering of nanosized alpha-Al*₂O₃ *powder*, Nanostruct. Mater. 11 (1999), 559–572.

[7] Y. Katsuda, P. Gerstel, J. Narayanan, J. Bill and F. Aldinger, *Reinforcement of precursorderived Si-C-N ceramics with carbon nanotubes*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2005), 3399–3405.

[8] K. Balani, G. Gonzalez, A. Agarwal, R. Hickman, J.S. O'Dell and S. Seal. Synthesis, *Microstructural characterization and mechanical property evaluation of vacuum plasma sprayed tantalum carbide*, J. Am. Ceram. Soc. 89(4) (2006), 1419–1425.

[9] K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, E. Crumpler and A. Agarwal, *Plasma-sprayed carbon-nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction* with human osteoblasts in vitro, Biomaterials 28(4) (2007), 618–624.

[10] M. Gu, C. Huang, B. Zou and B. Liu, *Effect of (Ni, Mo) and TiN on the microstructure and mechanical properties of TiB2 ceramic tool materials*, Mater. Sci. Eng. A 433 (2006), 39–44.

[11] E. Turunen, T. Varis, T.E. Gustafsson, J. Keskinen, T. Fältc and S.-P. Hannula, *Parameter optimization of HVOF sprayed nanostructured alumina and alumina-nickel composite coatings*, Surf. Coat. Technol. 200 (2006), 4987–4994.

[12] C. H. Chen and H. Awaji, *Temperature dependence of mechanical properties of aluminum titanate ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 27 (2007), 13–18.

[13] J.V.C. Souza, C. Santos, C.A. Kelly and O.M.M. Silva, *Development of* α -*SiAlON-SiC ceramic composites by liquid phase sintering*, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 25 (2007), 77–81.

[14] T. Zhang, Z. Zhang, J. Zhang, D. Jiang and Q. Lin, *Preparation of SiC ceramic by aqueous gel casting and pressureless sintering*, Mater. Sci. Eng. A 443 (2007), 257–261.

[15] D. Sciti, F. Monteverde, S. Guicciardi, G. Pezzotti and A. Bellosi, *Microstructure and mechanical properties of ZrB2-MoSi2 ceramic composite produced by different sintering techniques*, Mater. Sci. Eng. A 434 (2006), 303–309.

[16] F. Monteverde, Ultra-high temperature HfB2-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering, J. Alloys Comp. 428 (2007), 197–205.

[17] Y.W. Kim, Y.S. Chun, T. Nishimura, M. Mitomo and Y.H. Lee, *High temperature strength of silicon carbide ceramics sintered with rare-earth oxide and aluminum nitride*, Acta Mater. 55 (2007), 727–736.

[18] T. Li, Q. Li, J.Y. H. Fuh, P.C. Yu, L. Lu and C.C. Wu, *Effects of AGG on fracture toughness of tungsten carbide*, Mater. Sci. Eng. A 445–446 (2007), 587–592.

[19] F. Eblagon, B. Ehrle, T. Graule and J. Kuebler, *Development of silicon nitride/silicon carbide composites for wood-cutting tools*, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007), 419–428.

[20] M. Balog, J. KeČkéš, T. Schöberl, D. Galusek, F. Hofer, J. KŘestan, Z. LenČéš, J.-L. Huang and P. Šajgalík, *Nano/macro-hardness and fracture resistance of Si3N4/SiC composites with upto 13 wt.% of SiC nano-particles*, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007), 2145–2152.

[21] K. Upadhya, J.M. Yang and W.P. Hoffman, *Materials for ultrahigh temperature structural applications*, Am. Ceram. Soc. Bull. 76(12) (1997), 51–56.

[22] K. Krnel, Z. Stadler and T. Kosmac, *Preparation and properties of C/C-SiC nano*composites, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007), 1211–1216.

[23] Y. Xu, Y. Zhang, L. Cheng, L. Zhang, J. Lou and J. Zhang, *Preparation and friction behavior of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites*, Ceram. Int. 33 (2007), 439–445.

[24] G. R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements, J. Am. Ceram. Soc. 64(9) (1981), 533–538.

[25] M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, *Engineering Properties of Single Oxides*, Engineered Materials Handbook, Vol. 4: Ceramics and Glasses. ASM International, Materials Park, OH, 1991, 748–757.

[26] Y. Wang, S. Jiang, M. Wang, S. Wang, T.D. Xiao and P.R. Strutt, *Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings*, Wear 237 (2000), 176–185.

[27] H. Z. Wang, L. Gao, L. H. Gui and J.K. Guo, *Preparation and properties of intragranular Al*₂*O*₃*-SiC nanocomposites*, Nanostruct. Mater. 10(6) (1998), 947–953.

[28] W.Q. Li and L. Gao, Processing, *Microstructure and mechanical properties of 25%vol YAG-Al₂O₃ nanocomposites*, Nanostruct. Mater. 11 (1999), 1073–1080.

[29] Y.Yu, Y. Ma, C. Zhou and H. Xu, *Damping capacity and dynamic mechanical characteristics of the plasma-sprayed coatings*, Mater. Sci. Eng. A A408 (2005), 42–46.

[30] C.B. Bargeron, R.C. Benson, A.N. Jette and T.E. Phillips, *Oxidation of hafnium carbide in the temperature range 1400 to 2060 C*, J. Am. Ceram. Soc. 76(4) (1993), 1040–1046.

[31] J.B.B. Mattuck, *High temperature oxidation*, J. Electrochem. Soc. 114(10) (1967), 1030–1033.

[32] M.W. Barsoum and T. El-Raghy, *The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials*, Am. Sci. 89 (2001), 334–343.

[33] X. Miao, D. Sun, P.W. Hoo, J. Liu, Y. Hu and Y. Chen, *Effect of titania addition on yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics sintered at high temperatures*, Ceram. Int. 30 (2004), 1041–1047.

[34] G. Anné, S. Put, K. Vanmeensel, D. Jiang, J. Vleugels and O. Van der Biest. Hard, *Tough* and strong ZrO₂-WC composites from nanosized powders, J. Eur. Ceram. Soc. 25(1) (2005), 55–63.

[35] L. Xu, Z. Xie, L. Gao, X. Wang, F. Liana, T. Liu and W. Li, *Synthesis, evaluation and characterization of alumina ceramics with elongated grains*, Ceram. Int. 31 (2005), 953–958.

[36] K.A. Khor, Z.L. Dong and Y.W. Gu, *Plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings*, Mater. Lett. 38 (1999), 437–444.

[37] R.S. Lima and B.R. Marple, From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: A study on the enhancement of the mechanical properties, Surf. Coat. Technol. 200 (2006), 3248–3437.

[38] S. Bhaduri and S.B. Bhaduri, *Microstructural and mechanical properties of nanocrystalline spinel and related composites*, Ceram. Int. 28 (2002), 153–158.

[39] H.V. Swygenhoven and J.R. Weertman, *Deformation in nanocrystalline metals*, Mater. Today 9 (2006), 24–31.

[40] P. Bansal, N.P. Padture and A. Vasiliev, Improved interfacial mechanical properties of Al₂O₃ 13wt%TiO₂ plasma-sprayed coatings derived from nanocrystalline powders, Acta Mater. 51 (2003), 2959–2970.

[41] J. Wu, B. Li, and J. Guo, *The influence of addition of AlN particles on mechanical properties of SiO*₂ *matrix composites doped with AlN particles*, Mater. Lett. 41 (1999), 145–148.

CAPITOLUL 8.

PULVERIZAREA TERMICĂ A MATERIALELOR CERAMICE

Pulverizarea termică este definită ca sinteza unei acoperiri sau a unei structuri independente printr-un flux de mare viteză a unor pulberi de ceramică sub formă topită sau semi-topită. Contrar proceselor de deformare plastică la temperatura camerei, materialul curge din cauza vâscozității sale reduse la temperaturi ridicate și nu din cauza solicitării mecanice aplicate. Materialul este transportat forțat, cu o viteză mare, către un substrat la temperaturi foarte ridicate unde pulberile ceramice vor lua forma dorită. Adesea, pulberi fine sau fire sunt utilizate ca material de bază pentru prelucrare; acestea se separate în picături foarte fine în timpul pulverizării și sunt depuse ca strat de acoperire. Ulterior, acoperirea poate fi separată de substrat și poate servi ca o structură independentă. Există mai multe tehnici care pot fi adoptate pentru separarea substratului de acoperire și acestea sunt discutate separat.

Pulverizarea termică a fost utilizată pe scară largă în principal pentru recuperarea și repararea suprafețelor uzate, deoarece pulverizarea termică poate furniza depuneri groase întrun timp foarte scurt. Grosimile de ordinul câtorva milimetri pot fi ușor reparate prin pulverizare termică. Prin urmare, pulverizarea termică a ceramicii este foarte utilizată pentru protecția împotriva uzurii, izolarea termică, protecția împotriva coroziunii și oxidării, repararea sau recuperarea suprafețelor, izolarea electrică și, mai recent, pentru acoperirile biomedicale. O diagramă detaliată a aplicațiilor acoperirilor prin pulverizare termică este prezentată în Tabelul 8.1.

Proprietati	Exemple	Detalii	
Rezistență la uzură/abraziune	Al ₂ O ₃ ,WC–Co, Cr ₂ C ₃ –Ni– Cr, TiO ₂ , Al ₂ O ₃ –TiO ₂ ,TiC, Mo, ZrO ₂ , SiC,	Rezistență la abraziune, eroziune, frecare, uzură, alunecare	
Acoperiri cu rol de barieră termică	MCrAlY (M=Fe, Co, Ni), ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , YSZ	Oxidare, izolare termică	
Izolație electrică	Al2O3,Al2O3+TiO2	Proprietăți izolatoare	
Electronice	TaN, In ₂ O ₃ , WN ₂ , TiN, WSi ₂ , YSZ, Co-fired ceramics (HTCC, LTCC)	Ceramică conductivă	
Biocompatibilitate	TiO ₂ , acoperiri cu hydroxiapatită (HA), porțelan	Înclinația de creștere a țesuturilor	

Tabelul 8.1. Pulverizarea termică a diferitelor materiale ceramice

		Bijuterii, gresie,	
Estetică	TiN, Al ₂ O ₃	acoperiri,	
		pietre pretioase	
Rezistență la oxidare /	Ti ₃ SiC ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ ,	Rezistenta la oxidare/	
coroziune	SiO ₂ , MgO, Cr ₂ O ₃	coroziune	
Pazistantă la tamparaturi		Rezistență la înmuiere și	
Rezistența la temperaturi	W, W–Re, HfC, Al2O3, TaC	uzură la temperaturi	
uitra ridicate		ultra-înalte	

8.1. MECANISMELE PULVERIZĂRII TERMICE

Pulverizarea termică implică doi parametri: energia termică a penei și energia cinetică a particulelor accelerate. Căldura pentru înmuierea materialului este adăugată la impulsul materialului prin intermediul gazului forțat purtător care transportă particulele semimolte sau topite. Impacturile succesive ale particulelor semimolte sau topite creează depozite strat cu strat care formează acoperirea pe substrat. Acest fenomen de depunere poate fi descris în trei etape:

Etapa 1: Un pistol de acoperire încălzește materialul sursă (cum ar fi pulbere sau sârmă) și face ca materialul să fie plastic (stare topită sau semi-topită). Acum materialul devine ușor deformabil din punct de vedere plastic.

Etapa 2: Acum aceste picături topite sau semimolte sunt accelerate la viteze mari spre substrat. Acest lucru oferă impuls fluxului de particule.

Etapa 3: Particulele topite sau semimolte au impact asupra substratului pentru a forma acoperirea. Depunerea are loc datorită impactului succesiv al particulelor. Depunerea poate fi integrată mecanic sau lipită metalurgic.

Trebuie remarcat faptul că materialul de acoperire nu trebuie să se descompună sau să fie sublimat în timpul prelucrării și trebuie să rămână în stare plastică. Impactul cinetic (viteza gazului purtător și masa particulelor) și vâscozitatea rezultată (datorită temperaturii și naturii inerente a materialului) și caracteristicile termice (datorită dimensiunii și naturii inerente a particulelor și conductivității termice a substratului) decid depunerea stratului de acoperire și evoluția microstructurii. Conectarea consecventă între straturi este adesea mecanică, dar poate fi metalurgică dacă materialul este supraîncălzit și/sau dacă sunt prevăzute tratamente termice secundare postdepunere. Pulverizarea termică are ca rezultat obținerea unor acoperiri mai mari de 50µm în grosime.

Pulverizarea termică este un proces foarte complex, cu o complexitate care rezultă din următorii parametri:

- (i) compoziția chimică inițială, dimensiunea și morfologia materialului,
- (ii) profilurile termice și cinetice ale particulelor din plasmele termice și
- (iii) interacțiunea dintre materialul topit/particulele semi-topite și substratul.

În plus, selectarea geometriei duzei, selectarea gazelor portante, puritatea acestora și puterea afectează, de asemenea, calitatea depunerii ceramice. O complexitate foarte mare este asociată cu pulverizarea termică (vezi Fig. 8.1), care rezultă din cele trei etape ale pulverizării termice:



Figura 8.1. Complexitatea asociată cu pulverizarea termică a materialelor ceramice.

Complexitatea procesului de depunere asociată cu prima etapă de depunere. Anumiți parametri care afectează complexitatea procesului provin din selectarea materialului în sine: compoziția materialului, dimensiunea și forma pulberilor sau a firelor, viteza de alimentare, densitatea și tipul de gaz purtător dar și debitul acestora, presiunea și viteza acestora afectează modul în care materialul este alimentat și modul în care interacționează cu zona termică în următoarea etapă.

Complexitatea procesului asociată cu a doua etapă. Majoritatea parametrilor care afectează complexitatea în această etapă sunt legați de temperatura și viteza fluxului de particule topite sau semi-topite. În plus, distanța de pulverizare decide timpul de staționare al particulelor din plasmă. Entalpia gazului purtător decide temperatura generată, în timp ce conductivitatea termică a particulelor decide gradul de supraîncălzire al acestora. În plus,

turbulențele la curgerea gazului purtător dictează încălzirea particulelor de material. Mediul fluxului termic restricționează sau ajută la oxidarea materialului la temperaturi ridicate.

Complexitatea procesului asociată cu a treia etapă. Aici, substratul pe care urmează să se facă depunerea este vital. Pregătirea suprafeței (în termeni de rugozitate) și puritatea materiei prime, conductivitatea termică, temperatura de pre-încălzire și distanța de separare a suprafeței decid tipul și calitatea acoperirilor care vor fi depuse. În plus, pentru a îndepărta substratul de pe acoperire, trebuie adoptate mai multe tehnici (cum ar fi levigarea chimică a substratului, separarea termică a substratului sau pur și simplu prelucrarea substratului). Prin urmare, devine extrem de important să se adopte parametrii care sunt necesari pentru a realiza o depunere perfectă.



Figura 8.2. Microstructura tipică termică a acoperirilor pulverizate (adaptată din [1]).

Acoperirea prin pulverizare termică este un proces de depunere stratificat, în care straturile se acumulează prin impactul succesiv al particulelor solide sau al picăturilor topite cu substratul așa cum se arată în Figura 8.2. Procesul de depunere stratificată poate, de asemenea, să cuprindă porii, oxizii și particulele netopite (Fig. 8.2), iar straturile suprapuse se blochează unul pe celălalt pentru a forma un strat de acoperire continuu. Microstructura straturilor rezultate afectează în cele din urmă proprietățile acoperirii. Mai mult, anumiți parametri incontrolabili, cum ar fi fluctuațiile electrice, uzura tunului, blocarea pulberilor în timpul alimentării, neomogenitatea distribuției pulberii, densitatea materialelor și impuritatea gazelor purtătoare, pot induce, de asemenea, o complexitate suplimentară în controlul microstructurii

finale și a proprietăților straturilor ceramice depuse așa cum se menționa mai devreme în Figura 8.1.

8.1.1. Avantajele utilizării procesului de depunere prin pulverizare termică

Pulverizarea termică este o tehnică extrem de versatilă, deoarece nu necesită un recipient convențional sau un creuzet pentru a "ține" materialul. Prin urmare, devine mai ușor să topească materialul cu un anumit punct de topire în aer și să-l lase să aibă un impact asupra substratului pentru a forma o acoperire sau o structură independentă. Cuprinde diverse clase de tehnici de depunere, cum ar fi pulverizarea cu plasmă, pulverizarea cu combustie, depunerea arcului electric, pulverizarea cu oxi-gaz de alimentare de mare viteză (HVOF) și pulverizarea la rece. Avantajele includ următoarele:

• Se poate depune o mare varietate de materiale (metale, ceramice, compozite etc.).

• Se obține un procentaj mai mare de depunere a materialului decât în cazul proceselor convenționale de acoperire.

• Se produc deteriorări minime ale substratului; adică acoperirea se poate face chiar și pe un măr cu un sistem de răcire extern.

• Este posibilă alierea materialului.

• Pot fi produse materiale poroase.

Aplicațiile depunerilor prin pulverizare termică sunt limitate doar de imaginație.

8.1.2. Dezavantajele pulverizării termice

Deși selectarea unui proces se poate baza pe economia sa și pe anumite proprietăți ale tehnicilor de prelucrare, există anumite dezavantaje inerente asociate procesului de pulverizare termică, cum ar fi următoarele:

- Este un proces de vizualizare.
- Procesul este foarte complex, iar repetabilitatea necesită un control adecvat.
- Nu se pot depune acoperiri subțiri, cu excepția pulverizării termice a precursorului soluției.
- Produce o structură lamelară.

• Anumite limitări privind oxidarea sau deformarea ar putea restricționa utilizarea unor materiale în unele atmosfere controlate.

8.2. CLASIFICAREA PROCESELOR DE PULVERIZARE TERMICĂ

După cum se prezintă în Figura 8.3, procesele de pulverizare termică pot fi clasificate în câteva categorii:

(1) combustie, unde sursa de energie este combustia gazelor;

(2) arc electric, unde energia este generată prin crearea unui arc electric;

(3) pulverizare la rece, unde transformarea materialului este realizată prin transmiterea unei viteze mari printr-un gaz; și

(4) plasmă, unde energia de recombinare a ionizării este utilizată pentru a realiza o temperatură ridicată pentru topirea materialului și este alimentată cu gaz purtător de mare viteză pentru a conferi o anumită cantitate de energie cinetică pentru depunere.



Figura 8.3. Clasificarea proceselor de pulverizare termică. APS, pulverizare atmosferică cu plasmă; VPS, pulverizare cu plasmă în vid; LPPS, pulverizare cu plasmă la presiune joasă; HVOF, oxi-combustibil de mare viteză; HVAF, combustibil aer de mare viteză.



Figura 8.4. Schema temperaturilor și vitezei obținute de obicei în diferite procese de pulverizare termică. ARC, pulverizare cu arc; FS, pulverizare cu flacără; DGS, pulverizare D-gun.

Diferiți parametri (temperatura și viteza) obținuți în procesele de pulverizare termică sunt prezentați schematic în Figura 8.4. Trebuie remarcat faptul că selectarea unui proces de

pulverizare termică pentru un anumit material depinde în mare măsură de: (1) proprietățile inerente ale materialului, (2) de performanțele care sunt urmărite, (3) disponibilitatea oricărei metode alternative de formare și (4) accesabilitatea costurilor și avantajele economice. Clasificarea proceselor de pulverizare termică pe baza diferitelor mecanisme de furnizare a căldurii este prezentată în secțiunile 8.2.1–8.2.4.

8.2.1. Pulverizarea termică cu combustie

8.2.1.1. Pulverizare cu flacără (pulbere sau fir)

Pulverizarea cu flacără (materia primă: pulbere sau sârmă) sau pulverizarea prin ardere este una dintre tehnicile de acoperire de la începutul dezvoltării tehnicii utilizate la scară industrială, care este încă utilizată pe scară largă datorită costului redus și a flexibilității sale. Materialul care trebuie depus este sub formă de sârmă sau pulbere, iar arderea unui amestec de gaz oxi-ardere (OF) asigură temperatura ridicată pentru topirea acestuia; pulberea topită sau semi-topită rezultată este transportată de un gaz purtător comprimat pentru a ajunge la suprafața finală de depunere. Temperaturile obținute cu flacără sunt limitate la 3000 °C și se pot obține viteze de zbor de 50 m/s [1]. Această tehnică de acoperire se încadrează între procesele cu pulverizare termică cu ardere cu viteză mică. În cazul unor lucrări limitate pe loturi și în cazurile în care nu se poate forma un fir dintr-un material, o incintă este atașată în partea de sus a flacărei pentru alimentarea gravitațională a pulberii (Fig. 8.5a). În unele cazuri, pulberea fină poate fi, de asemenea, conținută în tuburi de plastic și poate fi alimentată sub formă de sârmă (Fig. 8.5b). În cazul flacărei de pulverizare a firului, acesta este introdus treptat în flacăra unei duze special concepute - vârful firului se topește continuu și o cantitate de aer comprimat pulverizează vârful topit pentru a produce un flux fin de metal topit care este apoi depus pe substrat (Fig. 8.5b).



Figura 8.5. Schema pulverizării cu flacără de ardere: (a) pulbere și (b) sârmă (adaptat de la http://www.indiamart.com/plasmaapplication-processor-s/thermal-spraying.html).

Avantajele tehnicii:

• Simplitate și economie. Unitatea de pulverizare cu flacără de ardere este extrem de simplă și acest lucru se traduce printr-un echipament considerabil mai ieftin și investiții de capital mai mici.

• Parametrii de procesare limitați.

• Calitatea acoperirii în pulverizarea cu flacără de ardere depinde în principal de variabilele legate de pulbere, procesul de injecție de pulbere și de distanța de la tun la locul de poziționare a substratului.

• Profiluri termice și cinetice. Mai mult, profilurile de viteză și temperatură din flacăra de ardere nu variază nici pe departe la fel de drastic cu distanța axială ca în cazul unei flăcări cu plasmă; acest lucru face ca întregul proces de pulverizare să fie mult mai ușor de controlat în ceea ce privește reproductibilitatea calității acoperirii.

Dezavantajele tehnicii:

• Temperatura flăcării limitată. O limitare majoră a tehnicii de ardere a flăcării este că temperatura maximă disponibilă a flăcării este de numai aproximativ 3000 °C, ceea ce nu este suficient pentru a topi complet pulberile grosiere ale multor materiale refractare și a materialelor ceramice, dar este suficient pentru a topi pulberile fine de metale refractare metalice.

• Distorsiunea piesei de prelucrat. Flacăra lungă tinde să încălzească substratul - pe lângă faptul că provoacă o posibilă distorsiune a piesei de prelucrat, aceasta exclude utilizarea substraturilor cu punct de topire scăzut, cum ar fi materialele plastice.



Figura 8.6. Hidroxiapatită pulverizată cu flacără pe substrat Ti–6Al–4V care prezintă un strat poros și stratificat de hidroxiapatită.

• Foarte poros cu incluziuni oxidate. Particulele pulverizate sunt accelerate la o viteză de impact de numai aproximativ 100 m/s; datorită naturii oxidante a flăcării, această metodă poate produce învelișuri cu un conținut ridicat de oxid și un nivel ridicat de porozitate, care poate fi sau nu acceptabil pentru aplicarea intenționată a oricărui strat propus. Cu toate acestea, utilizarea aerului comprimat ca agent de propulsie poate reduce substanțial porozitatea. În unele cazuri, utilizarea torței pentru a fuziona depozitul dezvoltat poate crește, de asemenea, rezistența la aderență și densitatea acoperirii.

O flacără tipică de mare viteză care utilizează propilena drept combustibil și oxigen ca oxidant a fost utilizată pentru pulverizarea hidroxiapatitei pe un substrat [3] din aliaj de titan (Ti–6Al–4V); temperatura flăcării a fost <3000 °C. Acoperirea poroasă corespunzătoare hidroxiapatitei este prezentată în Figura 8.6.

8.2.1.2. Pulverizarea cu oxi-combustibil de mare viteză

Pulverizarea termică cu oxi-combustibil de mare viteză (HVOF) este considerată drept cea mai semnificativă dezvoltare în industria pulverizării termice, deoarece pistolul cu plasmă a fost folosit pentru prima dată în acest caz pentru aplicațiile de acoperire. Creșterea acestei tehnologii de la introducerea sa în 1982 a primului proces HVOF, numit JETKOTE (o marcă înregistrată a Stoody Delero Stellite, Inc., San Diego, CA), a fost fenomenală și numeroase sisteme de ardere hipersonice sunt acum disponibile comercial.

Procesele HVOF se bazează pe arderea internă continuă a unui combustibil gazos în același timp cu oxigenul pentru a produce fluxul de gaze de alimentare la o temperatură ridicată (3000 °C), cu viteză mare (~700– 2000 m/s) esențial pentru aplicațiile de acoperire. Propanul și hidrogenul sunt gazele combustibile cele mai utilizate. În timp ce temperatura flăcării este aproape de aproximativ 3000 °C, viteza flăcării este hipersonică (în intervalul 1500-2000 m/s), ceea ce provoacă o deformare plastică severă (în metale) și rafinează mărimea grăunților. Se raportează că intrarea și accelerarea uniformă a căldurii sunt disponibile pe o distanță de aproape 300 mm. Materialul pulbere care urmează să fie utilizat pentru acoperire este injectat într-un gaz purtător (N₂, He sau Ar) și, datorită presiunilor de presiune ridicate create de procesul de ardere, este necesar un alimentator de pulbere sub presiune. În Figura 8.7 este prezentată diagrama schematică a proiectului camerei cu tun care a fost adoptată comercial.



Figura 8.7. Diagrama schematică a procesului HVOF.

Avantaje:

• Acoperiri dense. Pulberea este topită sau semi-topită și este propulsată de gazele de ardere pentru a fi depusă pe substrat la viteze foarte mari, asigurând acoperiri foarte aderente și dense.

• Microstructură cu granulație fină. Datorită impactului ridicat, microstructura acoperirilor depuse este adesea cu granulație fină. Acest proces este similar cu lucrul mecanic în ceea ce privește rafinarea mărimii grăunților.

Dezavantaje:

• Temperaturile relativ scăzute ale gazelor disponibile în tehnica HVOF exclud utilizarea unor metale refractare și a multor materiale ceramice pentru pulverizare, ceea ce reprezintă un neajuns semnificativ în comparație cu sistemele de pulverizare detonante.

• Impacturile severe inerent dominante în procesul de depunere creează tensiuni reziduale în acoperire.

• Pentru atingerea vitezei supersonice este necesar un consum ridicat de gaze purtătoare.

8.2.1.3. Tehnica de pulverizare prin detonare

Este cunoscut faptul că tehnica de pulverizare cu pistol de detonare (D-Gun) produce straturi de calitate superioară pentru aplicații în diverse industrii [4,5]. În special, pulverizarea prin detonare a fost utilizată cu succes pentru a obține acoperiri de WC-12Co și, într-un studiu recent, un parametru important al procesului, adică raportul OF (oxy-fuel), a fost variat [4]. S-a constatat că măsura decarburării WC depinde puternic de raportul OF și gradul de decarburare variază de la 4,4 la 45%, când raportul OF este variat între 1,16 și respectiv 2,0. Valoarea mai mare a durității a fost determinată pentru acoperirile depuse la un raport OF de 1,50 (11,2 GPa) sau 2,0 (11 GPa), comparativ cu acoperirile depuse la un raport OF de 1,16 (9,2 GPa). De asemenea, a fost înregistrată o rezistență ridicată la fractură (3-6 MPa·m^{1/2}) cu acoperirile depuse la un raport OF de 1,50. Au fost, de asemenea, investigate proprietățile de abraziune ale acestor acoperiri [5]. Echipamentul de acoperire detonant cu pulverizare a fost inițial dezvoltat și brevetat în Statele Unite de către Union Carbide Corporation în 1955 și independent în 1969 la Institutul de Știința Materialelor (Kiev, Ucraina) în laboratoare industriale șide cercetare. Un proces tipic de acoperire prin detonare constă din următoarele etape:

1. Amestecul de gaze inflamabile (de exemplu, oxigen și acetilenă) este alimentat întro incintă tubulară închisă la un capăt.

2. În același timp, o pulbere de material pulverizat este injectată printr-un alimentator de pulbere înainte ca explozia să fie declanșată de o bujie.

3. Unda de detonare, formată instantaneu după aprindere, obține o viteză de aproximativ 2600–3500 m/s și o temperatură de aproximativ 3500 °C [6,7].

4. Această undă, urmată de o expansiune rapidă a produselor gazoase reacționate, accelerează particulele de pulbere astfel încât acestea să părăsească partea deschisă a butoiului cu o viteză de 700-1000 m/s și să interacționeze cu suprafața acoperită [6,7].

În consecință, acoperirile sunt dense și prezintă o rezistență ridicată la aderență. După fiecare detonare, incinta este purjată cu azot gazos și procesul se repetă de mai multe ori pe secundă. Purjarea cu azot evită arderea în sistem, deoarece unda de detonare tinde să se propage în toate directiile. Astfel, procesul de detonare a gazelor oferă unde de soc intermitente, care permit o temperatură mai mică de depunere la capătul substratului și evită deformarea termică nedorită a substratului. Unitățile de pulverizare cu gaz de detonare pot oferi un număr de impulsuri de până la 10 cicluri pe secundă. Geometria camerei de detonare trebuie să permită o detonare constantă, care de asemenea depinde de compoziția amestecului, temperatură și presiune. Nu există o limită superioară pentru diametrul cilindrului; cu toate acestea, este necesar un diametru minim critic pentru o acoperire eficientă a presiunii și a capacității de transportare a particulelor. Cel mai utilizat design pentru explozia amestecului de gaze este un tub de otel închis cu un singur capăt, cu un diametru interior aproximativ de 25 mm si o lungime de 1350 mm (Fig. 8.8). Aspectele fundamentale ale acestei tehnologii sunt limitate parțial din cauza fenomenului de detonare a gazelor și a propagării undelor de șoc neechilibrate la scara de timp de milisecunde. Acest lucru complică studiul cineticii și interacțiunii termodinamice dintre particula și unda de detonare atât prin teorie, cât și prin experimente. Observațiile cheie sunt rezumate după cum urmează:

• Viteza undei de detonare variază între 1000 și 3000 m/s (~3-10 Mach), în funcție de compoziția amestecului de gaze.

• Viteza detonării este aproape complet independentă de materialul incintei, de grosimea pereților și de diametrul său, cu condiția să depășească diametrul critic.

• Viteza detonării nu depinde de condițiile din spatele undei de detonare; adică nu contează dacă aprinderea are loc la capătul deschis al butoiului sau la capătul închis.

• Viteza detonării depinde ușor de temperatura amestecului gazos.



Figura 8.8. Schema procesului de pulverizare prin detonare

• Presiunea (densitatea) crescută a amestecului de gaze crește viteza undei de detonare; această creștere este mică la presiuni scăzute și devine mai mare la presiuni mai mari.

• Fiecare amestec de gaze are o compoziție optimă care corespunde vitezei maxime a undei de detonare.

• Cinetica accelerării particulelor de către o undă de detonare este distinct diferită de accelerarea particulelor în alte metode de pulverizare, cum ar fi plasma și HVOF [6,7].

Pentru un amestec pur de oxigen/acetilenă, viteza de detonare crește cu o cantitate crescută de acetilenă; totuși, prezența altor gaze (de exemplu, azot) reduce viteza undei de detonare. În timpul acoperirii prin pulverizare prin detonare, reacția de ardere completă în condiții stoichiometrice între acetilenă și oxigen are ca rezultat formarea de CO₂ și H₂O, care decid temperatura rezultată și viteza consecventă a exploziei. Disocierea apei crește, în timp ce formarea CO reduce viteza și temperatura detonării.

Avantajele procesului de detonare includ următoarele:

1. Acoperirile sunt extrem de dense și lipsite de porozitate.

2. Undele de șoc rafinează grăunții și microstructura devine foarte fină.

Cu toate acestea, procesul suferă și de unele dezavantaje inerente:

1. Materialul depus ar trebui să poată realiza impactul cu substratul fără fracturarea acestuia sau fisurarea la scară macro. Prin urmare, materialele fragile sunt adesea dificil de sintetizat.

2. Necesită o aprindere controlată pentru propagarea undelor de șoc, altfel purjarea nesincronizată și aprinderea pot conduce la explozie.

8.2.2. Pulverizarea cu arc electric

Un arc electric este generat într-un circuit DC prin scurtcircuitarea a doi electrozi; în consecință, pulverizarea cu arc se realizează într-un mod similar cu cel al pulverizării prin ardere. Diferența apare datorită sursei de căldură care este mult mai intensă, iar temperaturile atinse în arcul electric depășesc 5000 °C. Materialul care trebuie pulverizat este alimentat sub formă de tijă sau sârmă, care formează electrozii consumabili ai pistolului.

Ca și în cazul pulverizării cu sârmă de flacără de ardere, vârfurile topite ale electrozilor sunt atomizate și suflate spre substrat printr-o explozie de aer comprimat. Figura 8. [9] prezintă schematic un echipament reprezentativ cu arc. Gradienții de temperatură în pulverizarea cu arc sunt extrem de scăzuți pe măsură ce particulele topite sau semi-topite se abat de la traiectoria axială. Cu toate acestea, transferul eficient de căldură din arc pentru a topi electrodul permite

depunerea unor acoperiri marginal mai dense comparativ cu cele ale metodei cu flacără de ardere. În plus, temperatura și puterea mai ridicate disponibile pentru supraîncălzirea particulelor (> 5000 °C) permit utilizarea unor procentaje de pulverizare ridicate și depunerea de acoperiri cu diferite grosimi.

Avantaje:

1. Se pot realiza rapoarte mari de depunere de până la 40 kg/h.

2. Aliajul poate fi realizat in situ deoarece mai mult de doi electrozi pot fi utilizați pentru depunerea acoperirilor.

3. Se pot atinge temperaturi extrem de ridicate, iar viteza mare permite acoperiri dense.

4. În plus, pulverizarea cu arc nu încălzește prea mult substratul.



Figura 8.9. Schema procesului de pulverizare cu arc electric (adaptat de la http://www.twi.co.uk/content/ksrdh002.html).



Figura 8.10. Acoperire cu flacără de TiB2 pulverizată cu flacără depusă folosind un fir cu miez Ni (Cr)

Dezavantaje:

1. Depunerea este limitată la metalele conductoare, deoarece electrozii transportă curent și, în cele din urmă, se depun ca acoperiri.

2. Materialele ceramice nu pot fi pulverizate (deoarece sunt non-conductive).

Pulverizarea cu sârmă cu arc electric utilizează particule ceramice de învelire (cum ar fi TiB₂ în acest caz) într-un fir cu miez (cum ar fi Ni [Cr] și oțelul 304) [8]. Acoperirea este densă și petele întunecate văzute în Figura 8.10 corespund oxidului Al₂O₃.

8.2.3. Pulverizarea la rece

Pulverizarea la rece implică accelerarea particulelor de pulberi la viteze supersonice și temperaturi mult sub punctul de topire al materialului (Fig. 8.11). O duză de tipul Laval (contractantă-extinsă) este utilizată pentru a accelera particulele de pulbere la viteze supersonice. Prin urmare, depunerea are loc prin instabilitatea Helmholtz de-a lungul interfeței particulelor, urmată de o simplă deformare plastică. Încălzirea gazului purtător este, de asemenea, adesea realizată (până la 500 K), astfel încât componenta energiei termice nu este puternică, iar vitezele supersonice atinse de materialele ușor deformabile (cum ar fi Al, Cu) permit particulelor să fie depuse cu ușurință în starea lor solidă. Gazele purtătoare mai ușoare (cum ar fi He) pot reda viteze sonore mai mari în comparație cu gazele mai grele (cum ar fi N₂).

Avantaje:

1. Depunerea în stare solidă elimină oxidarea la temperatură ridicată, evaporarea, topirea, cristalizarea, eliberarea gazelor și alte fenomene care pot influența calitatea depunerilor.

2. Este de obicei realizată o densitate ridicată a acoperirilor.

3. Se realizează o microstructură fină, prelucrată la rece, care are adesea o duritate mai mare.

4. Pot fi, de asemenea, pulverizate materialele sensibile la oxigen.

5. Procesul poate funcționa cu materiale diferite.

6. Poate folosi particule fine (~ 5-10 $\mu m)$ și depune acoperiri cu grosimea mai mică de 25 $\mu m.$



Figura 8.11. Schema procesului de pulverizare la rece.

Dezavantaje:

1. Materialele fragile nu pot fi pulverizate la rece.

2. Tensiunile reziduale pot fi inerente deoarece acoperirile sunt depuse în principal prin deformare plastică.

3. Eroziunea duzei este rapidă datorită vitezei supersonice inerente a pulverizării la rece.

4. Procesul are un consum ridicat de gaze purtătoare, deoarece acestea trebuie introduse la viteze de alimentare foarte ridicate.





Figura 8.12. Acoperire WC-Co depusă prin (a) pulverizare la rece și (b) pulverizare dinamică cu gaz pulsat. [9]

Acoperirea WC-Co depusă prin pulverizare la rece prezintă un strat foarte dens în Figura 8.12a [9]. Heliul a fost folosit ca purtător la o presiune de 1,7 MPa la o temperatură de 823 K. Deși apariția fisurilor se observă datorită tensiunilor reziduale generate, nano-acoperirile și utilizarea pulverizării dinamice cu gaz pulsat a fost demonstrată în continuare pentru a reduce efectul de fisurare în straturile de WC-Co depuse (Fig. 8.12b) [9].

8.2.4. Pulverizarea cu plasmă

Un dispozitiv de pulverizare cu plasmă constă de obicei dintr-un anod cilindric (de obicei din cupru) și un catod în formă de con (de obicei din tungsten toriat). Un arc de înaltă intensitate se formează între cei doi electrozi răciți cu apă și ionizează gazul primar (cum ar fi Ar) pentru a forma o plasmă. Plasma este produsă fie prin trecerea unui gaz generator de plasmă (cum ar fi Ar) printr-un arc de intensitate ridicată format între doi electrozi (plasmă cu arc), fie prin excitație de înaltă frecvență radio a gazului plasmatic (plasmă RF). Plasma cu arc DC netransferată a fost, de asemenea, utilizată în mod convențional pentru acoperiri și este cea mai larg utilizată în industria pulverizărilor termice. Într-o torță cu plasmă cu arc DC, arcul este forțat printr-o duză prin constricția sa, îmbunătățind astfel pentru ambele arcuri temperatura și viteza gazului plasmatic. Pulberile sunt alimentate în fluxul de plasmă printr-un gaz purtător, care accelerează particulele la viteze de 100-500 m/s [10,11]. Impacturile succesive ale

particulelor topite sau semi-topite asupra substratului duc la depunerea unui strat gros de material (> $25 \ \mu m$).

Azotul, hidrogenul, argonul și heliul sunt gazele plasmatice utilizate în comerț. În general, argonul este cel mai potrivit pentru aplicații de rutină, hidrogenul fiind de obicei adăugat pentru a spori entalpia gazului plasmatic și a îmbunătăți astfel transferul de căldură gaz-particule pentru a ajuta la topirea particulelor. Deoarece plasma poate atinge temperaturi mai mari de 12.000 °C, pulverizarea cu plasmă poate topi orice material cunoscut cu temperatură de topire ridicată și îl poate depune ca strat de acoperire.





b)

Figura 8.13. Imagini în secțiune transversală a particulelor pulverizate cu Al₂O₃ – TiO₂ (a) HVOF și (b) pulverizate cu plasmă [12].

Pentru densificarea comparativă a acoperirilor cu $Al_2O_3 - TiO_2$, temperaturile particulelor ating peste 2400 K la viteze de 800 m/s în pulverizarea HVOF la 15-18 cm distanță de duză, în timp ce temperaturile la pulverizarea cu plasmă depășesc 10.000 K cu viteze mult mai mici. Prin urmare, acoperirea este foarte densă în HVOF, prezentat în Figura 8.13a, în comparație cu acoperirea cu pulverizare cu plasmă văzută în Figura 8.13b [12].

8.2.4.1. Pulverizarea cu plasmă atmosferică

În pulverizarea cu plasmă atmosferică, mediul de depunere este atmosfera. Pulverizarea cu plasmă atmosferică depune particule topite sau semi-topite folosind plasma; depunerea are loc similar cu cea a altor procese de pulverizare termică. Nu există un mediu special pentru eliminarea efectelor negative ale gazelor atmosferice. Gazele primare și secundare sunt singurele gaze de acoperire pentru depunere. O diagramă schematică a pulverizării cu plasmă atmosferică este prezentată în Figura 8.14.



Figura 8.14. Reprezentarea schematică a procesului de pulverizare cu plasmă atmosferică.

Plasma are gradienți mari de temperatură: temperatura chiar la ieșirea din duză este mai mare de 15.000 K și scade rapid de la ieșirea din duză către substrat. De obicei, pulberile ceramice sunt introduse în această parte, mai fierbinte a flăcării, în timp ce materialele cu temperatură scăzută de topire sunt introduse mai departe. Materia primă, pulberile, are particule cuprinse între 10–40 μ m în diametru pentru a permite topirea cu ușurința dar și facilitarea transportului lor. Particulele mai fine (<1-2 μ m) sunt mai ușor de topit, dar nu pot rezista șocului arcului când ajung lângă substrat pentru a realiza un strat de acoperire și acestea sunt îndepărtate printr-o pulverizare excesivă. Pe de altă parte, particulele mai mari (> 150 μ m) nu se topesc și sunt reflectate înapoi fără a se depune pe substrat. Viteza particulelor este de obicei cuprinsă între 100-300 m/s. Pulverizarea cu plasmă este o tehnică de solidificare rapidă, unde vitezele de răcire sunt de obicei de ordinul a 10^6 K/s.

Avantaje:

1. Microstructura are granulație fină și se observă grăunți cu microstructură columnară submicronică.

2. Depunerile sunt destul de uniforme în compoziție de-a lungul grosimii.

3. Materialele clasificate funcțional (cu compoziție variabilă) pot fi depuse folosind procesul de pulverizare cu plasmă.

4. Se pot atinge viteze mari de depunere de până la 4 kg/h.

5. Acoperirile prin pulverizare cu plasmă sunt dense (> 90% densitate) și curate.

6. Procesele de pulverizare termică sunt extrem de versatile.

Dezavantaje:

1. Complexitatea procesării (fluctuația de putere, degradarea electrodului, fluiditatea pulberilor etc.) face dificilă repetarea depunerii chiar și cu aceiași parametri.

2. Costul echipamentului este ridicat.

8.2.4.2. Pulverizarea cu plasmă sub vid

Pulverizarea cu plasmă sub vid (VPS) este tehnica de procesare a plasmei (realizată în vid sau presiune scăzută) în care pulberile metalice sau ceramice (cu diametrul de 10-50 μ m) sunt introduse într-un val de plasmă (~ 10.000 K), iar particulele topite sau semi-topite rezultate sunt accelerate pentru a avea un impact mai mare asupra substratului pentru a forma un strat de acoperire (Fig. 8.15).



Figura 8.15 Schema sistemului de pulverizare cu plasmă în vid.

Camera de pulverizare este umplută cu gaz inert și menținută la presiune scăzută (± 100 mbar) în timpul pulverizării, ceea ce permite prelucrarea materialelor reactive fără oxidare. În plus, se depun acoperiri 100% dense datorită vitezei mari de impact și a plasmei mai lungi (datorită rezistenței neglijabile a aerului). Deoarece depunerea se face la presiuni scăzute (și este protejată de atmosferă), oxidarea acoperirilor este de obicei limitată [13].

Avantaje:

1. Plasma este mai lungă și mai fierbinte și, prin urmare, pot fi depuse acoperiri foarte dense. În plus, particulele netopite pot fi total absente.

2. Presiunile scăzute evită includerea oxizilor și pulverizarea materialelor sensibile la oxigen poate fi realizată cu ușurință.

Dezavantaje:

1. Întreaga prelucrare se face sub vid, astfel încât costurile sunt în mod automat foarte mari.

2. Dimensiunea piesei poate fi limitată datorită dimensiunii limitate a camerei de vid.

3. Procesul consumă mult timp, deoarece camera trebuie evacuată înainte de depunere.

O acoperire tipică TiC sintetizată utilizând VPS pe substrat de grafit este prezentată în Figura 8.16 [14]. Acoperirea realizată este foarte densă.



Figura 8.16 Pulverizarea cu plasmă sub vid a depus acoperirea TiC pe substratul de grafit [14].
8.3. FORMAREA ȘI DISTRIBUIREA MATERIALULUI PE SUPRAFAȚA SUBSTRATULUI

Materialul din care se alcătuiește stratul se formează inerent pe măsură ce picăturile topite sau semi-topite au impact asupra substratului. Formarea miezului și a marginii stratului, prezentată în Figura 8.17, depinde foarte mult de istoricul termic al particulelor în timpul transportării acestora în aer/incintă controlată etc., de cinetica pulverizării termice, de conductivitatea termică a substratului, de punctul de topire al particulei și de proprietățile termice sau de curgere a acestora.



Figura 8.17. Se formează splat la impact cu substrat (modificat de la [15]).

Prin urmare, următorii parametri sunt de ajutor în distribuirea omogenă a stratului:

1. Temperatura mai mare a plasmei (plumei) de material. Temperatura mai ridicată a plumei conduce la supraîncălzirea particulelor de pulverizare și scade vâscozitatea materialului.

2. Timp mai lung de menținere a particulelor în zbor. Mai mult timp în zbor permite particulelor să atingă temperaturi mai ridicate.

3. Absența rezistenței la aer. Rezistența mai mică permite fluxul liber al materialului și evită transferul termic slab (care este altfel prezent în cazul aerului izolator) între plasmă și material.

4. Conductivitate termică scăzută a substratului. Răcirea bruscă a substratului îngheță picătura la contact; prin urmare, conductivitatea termică slabă a substratului va permite o mai mare răspândire a picăturii de solidificare.

5. Conductivitate termică mai mare a materialului pulverizat. Odată ce picătura se subțiază, începe să piardă căldură mai mult pe măsură ce suprafața sa crește. Dacă miezul

materialului poate continua să furnizeze căldură datorită conductivității termice mai mari a materialului, va avea loc o răspândire mai mare.

6. Impacturi succesive ale particulelor. Dacă se produce un impact succesiv al particulelor peste un strat solidificat, creșterea ulterioară a stratului va fi împiedicată, iar stratului îi va fi greu să se răspândească în continuare.

"Efectul de ciupercă" (îngroșarea miezului fără a se răspândi prea mult marginile) apare, de asemenea, atunci când rezistența mai mare a aerului nu permite ca picătura topită să se răspândească și picătura îngheață pe substrat. Răspândirea unei picături este mult mai mare în VPS comparativ cu pulverizarea cu plasmă cu aer (APS), datorită rezistenței sale scăzute la aer și a plasmei mai lungi și mai fierbinți. Răspândirea unei picături depinde și de viteza de răcire, deoarece aceasta decide timpul disponibil pentru răspândirea unei picături. În plus, vitezele de răcire și cele de solidificare sunt critice în evoluția microstructurii. Mărimile de grăunți foarte rafinați apar adesea în structurile pulverizate cu plasmă, deoarece vitezele de răcire depășesc ~ 10^6 K / s. Viteza de răcire (Q) pentru răcirea newtoniană (adică se formează și se solidifică un strat subțire de fluid stabil) este dată ca:

$$Q = h(T_t - T_s) / (\rho C_p s)$$
(8.1)

unde h este coeficientul de transfer de căldură ($W/m^2 \cdot K$), T_s este temperatura substratului, ρ este densitatea stratului, T_t este punctul de topire al stratului, C_p este capacitatea termică specifică a stratului ($J/kg \cdot K$), și s este grosimea stratului (în metri). În mod corespunzător, viteza de solidificare (R) este dată ca:

$$R = h(T_t - T_s) / (\rho L_f)$$
(8.2)

unde L_f este căldura latentă de fuziune.

8.4. PARAMETRI PENTRU OBŢINEREA UNUI STRAT NETED

Formarea unui strat aproape neted (NNS) este capacitatea unei tehnici de procesare de a sintetiza componente tehnice gata de utilizat. Pulverizarea termică poate fi adaptată pentru a produce o componentă tehnică care poate fi pusă în funcțiune direct, cu o prelucrare finală minimă sau deloc. Prin urmare, NNS a câștigat popularitate, deoarece operațiunile de procesare secundară pot fi evitate și timpul și costul de realizare pentru realizarea componentei pot scădea. Cu toate acestea, există anumite provocări asociate cu NNS:

1. Prelucrarea formelor negative. Prima provocare este aceea că trebuie creată o formă negativă, pe care trebuie să se depună acoperirea pentru a produce forma pozitivă. Prin urmare, este necesară prelucrarea asistată de computer pentru a dezvolta o matriță negativă pe care se poate face pulverizarea termică. Prin urmare, este introdus un pas suplimentar pentru a realiza o componentă NNS.

2. Selectarea materialului pentru matriță. Selecția matriței este critică, deoarece aceasta trebuie să fie ușor de prelucrat, ar trebui să poată supraviețui la o temperatură ridicată de pulverizare, nu ar trebui să reacționeze chimic cu materialul pulverizat și, în cele din urmă, ar trebui să fie separabilă de acoperire, în cazul în care acest lucru este necesar.

3. Tensiuni termice și contracție. Tensiunile termice trebuie să fie în limite, deoarece grosimea mai mare a acoperirii poate duce la fisurarea acoperirii. Aspectul contracției termice trebuie, de asemenea, să fie conceput pentru realizarea NNS. Pulverizarea la temperaturi ridicate poate produce un diametru interior mai mare al orificiului și caneluri de suprafață mai mici.

4. Îndepărtarea matriței. Dacă este necesară o componentă NNS, ar putea deveni necesară îndepărtarea substratului sau a matriței pe care s-a format acoperirea. Îndepărtarea matrițelor este una dintre cele mai mari provocări după ce s-a făcut pulverizarea termică pentru a obține o acoperire dorită. Există anumite metode prin care un dorn poate fi îndepărtat: dornul poate fi prelucrat; poate fi gravat chimic sau poate fi separat prin inducerea deliberată a tensiunilor termice și diferența de coeficient de dilatare termică între dorn și acoperire, care la un control atent poate conduce la îndepărtarea dornului.

8.5. CONCLUZII PARȚIALE

Procesele de pulverizare termică pot avea o varietate de caracteristici în ceea ce privește (1) temperatura și viteza atinsă, (2) procentajele de depunere pentru productivitate, (3) densificarea pentru o calitate mai bună, (4) aderența la substrat și (5) relativitatea costului prelucrării. O comparație a acestor parametri este prezentată în Tabelul 8.2.

Astfel, se poate observa că o multitudine de tehnici de pulverizare termică sunt disponibile pentru a depune acoperiri ceramice. În plus, structurile NNS pot fi, de asemenea, proiectate folosind metode de pulverizare termică. Tehnicile de depunere prin pulverizare termică elimină cerința topirii ceramicii într-un recipient și, prin urmare, reduc și costul procesării materialelor ceramice.

Parametri	Pulverizarea prin ardere	HVOF	Tun-D	Pulverizare cu arc	APS	VPS
Temperatura (°C)	3000	3000	4000	5000	>12000	>12000
Viteza particulelor (m/s)	40	800	800	100	200-400	300-600
Aderența (MPa)	8	>70	>70	12	60-80	>70
Conținut de oxizi (%)	10-15	1-5	1-5	10-20	2-3	ppm
Porozitatea (%)	10-15	1-2	1-2	10	2-3	< 0.5
Viteze de depunere (kg/oră)	2-6	3-8	1	10-25	2-10	3-15
Costuri relative ^a	redus	moderat	ridicat	corect	mare	Foarte mare

Tabelul 8.2. Caracteristicile diferitelor procese de pulverizare termică

^a Cost: scăzut <corect <moderat <mare <foarte mare.

Complexitățile sunt introduse în procesarea materialelor ceramice de la materia primă (pulberi) prin puritatea pulberii, dimensiunea particulelor și distribuția, urmată de parametrul de pulverizare și interacțiunea picăturilor topite sau semi-topite cu substratul. De obicei, structurile lamelare sunt observate în straturile acoperite prin pulverizare termică, densificarea diferind de gradul de încălzire (temperatură), deformare (viteză) și mediu. În plus, proprietățile substratului, condițiile de preîncălzire sau postîncălzire, distanța de depunere, debitul gazelor purtătoare și alți parametri afectează, de asemenea, microstructura dezvoltată în cele din urmă.

BIBLIOGRAFIE

[1] H. Herman and S. Sampath, *Thermal spray coatings, in Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, K. H. Stern (Ed.). Chapman & Hall, London, 1996, 261–289.

[2] P. Fauchais, A. Vardelle and B. Dussoubs, *Quo vadis thermal spraying*? J. Therm. Spray Tech. 10(1) (2001), 44–66.

[3] H. Oguchi, K. Ishikawa, S. Ojima, Y. Hirayama, K. Seto and G. Eguchi, *Evaluation of highvelocity flame spraying technique for hydroxyapatite*, Biomaterials 13(7) (1992), 471–477.

[4] P.S. Babu, B. Basu and G. Sundararajan, *Processing-structure-property correlation and decarburization phenomenon in detonation sprayed WC-12Co coatings*, Acta Mater. 56(18) (2008), 5012–5026.

[5] P.S. Babu, B. Basu and G. Sundararajan, *Abrasive wear behavior of detonation sprayed WC–12Co coatings: Influence of decarburization and abrasive characteristics*, Wear 268 (2010), 1387–1399.

[6] E. Kadyrov and V. Kadyrov, *Gas dynamical parameters of detonation powder spraying*, J. Therm. Spray Tech. 4(3) (1995), 280–286.

[7] E. Kadyrov, *Gas-particle interaction in detonation spraying systems*, J. Therm. Spray Tech.5(2) (1996), 185–195.

[8] J.J. Fang, Z.X. Li and Y.W. Shi, *Microstructure and properties of TiB2-containing coatings prepared by arc spraying*, Appl. Surf. Sci. 254 (2008), 3849–3858.

[9] M. Yandouzi, E. Sansoucy, L. Ajdelsztajn and B. Jodoin, *WC-based cermet coatings* produced by cold gas dynamic and pulsed gas dynamic spraying processes, Surf. Coat. Tech. 202 (2007), 382–390.

[10] K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, E. Crumpler and A. Agarwal, *Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro*, Biomaterials 28 (2007), 618–624.

[11] K. Balani, S. R. Bakshi, D. Lahiri and A. Agarwal, *Grain growth behavior of aluminum oxide reinforced with carbon nanotube during plasma spraying and postspray consolidation*, Int. J. Appl. Ceram. Tech. 7(6) (2010), 846–855.

[12] Y. Liu, T.E. Fischer and A. Dent, *Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings—Microstructure, mechanical properties and abrasion behavior*, Surf. Coat. Tech. 167 (2003), 68–76.

[13] K. Balani, G. Gonzalez and A. Agarwal, *Synthesis, microstructural characterization, and mechanical property evaluation of vacuum plasma sprayed tantalum carbide*, J. Am. Ceram. Soc. 89(4) (2006), 1419–1425.

[14] D.J. Varacalle Jr., L.B. Lundberg, H. Herman and G. Bancke, *Titanium carbide coatings fabricated by the vacuum plasma spraying process*, Surf. Coat. Tech. 86–87 (1996), 70–74.

[15] S. Sampath and H. Herman, *Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition*, J. Therm. Spray Technol. 5(4) (1996), 445–456.

CAPITOLUL 9. ACOPERIRI ȘI PROTECȚII A MATERIALELOR CERAMICE STRUCTURALE

Acoperirile contribuie ca una dintre măsurile importante pentru a oferi rezistență la suprafață (la uzură, coroziune, oxidare, eroziune), izolație (termică, electrică), citocompatibilitate (bioactivă, bioinertă), estetică, defecțiune (fractură, oboseală) și așa mai departe, după cum este rezumat în Figura 9.1. Prin urmare, pentru a proteja materialul de bază de contactul direct al suprafeței cu mediul, cea mai bună alternativă este acoperirea acestuia cu un material superior pentru a face față mediului dur.

9.1. ACOPERIRI

Din contextul pulverizării termice ca tehnică primară a acoperirilor comerciale de suprafață, pulverizarea termică a fost practicată încă de la începutul anilor 1900, când flacăra a fost utilizată ca sursă de căldură pentru topirea materialului. [1] De la dezvoltarea pistolului de pulverizare cu plasmă de către Thermal Dynamic Corp. în 1957, pulverizarea cu plasmă s-a stabilit în depunerea acoperirilor ceramice groase (> 50µm). Pulverizarea cu oxi-combustibil de mare viteză (HVOF), pulverizarea cu plasmă în vid (VPS), pulverizarea cu detonare (D-gun) și pulverizarea la rece sunt alte procese din familia pulverizării termice. HVOF utilizează gaz purtător de mare viteză (3-5 Mach) și folosește combustia ca sursă de energie termică. Depunerea acoperirilor în pulverizarea HVOF și D-gun este realizată prin deformare plastică cu asistență secundară din energie termică. Prin urmare, se observă, de obicei, că microstructura are o porozitate minimă (și o densitate ridicată) în acoperirile pulverizate HVOF și D-gun. Pulverizarea cu plasmă utilizează energia termică ca sursă primară de căldură pentru a topi pulberile și a depune acoperiri consolidate.

Pulverizarea termică a evoluat ca un instrument de procesare eficient pentru a sintetiza acoperirile ceramice cu proprietăți îmbunătățite, cum ar fi rezistența la rupere, rezistența la fisuri de indentare, rezistența la spalare împotriva unui test de îndoire și cupă, rezistența la aderență, rezistența la uzură la abraziv și rezistența la uzură la alunecare. [11] Tabelul 9.1 prezintă o listă de ceramica produsă prin procedee de pulverizare termică. Procesele convenționale de pulverizare termică, cum ar fi pulverizarea cu arc de sârmă și pulverizarea cu oxi-combustibil cu flacără, nu sunt luate în considerare aici, dar aceste câteva exemple specifice

oferă cititorului o idee despre popularitatea aplicațiilor de acoperire în mediul academic, cercetare și industrie.



Figura 9.1. Rolul acoperirilor de suprafață în redarea protecției suprafeței.

STRATURILE CERAMICE	METODA DE PULVERIZARE TERMICĂ	REFERINȚE BIBLIOGRAFICE
Non-oxidice		
MoSi ₂ –Si ₃ N ₄	VPS	12
TiC–Ni	HVOF	13
TaC	VPS	14
SiC/ZrB2	APS	15
W	VPS	16
Oxidice		
Al_2O_3	APS	17
Al ₂ O ₃ /SiC	HVOF, APS	18
Mo-MoO ₂	APS	19
$ZrO_2-Al_2O_3$	APS	20
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	APS	21
TiO ₂	HVOF, VPS	22-25
ZrO ₂	APS	26
Al ₂ O ₃ -Ni	HVOF	27
Hap-ZrO2	HVOF	28
Hap-CNT	APS	29
HAp	VPS, tun-D	30

Tabelul 9.1. Fabricarea straturilor ceramice prin pulverizare termică

VPS, pulverizare cu plasmă în vid; APS, plasmă aer / atmosferică pulverizare; HVOF, oxicombustibil de mare viteză; D-gun, detonation-gun.

Pulverizarea cu plasmă a fost utilizată de mai mulți cercetători pentru a sintetiza acoperiri ceramice nanocristaline. [2,31,32] Cu cerințe stricte de material, nanocompozite ceramice (cum ar fi WC – Co, Mo – Si – B, hidroxiapatit [HAp], FeAl, Y₂O₃–ZrO₂, ZrO₂–

Al₂O₃, Al₂O₃– TiO₂) au fost pulverizate cu plasmă pentru a îmbunătăți frecarea, uzura, biocompatibilitatea, rezistența la oxidare și așa mai departe [8,17,31,33-39]. Acoperirile nanostructurate oferă, de asemenea, o soluție pentru îmbunătățirea rezistenței la rupere a ceramicii. Rafinarea mărimii cerealelor asigură rezistența necesară și rezistența îmbunătățită datorită relației Hall-Petch [40,41].

9.2. ACOPERIRI DE PROTECȚIE

9.2.1. Aplicații biologice

Sunt necesare biomateriale bune care pot interacționa cu mediul biologic și pot ajuta la buna funcționare a corpului pentru a oferi un stil de viață mai bun. Acestea includ stenturi pentru valvele cardiace, lentile oculare, implanturi osoase și dentare și schele structurale de susținere, printre altele. Având în vedere exemplul de implanturi osoase, adesea se aplică un ciment osos peste implantul metalic pentru a-l uni cu osul înconjurător in vivo, așa cum se arată în Figura 9.2.

Dar acest ciment osos se degradează cu timpul și permite slăbirea implantului corporal. În consecință, întregul implant se relaxează și necesită o intervenție chirurgicală suplimentară pentru a remedia această problemă. În plus, durata de viață a implanturilor este adesea de aproximativ 10-15 ani, astfel încât un pacient tânăr ar necesita astfel de operații de două ori sau de trei ori în timpul vieții. Prin urmare, situația necesită utilizarea unor materiale mai bune și a unor acoperiri mai bune - cele care pot avea o viață de aproape 40 de ani.

Prima strategie este ca implantul să fie capabil să preia sarcinile și impacturile întâlnite de obicei în viața de zi cu zi. Metalele și aliajele (de exemplu, Ti - 6Al - 4V) servesc drept cei mai buni candidați. Dar slaba lor compatibilitate cu corpul provoacă iritații; uneori, eliberarea ionilor metalici poate fi, de asemenea, toxică. Prin urmare, suprafața implantului are nevoie de o acoperire. Deoarece știm că cimentul osos nu este capabil să servească scopului, este necesară o acoperire critică pentru a lega implantul de os.



Figura 9.2. Incorporarea cimentului osos pentru a uni un implant cu os natural. Adaptat de la: http://www.zimmerindia.com/z/ctl/op/global/action/1/id/368/template/PC/prcat/P2/prod/y.

Deci, ideea este de a crea un strat biocompatibil care să poată fi depus pe materialul implantului; suprafața stratului de acoperire trebuie să aibă următoarele calități:

1. Chimic similar. Astfel încât corpul să nu diferențieze suprafața ca material străin și să ofere un răspuns ostil. Diferența în natura chimică inițiază un răspuns al corpului străin în corp.

2. Bioactiv. Pentru a permite creșterea osoasă pe suprafața sa și să acționeze ca suprafață pe care celulele osoase se pot nuclea. Acest aspect întărește și mai mult integritatea dintre implant și țesuturile înconjurătoare.

3. Porozitate. Astfel, celulele osoase se pot ancora pe suprafața de acoperire și pot forma o legătură puternică. Acest lucru va face implantul o parte inerentă a osului nou format și nu se va relaxa cu timpul.

4. Permeabilitate. Pentru a permite nutrienților să ajungă la celulele osoase nou formate, astfel încât acestea să supraviețuiască și să nu dispară în procesul de creștere osoasă.

5. Inert din punct de vedere chimic. Pentru a rezista mediului coroziv al corpului. Prin urmare, materialul nu trebuie să se degradeze necontrolat în mediul in vivo. 6. Rezistent la uzură. Pentru a prelungi durata de viață a implantului. În plus, acoperirea nu trebuie să se degradeze mecanic și nu trebuie să înceapă să elibereze resturi în sânge.

În ceea ce privește considerațiile de mai sus, HAp a apărut ca un material ideal datorită compoziției sale chimice similare cu cea a osului și a dentinei minerale (raport Ca / P de 1,67). Metoda convențională de depunere a HAp pe o suprafață a implantului a fost pulverizarea cu plasmă, deoarece procesul are un randament ridicat și poate asigura porozitatea structurală necesară pentru o astfel de aplicație.

9.3. DUZE CU APLICAȚII LA RACHETE

Cerințele stricte ale aplicațiilor aerospațiale necesită materiale din ce în ce mai bune pentru a permite o utilizare optimă a combustibilului, obținerea unei sarcini utile maxime și oferirea unei forțe maxime a aeronavei. Prin urmare, combustibilul trebuie să fie ars cu eficiență maximă și la cea mai mare rată. Particulele gazelor de propulsie din motorul rachetei asigură o astfel de forță prin oxidare (Fig. 9.3). Cu toate acestea, temperaturile gazului de ieșire depășesc 2000 ° C, cu viteze care ajung la 2-3 Mach. Această clasă de materiale care necesită rezistență la temperaturi mai mari de 1800-2000 °C se numește ceramică pentru temperatură ultra-înaltă (UHTC).



Figura 9.3. O vedere în secțiune a unui motor de rachetă cu combustibil solid cu duză de ieșire conică. [42]

Aceste materiale acționează ca protectori de suprafață pentru materialul de bază subiacent în ceea ce privește coroziunea, oxidarea, uzura, eroziunea, expunerea la temperaturi ridicate etc. Prin urmare, sunt necesare inserții de duze de ieșire pentru a proteja conul duzei de ieșire de căldură excesivă și eroziune la temperaturi ridicate. Expunerea la temperaturi ridicate duce, de asemenea, la unele probleme grave:

- 1. Oxidarea ușoară a materialului în atmosferă deschisă
- 2. Material care se confruntă cu fluide și își pierde rezistența la temperaturi ridicate
- 3. Material care suferă transformări de fază și perturbarea integrității structurale
- 4. Expansiunea termică și extinderea
- 5. Daune cauzate de gazele de ieșire cu viteză mare
- 6. Deteriorarea materialului de bază prin neasigurarea izolației termice

Prin urmare, selectarea materialului ar trebui să apară din posesia materialului de calitățile dorite:

(1) cel mai înalt punct de topire pentru rezistența la fluare,

(2) rezistența la temperaturi ridicate pentru stabilitate,

(3) duritatea la temperaturi ridicate pentru a rezista la uzura la temperaturi ridicate,

(4)) lipsa transformării fazelor pentru integritate structurală,

(5) nepotrivire minimă a coeficientului de dilatare termică cu materialul de bază pentru reducerea tensiunilor interfațiale,

(6) conductivitate termică scăzută pentru a oferi izolație materialului de dedesubt,

- (7) rezistență la oxidare și
- (8) rezistența la șoc termic.

O condiție suplimentară impusă acestor materiale este densitatea redusă. În general, materialele cu temperatură de topire ridicată au densități foarte mari (cum ar fi W, 3683 K, 19,25 g/cm³ și Re, 3453K, 21,04g/cm³). Cu toate acestea, avantajele carburilor ceramice sunt densitatea comparativ mai mică și punctele de topire chiar mai mari decât elementele de bază sau oxizii lor compatrioți. O schemă comparativă a densităților și a punctelor de topire a diferitelor ceramice la temperatură înaltă este furnizată în Figura 9.4.



Figura 9.4. Puncte de topire și densitate a diferitelor materiale cu temperatură foarte înaltă

Câteva materiale candidate sunt W, Re, SiC, ZrO2, TaB2, HfB2, ThO2, WC, C, ZrC, TiB2, TiN, HfC și TaC. Problema de bază a elementelor este rezistența lor scăzută la oxidare. Prin urmare, stabilitatea lor este o problemă în condiții oxidative. În consecință, oxizii sunt foarte fragili și au un comportament slab sub șoc termic. Borurile se confruntă cu problema oxidării la B_2O_3 , care se topește la \pm 500 °C și se evaporă la \pm 1500 °C, rezultând astfel pierderea rapidă a rezistenței și stabilității. Nitrurile sunt, de asemenea, foarte fragile. Prin urmare, carburile apar ca materiale potențiale pentru aplicații la temperaturi ultra-ridicate ale inserțiilor de duze datorită punctelor lor de topire ridicate și densităților mai mici.

9.4. ACOPERIRI CU MATERIALE CERAMICE PENTRU BARIERE TERMICE

Acoperirile cu barieră termică (TBC), așa cum sugerează și numele, oferă protecție materialelor împotriva expunerii la temperaturi ridicate. Deoarece funcționarea la temperaturi mai ridicate crește eficiența de conversie a energiei unui sistem, aplicațiile inginerești preferă conversia energiei într-un mediu extrem de eficient. Cu toate acestea, pe măsură ce temperatura de funcționare crește, proprietățile materialului se degradează, iar materialul își pierde rezistența și nu mai poate suporta sisteme de conversie de înaltă eficiență. Prin urmare, un material TBC este dat materialului (cum ar fi superaliajul într-o pală de turbină), care restricționează expunerea termică a materialului de bază. Acum baza superaliajului nu vede temperatura de funcționare ridicată și are temperaturi de lucru mult mai scăzute

(>200–300 °C) decât cea a mediului imediat și, astfel, își păstrează puterea. În plus, superaliajul este protejat de alte aspecte, cum ar fi (1) oxidarea din mediu, (2) coroziunea din fluidul care curge și gazele și (3) uzura din fluidul de mare viteză care conține murdărie.

TBC-urile utilizează adesea depunere de zirconiu stabilizat prin yttria (YSZ) pe suprafața lor datorită următoarelor calități ale materialelor YSZ:

- 1. Punct de topire ridicat
- 2. Densitate mai mică
- 3. Coeficient de conductivitate termică mai mic
- 4. Coeficient similar de expansiune termică
- 5. Bună rezistență la coroziune și oxidare
- 6. Rezistență bună la uzură



Figura 9.5. Schema acoperirilor cu materiale utilizate ca barieră termică.



Figura 9.6. Diagrama comparativă de durificare cu nano-acoperiri în funcție de acoperirile convenționale.

De obicei, TBC este format din patru straturi: (1) substratul metalic, (2) un strat de legătură metalică, (3) un oxid crescut termic (TGO) și (4) un strat de acoperire din ceramică, de

obicei din YSZ, așa cum se arată în figura 9.5. Incorporarea dimensiunilor particulelor nano-YSZ poate avea un efect valoros asupra rezistenței la fractură (Fig. 9.6). Materialul ceramic YSZ nanostructurat permite eliminarea fisurilor, deoarece energia de propagare a fisurilor poate fi eliberată în regiunile nanocluster sinterizate în stare solidă.

9.5. REZISTENȚA LA UZURĂ

Orice structură mecanică în contact cu o suprafață de împerechere suferă uzură. Materialul mai dur mușcă în material mai moale și creează pierderi de volum, ducând la instabilitatea structurii. Ceramica este adesea foarte dură; prin urmare, prevenirea abraziunii suprafețelor ceramice este una dintre fațetele principale în îmbunătățirea protecției structurale.

Complexitatea ridicată a abraziunii este asociată cu următoarele:

- 1. Interacțiunea cu suprafața de împerechere
- 2. Rugozitatea suprafeței
- 3. Tipul și natura încărcării
- 4. Ungere disponibilă
- 5. Proprietățile materialului și geometria suprafețelor

Trebuie remarcat faptul că mecanismele de pierdere a materialului sunt definite la nanoscale și microscale, care ulterior se acumulează ca macrowear al componentei în vrac. În plus, anumite mecanisme de pierdere prevalente la scări de lungime mică se combină cu mecanisme de contrast la scări mari și duc la deteriorarea generală a materialului în vrac. Pe de o parte, scalele de lungime mică implică interacțiuni prin asperitate simplă sau câteva contacte; pe de altă parte, macrowear implică contacte de asperitate multiple. În consecință, devine esențial să se reducă distanța dintre diferite scale de lungime atunci când se estimează uzura. Un model de uzură pe scară largă a fost dezvoltat de Balani și colab. Unde proprietățile în vrac, cum ar fi duritatea (H) și rezistența la rupere (K), pot fi corelate cu volumul macrowear; în consecință, poate fi estimată presiunea critică necesară pentru a declanșa o fisură în timpul uzurii.44 Volumul Macrowear (Wv) care rezultă din abraziune cu presiunea aplicată (p) și duritatea corespunzătoare pot fi utilizate pentru a evalua constanta de uzură (k) ca 45:

$$k = \frac{W_{\nu}H}{p} \tag{9.1}$$

Constanta k poate fi calculată prin ajustarea sarcinii aplicate în vrac, impresionată de un știft de abrazare, la pierderea de volum de uzură rezultată. Valoarea lui k reprezintă dependența presiunii aplicate în pierderea de uzură rezistată de duritatea inerentă a materialului. Dependența K și H la macroscală cu Wv poate fi descrisă în continuare printr-o ecuație modificată, din care exponentul de rezistență la fractură (a) poate fi calculat ca 46:

$$a = \frac{-\ln(W_v + H^b)}{\ln K} \tag{9.2}$$

unde b ~1.5 pentru ceramică. [47] În consecință, exponentul de rezistență la fractură a, determinat din pierderea volumului de uzură poate fi montat parametric pentru a se potrivi dependenței menționate anterior în ecuația 9.2. Mai târziu, rezistența la rupere (K) poate fi cuplată cu fricțiunea (f) care apare la asperitate locală pentru a scala o presiune critică de contact (Pcr), care inițiază crăparea în acoperire în timpul machetei sau nano-uzurii. Corelația presiunii de contact cu proprietățile materialului calculate anterior (k și a) este apoi prezentată ca [48]:

$$P_{cr} = \frac{4.5}{1+10f} \frac{\left(k \ p \ W_p^{-\frac{b+1}{b}}\right)^{\frac{b}{a}}}{\sqrt{\pi a_0}} \tag{9.3}$$

unde a0 a fost luat ca dimensiune a resturilor uzate. În funcție de rezistența la fractură (K, macroproprietatea), duritatea (H, macroproprietatea) și coeficientul de frecare, f (nanoproprietatea) și inserarea parametrilor calculați (k și a) din ecuațiile 9.1 și 9.2, presiunea critică (Pcr) că inițiază crăparea poate fi calculată. În consecință, o analogie similară poate fi trasă cu privire la conceperea unei hărți a mecanismelor de întărire (în termeni de E și H) la nivel multi-scară.

9.6. PROTECȚIA CERAMICĂ CONTRA COROZIUNII

Coroziunea este una dintre cele mai frecvente modalități prin care metalele și aliajele se degradează. Dar materialele ceramice, fiind forma stabilă a elementelor (cum ar fi oxidul, carbura, nitrura, borura), formează o fază stabilă cu energie scăzută. Plăcile ceramice sunt adesea utilizate ca mese de lucru pentru a rezista la deteriorarea cauzată de scurgerile chimice pe o suprafață. Sunt rezistente și la coroziune la temperaturi ridicate. Temperatura joacă un rol

critic în controlul vitezei de reacție și se observă că fiecare creștere a temperaturii de 10 ° C dublează cinetica unei reacții chimice controlate prin difuzie.

În consecință, prezența parametrilor secundari (cum ar fi umiditatea, mediul salin sau cuplarea galvanică) poate modifica din nou comportamentul de coroziune al materialelor de bază. Cu toate acestea, rezistența ceramicii apare din natura lor neconductivă electrică, care nu permite formarea unei celule galvanice complete. Literatura conține o mulțime de date despre rezistența acidă a ceramicii, în timp ce datele privind rezistența ceramicii în medii alcaline sunt limitate. Pierderea în greutate a Al2O3 și a SiC în diferite medii acide și alcaline este prevăzută în Tabelul 9.2.

Tabelul 9.2. Pierderea în greutate a ceramicii Al₂O₃ și SiC în diverse medii acide și alcaline [49]

	Conținut	Temperatura	Pierderea de greutate (mg/(cm ³ an))			
Reactant	de masa (%)	tratamentului (°C)	SiC recristalizată	SiC (12%wt Si)	Alumină sinterizată (99%wt Al2O3)	
H_2SO_4	98	100	1,8	55	65	
HNO ₃	70	100	<0.2	0,5	7	
H ₃ PO ₄	85	100	<0.2	8,8	<1000	
HCl	25	70	<0.2	0,9	72	
HF	53	25	<0.2	7,9	20	
HF+HNO ₃	10+57	25	<0.2	<1000	16	
NaOH	50	100	2,5	<1000	75	
КОН	45	100	<0.2	<1000	6	

Adesea, măsurarea pierderii în greutate de către diferiți cercetători se bazează pe substanțele chimice disponibile (de puritate și concentrație diferite). În al doilea rând, diferite metode de măsurare și condiții de mediu diferite adaugă la complexitatea măsurării pierderii în greutate 48. Rezistența chimică a diferitelor alte ceramice este prezentată în Tabelul 9.3.

Tabelul 9.3. Rezistența chimică a diferitelor materiale ceramice [48]

Material	Standard de referintă	Pierderea de masă, %		
Water far	Standard de refermiça	Rezistență la acid	Rezistență la baze	
Corundum topit electric	TU 3988-064-00224450-94	99,79	99,99	
Periclaz topit electric	TU 14-8-448-83	52,87	97,55	
Mulit topit electric	TU 14-8-450-83	98,53	98,23	
Zirconia topit electric	TU 48-4-489-87	83,54	99,99	

Cuartz topit (99,9%SiO2)	TU-14-8-487-85	99,27	82,27
Carbură de Si	GOST 3647-80	99,99	98,62

În mod ideal, punctul de topire mai ridicat al ceramicii face o difuzie ionică scăzută. Compoziția chimică a ceramicii este foarte stabilă, iar condițiile corozive sunt bine suportate de ceramică. Rezistența chimică a ceramicii permite utilizarea lor în pardoseli chimice, cuțite de tăiere chimice, implanturi corporale rezistente la medii ostile (cum ar fi HAp, Al₂O₃, ZrO₂) și TBC. Acest lucru le permite să fie în contact cu mediile agresive și să supraviețuiască expunerii pe perioade prelungite, fără a fi deteriorate.

9.7. MATERIALE CERAMICE OPTIC TRANSPARENTE

Ceramica transparentă se încadrează în clasa aplicațiilor avansate pentru crearea de panouri și lentile fără zgârieturi pentru telescoape, armuri și alte materiale rezistente la impact, dispozitive optice rezistente la uzură, ferestre cu izolație termică la temperaturi ridicate pentru cuptoare etc. Modulul elastic ridicat, rezistența și rezistența ridicată la uzură pot rezista la impacturi și daune mari. Transmitanța lor poate fi utilizată în dezvoltarea de lasere, scintilatoare, ochelari, izolații, imagistică medicală și așa mai departe. Răspândirea luminii prin caracteristici microstructurale (cum ar fi porozitatea și limitele grăunților) limitează traversarea luminii prin materiale. Lumina este împrăștiată atunci când întâlnește un obstacol a cărui dimensiune este similară cu lungimea de undă a luminii. Pentru vizibil, lumina (lungimi de undă de 400–700 nm), caracteristicile submicronice apărute la locurile de porozitate și limitele grăunților împrăștiază incoerent lumina fie la interfețe, fie la suprafețe de porozitate deschise.

Cristalitele fine dintr-o ceramică policristalină nu permit împrăștierea coerentă; astfel lumina nu iese coerent și este absorbită prin pierderi de dispersie inelastice. Cu toate acestea, atunci când aceste caracteristici sunt reduse la niveluri mult sub dimensiunea de 100 nm, împrăștierea luminii nu are loc deoarece lumina nu mai poate întâlni aceste caracteristici ca obstacole, rezultând o ceramică transparentă.

9.8. VESELĂ ȘI SCULTURĂ CERAMICĂ

Ceramica a fost folosită mult timp în istoria antică pentru fabricarea olăritului. Natura lor chimică inertă și întreținerea fără griji au atras oamenii să le arhiveze ca vaze, plăci, figuri, sculpturi și așa mai departe, originea lor datând din 30.000 î.Hr. Ceramica chineză a căpătat importanță încă din anul 400 d.Hr., iar frumoase sculpturi ceramice sunt observate și în istoria modernă europeană (din 1700 d.Hr.). Acestea includ diverse culori obținute pe suprafața ceramicii prin aplicarea de pelicule subțiri de interferență sau diferite straturi compoziționale, care oferă culori diferite suprafeței. Astfel, aceste suprafețe pot rămâne mii de ani fără oxidarea suprafeței și își pot păstra calitatea.

În rezumat, acoperirile ceramice sunt utilizate pe scară largă, în principal pentru rezistența la oxidare la temperatură înaltă, coroziune și uzură și pentru toleranță la deteriorare. Mai mult, acoperirile ceramice sunt de asemenea utilizate pentru o durată de viață îmbunătățită a componentelor datorită durității superioare și rezistenței la uzură în comparație cu metalele și polimerii. Acoperirile biologice au devenit, de asemenea, utilizate pe scară largă într-o varietate de aplicații, iar apariția unor aplicații mai noi pentru materiale optice, dielectrice, estetice, de izolare și așa mai departe a îmbunătățit și utilizarea materialelor ceramice.

Cheia utilizării acoperirilor ceramice este expunerea suprafeței unui component la condiții extreme, în timp ce structura subterană se bucură de condiții de lucru. Astfel, acoperirile ceramice sporesc valoarea și durata de viață a componentelor structurale, păstrând în același timp funcționalitatea întregului sistem.

BIBLIOGRAFIE

[1] P. Fauchais, A. Vardelle and B. Dussoubs. *Quo vadis thermal spraying?* J. Therm. Spray Technol. 10(1) (2001), 44–66.

[2] L.L. Shaw, D. Goberman, R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T. D. Xiao and P.R. Strutt. *The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions*, Surf. Coat. Technol. 130 (2000), 1–8.

[3] E.H. Jordan, M. Gell, Y. H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, S. Jiang, M. Wang, T.D. Xiao,
Y. Wang and P. Strutt, *Fabrication and evaluation of plasma sprayed nanostructured aluminatitania coatings with superior properties*, Mater. Sci. Eng. A 301 (2001), 80–89.

[4] L.T. Kabacoff, *Nanoceramic coatings exhibit much higher toughness and wear resistance than conventional coatings*, AMPTIAC Newsl. 6 (2002), 37–42.

5 H. Chen and C.X. Ding. Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying. Surf. Coat. Technol. 150 (2002), 31–36.

[6] A. Kulkarni, Z. Wang, T. Nakamura, S. Sampath, A. Goland, H. Herman, J. ALlen, J. Ilavsky, G. Long, J. Frahm and R.W. Steinbrech, *Comprehensive microstructural characterization and predictive property modeling of plasma sprayed zirconia coatings*, Acta Mater. 51 (2003), 2457–2475.

[7] J. Gang, J.P. Morniroli and T. Grosdidier, *Nanostructures in thermal spray coatings*, Scr. Mater. 48 (2003), 1599–1604.

[8] Y.C. Zhu, K. Yukimura, C.X. Ding and P.Y. Zhang, *Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying*, Thin Solid Films 388 (2001), 277–282.

[9] J. He, M. Lee, J.M. Schoenung, D.H. Shin and E.J. Lavernia, *Thermal stability of nanostructured Cr3C2-NiCr coatings*, J. Therm. Spray Technol. 10(2) (2001), 293–300.

[10] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J.Y. Wang, A.H. King and H. Herman. *Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors*, Nanostruct. Mater. 8(1) (1997), 61–74.

[11] A. Jadhav, N.P. Padture, F. Wu, E.H. Jordan and M. Gell, *Thick ceramic thermal barrier coatings with high durability deposited using solution-precursor plasma spray*, Mater. Sci. Eng. A A 405 (2005), 313–320.

[12] S.J. Hong, V. Viswanathan, K. Rea, S. Patil, S. Deshpande, P. Georgieva, T. McKechnie and S. Seal, *Plasma spray formed near-net-shape MoSi2–Si3N4 bulk nanocomposites— structure property evaluation*, Mater. Sci. Eng. A 404 (2005), 165–172.

[13] N. Eigen, F. Gartner, T. Klassen, E. Aust, R. Bormann and H. Kreye, *Microstructures and properties of nanostructured thermal sprayed coatings using high-energy milled cermet powders*, Surf. Coat. Technol. 195 (2005), 344–357.

[14] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal and S. Seal, *Challenges and advances in nanocomposite processing techniques*, Mat. Sci. Engg. R 54 (2006), 121–285.

[15] M. Tului, G. Marino and T. Valente, *Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics*, Compos. Sci. Technol. 201 (2006), 2103–2108.

[16] H. Greuner, H. Bolt, B. Boswirth, S. Lindig, W. Kuhnlein, T. Huber, K. Sato and S. Suzuki, *Vacuum plasma-sprayed tungsten on EUROFER and 316L: Results of characterisation and thermal loading tests*, Fus. Eng. Des. 75–79 (2005), 333–338.

[17] A. Agarwal, T. McKechnie and S. Seal, Net shape nanostructured aluminum oxide structures fabricated by plasma spray forming, J. Therm. Spray Technol. 12 (2003), 350–359.
[18] U. Devi, Microstructure of Al2O3–SiC nanocomposite ceramic coatings prepared by high

velocity oxy-fuel flame spray process, Scr. Mater. 50(7) (2004), 1073–1078.

[19] R. Goswami, H. Herman, S. Sampath, X. Jiang, Y. Tian and G. Halada, *Plasma sprayed Mo–Mo oxide nanocomposites: Synthesis and characterization*, Surf. Coat. Technol. 141 (2001), 220–226.

[20] B. Liang, H. Liao, H. Ding and C. Coddet, *Nanostructured zirconia–30 vol.% alumina composite coatings deposited by atmospheric plasma spraying*, Thin Solid Films 484 (2005), 225–231.

[21] D. Goberman, Y.H. Sohn, L. Shaw, E. Jordan and M. Gell, *Microstructure development of Al2O3-13wt.%TiO2 plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders*, Acta Mater. 50, (2002), 1141–1152.

[22] R.S. Lima and B.R. Marple, *High Weibull modulus HVOF titania coatings*, J. Therm. Spray Technol. 12 (2002), 240–249.

[23] R.S. Lima and B.R. Marple, *Optimized HVOF titania coatings*, J. Therm. Spray Technol. 12 (2003), 360–369.

[24] R.S. Lima and B.R. Marple, From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: A study on the enhancement of the mechanical properties, Surf. Coat. Technol. 200 (2006), 3248–3437.

[25] Y.C. Zhu and C.X. Ding, *Plasma spraying of porous nanostructured TiO2 film*, Nanostruct. Mater. 11(3) (1999), 319–323.

[26] R.S. Lima, A. Kucuk and C.C. Berndt, *Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing*, Mater. Sci. Eng. A 313 (2001), 75–82.

[27] E. Turunen, T. Varis, S.-P. Hannula, A. Vaidya, A. Kulkarni, J. Gutleber, S. Sampath and H. Herman, *Parameter optimization of HVOF sprayed nanostructured alumina and aluminanickel composite coatings*, Surf. Coat. Technol. 200 (2006), 4987–4994.

[28] H. Li, K. A. Khor, R. Kumar and P. Cheang, *Characterization of hydroxyapatite/nanozirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process*, Surf. Coat. Technol. 182 (2004), 227–236.

[29] K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, E. Crumpler and A. Agarwal, *Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro*, Biomaterials 28 (2007), 618–624.

[30] H.C. Gledhill, I.G. Turner and C. Doyle, *In vitro fatigue behaviour of vacuum plasma and detonation gun sprayed hydroxyapatite coatings*, Biomaterials 22(11) (2001), 1233–1240.

[31] M. Gell, E. H. Ordan, Y. H. Sohn, D. Godberman, L. Shaw and T.D. Xiao, *Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings*, Surf. Coat. Technol. 146–147 (2001), 48–54.

[32] Y. Wang, S. Jiang, M. Wang, S. Wang, T.D. Xiao and P.R. Strutt, *Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings*, Wear 237 (2000), 176–185.

[33] P. Bansal, N.P. Padture and A. Vasiliev, *Improved interfacial mechanical properties of Al2O3-13wt%TiO2 plasma-sprayed coatings derived from nanocrystalline powders*, Acta Mater. 51 (2003), 2959–2970.

[34] K.A. Khor, Y.W. Gu, D. Pan and P. Cheang, *Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed HA/YSZ/Ti-6Al-4V composite coating*, Biomaterials 25 (2004), 4009–4017.

[35] G. Skandan, *Processing of nanostructured zirconia ceramics*, Nanostruct. Mater. 5 (1995), 111–126.

[36] Z. Mohannadi, A.A.Z. Moayyed and A.S.M. Mesgar, *Adhesive properties by indentation method of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings*, Appl. Surf. Sci. 253 (2007), 4960–4965.

[37] N. Nomura, T. Suzuki, K. Yoshimi and S. Hanada, *Microstructure and oxidation resistance of a plasma sprayed Mo-Si-B multiphase alloy casting*, Intermetallics 11 (2003), 735–742.

[38] T. Grosdidier, G. Ji and N. Bozzolo, *Hardness, thermal stability and yttrium distribution in nanostructured deposits obtained by thermal spraying from milled-Y2O3 reinforced- or atomized FeAl powders*, Intermetallics 14 (2006), 715–721.

[39] A.L. Vasiliev, N.P. Padture and X. Ma, *Coatings of metastable ceramics deposited by solution precursor plasma spray: I. binary ZrO2-Al2O3 system*, Acta Mater. 54 (2006), 4913–4920.

[40] K.J. Hemker, Understanding how nanocrystalline metals deform, Science 304 (2004), 221–222.

[41] J.R. Vassen, *Densification and grain growth of nano-phase ceramics*, DKG 76(4) (1999), 19–22.

[42] G.P. Sutton and O. Biblarz, *Rocket Propulsion Elements*, 7th ed. John Wiley & Sons, New York, 2001.

[43] K. Upadhya, J.-M. Yang and W. Hoffman, *Materials for ultrahigh temperature structural applications*, Am. Ceram. Soc. Bull. 76(12) (1997), 51–56.

44 K. Balani and A. Agarwal. Multiscale wear of plasma sprayed carbon nanotube reinforced aluminum oxide nanocomposite coating. Acta Mater. 56(20) (2008), 5984–5994.

[45] S.D. Heintze, G. Zellweger and G. Zappini, *The relationship between physical parameters and wear of dental composites*, Wear 263 (2007), 1138–1146.

[46] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi and T. Manfredini, *Wear behavior of thermally sprayed ceramic oxide coatings*, Wear 261 (2006), 1298–1315.

[47] K.H.Z. Gahr, Microstructure and Wear of Materials, Elsevier, Amsterdam, 1987.

[48] H. Kong and M. F. Ashby, *Wear mechanisms in brittle solids*, Acta Metall. Mat. 40 (1992), 2907.

[49] B.L. Krasnyi, V.P. Tarasovskii, E.V. Rakhmanova and V. V. Bondar, *Chemical resistance of ceramic materials in acids and alkalis*, Sci. Ceram. Prod. 61(9–10) (2004), 337–339.

SECȚIUNEA A PATRA

PRELUCRAREA ȘI PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR CERAMICE DURIFICATE

CAPITOLUL 10. OPTIMIZAREA REZISTENȚEI MATERIALELOR CERAMICE PE BAZĂ DE ZIRCONIU

Acest capitol sunt discutate mecanismele majore de durificare în materialele ceramice de zirconiu (ZrO2) cu o atenție deosebită la întărirea prin transformare. Împreună cu fizica și mecanica întăririi transformării, este oferită o înțelegere cuprinzătoare a ZrO2 tetragonal în contextul întăririi transformării indusă de stres. Sunt discutate și alte mecanisme de întărire, de exemplu, microfisurarea și întărirea feroelastică. Este de asemenea abordată cuplarea diferitelor mecanisme de întărire.

10.1 INTRODUCERE

În literatura ceramică, mecanismele de întărire1 au fost clasificate în general în două categorii: una care implică o zonă de proces în jurul vârfului fisurii, cealaltă legată de punerea în funcțiune a fețelor fisurilor prin întăriri (fibre, mustăți). Mecanismul zonei procesului este raportat pentru a spori rezistența intrinsecă a materialului; exemple includ întărirea transformării2 și microfisurarea. Al doilea mecanism, adică punerea fisurilor, este util în întărirea compozitelor cu matrice ceramică (CMC). Printre diverse ceramice tehnice, ZrO2 este cunoscut pentru o combinație excelentă de rezistență ridicată (până la 1 GPa) și rezistență bună la rupere (până la 10 MPa m^{1/2}), iar astfel de proprietăți excelente sunt atribuite mecanismului de întărire a transformării. Prin urmare, întărirea transformării a atras o atenție considerabilă în ultimele decenii. Rezistența obținută cu mecanismul de întărire prin transformare este superioară celei a compozitelor armate cu particule (Al₂O₃ [ZTA] întărit cu ZrO₂) sau mustăți (de exemplu, compozite Al2O3 / SiCW) .3 Diverse materiale ceramice pe bază de ZrO₂, inclusiv zirconiu parțial stabilizat (PSZ), policristalele de zirconia tetragonală (ZTC/ZDC) sunt acum

considerate ca materiale potențiale pentru aplicații structurale, tribologice și biomedicale. în această perspectivă, progresul este realizat atât în ceea ce privește înțelegerea fizicii transformării întăririi 3,4,8-14, cât și exploatarea acesteia pentru a dezvolta materiale întărite.

Restul acestui capitol este organizat în opt secțiuni diferite. Caracteristicile transformării fazei zirconiului tetragonal (t-ZrO2) - zirconiului monoclinic (m-ZrO2) sunt discutate în secțiunea 10.2. Aceasta este urmată de o scurtă descriere a echilibrelor de fază în sistemul zirconia-yttria din secțiunea 10.3. Secțiunea 10.4 discută în mare măsură despre micromecanica întăririi transformării. Unele teorii care explică stabilizarea t-ZrO2 sunt rezumate în secțiunea 10.5. Secțiunea 10.6 discută despre producția și proprietățile ceramicii Y-TZP. În secțiunea 10.7, rolul a diverselor variabile microstructurale în întărirea transformării este discutată. În secțiunea 10.8, sunt menționate mecanisme suplimentare de întărire. În cele din urmă, cuplarea diferitelor mecanisme de întărire este abordată în secțiunea 10.9.

10.2. CARACTERISTICI DE TRANSFORMARE ALE ZIRCONIEI TETRAGONALE

Structurile cristaline ale celor trei faze majore de zirconiu au fost prezentate mai devreme în capitolul 2 (Fig. 2.15), iar informațiile cristalografice detaliate despre diferiți polimorfi ZrO2 pot fi găsite în Ref. [15]. Se poate reitera aici că zirconia cubică are fluorita ideală structură, în timp ce celelalte polimorfe (tetragonale și monoclinice) au o structură de fluorit distorsionată.16 Se știe că zirconia nedopată prezintă următoarele tranziții de fază:

$$\begin{array}{c} monoclinic(m-ZrO_2) & \xrightarrow{1170^{\circ}C} tetragonal(t-ZrO_2) \\ & \xrightarrow{2370^{\circ}C} cubic(c-ZrO_2) \xrightarrow{2680^{\circ}C} liquid \end{array}$$

Transformările dintre cele trei polimorfe trebuie luate în considerare în ceea ce privește procesarea și proprietățile mecanice (rezistență, rezistență etc.) ale ceramicii de zirconiu. Se recunoaște 3,4,6 că transformarea t \rightarrow m în zirconiu este o transformare martensitică termică reversibilă și o astfel de transformare implică o istereză de temperatură mare (~200 ° C), o modificare a volumului (4-5%) și o cantitate considerabilă a solicitării de forfecare (14-15%). Mai mulți dopanți, de exemplu, yttria și ceria, sunt adăugați pentru a stabiliza faza tetragonală și / sau cubică la temperatura camerei (RT) .[4] Deși c-ZrO₂, t-ZrO2 și m-ZrO2 sunt fazele raportate frecvent, alte zirconii fazele, de exemplu, tetragonal netransformabil (t'-ZrO2) 17 și romboedru (r-ZrO₂), 16,18 pot fi găsite în anumite condiții. Stabilitatea extremă a fazei t'-ZrO₂ este legată atât de un conținut mai ridicat de dopant, cât și de o dimensiune mai fină a domeniului (~0,1µm). Important, nu se raportează că t'-ZrO₂ suferă transformări de fază în m-ZrO₂; în schimb, întărirea în prezența t'-ZrO₂ este atribuită comutării domeniului feroelastic, așa cum este discutat mai târziu. Se știe că transformarea martensitică a t-ZrO₂ în m-ZrO₂ este indusă fie în timpul răcirii termice, fie prin aplicarea solicitărilor externe. [3,4] Transformarea martensitică indusă de stres a t-ZrO₂ îmbunătățește rezistența, iar acest fenomen este cunoscut sub numele de transformare întărire. Din punct de vedere mecanic, transformarea t→m ZrO₂ are loc de obicei în două etape majore.16 În prima etapă, tranziția de la tetragonal la monoclinică are loc prin deplasarea prin forfecare a ionilor de zirconiu, iar în a doua etapă migrația difuzivă a ionilor de oxigen către respectivii lor locurile din simetria monoclinică au loc.

Deplasarea ionilor de oxigen din pozițiile ideale de fluorită a fost confirmată experimental prin difracție de raze X (XRD). [19] Tranziția inversă a structurii rețelei de la simetria m la simetria t și migrarea Zr^{+4} și O^{-2} ionii la pozițiile lor respective sunt controlați de deplasările difuzive ale ionilor respectivi [20].

10.3. ECHILIBRUL DE FAZE ȘI MICROSTRUCTURA

O caracteristică importantă a echilibrelor de fază ZrO2 – Y2O3 este stabilizarea fazelor cubice și tetragonale la temperatură ridicată. Duwez și colab. a făcut o încercare inițială de a investiga echilibrele de fază în sistemul zirconia-yttria.21 O evaluare critică termodinamică și o diagramă de fază modificată au fost ulterior propuse de Srivastava și colab.22 Relațiile de fază larg acceptate au fost furnizate de Scott în 1975.20 -experimentul XRD de temperatură (HTXRD), s-a confirmat că faza tetragonală ar putea fi reținută la răcirea rapidă și în ceramica ZrO2 cu o mărime a grăuntelui mai fină decât o valoare critică (așa cum se va discuta mai târziu). Partea bogată în zirconiu a diagramei de fază este prezentată în Figura 10.1.



Figura 10.1. Partea bogată în ZrO2 a diagramei de fază din sistemul ZrO2 – Y2O3 (după Scott20). Regiunile umbrite indică compozițiile și temperaturile de sinterizare utilizate în mod obișnuit pentru Y-TZP și Y-PSZ.

Compoziția tipică și intervalul de temperatură de sinterizare pentru Y-TZP și Y-PSZ sunt, de asemenea, ilustrate în Figura 10.1. Datele termodinamice măsurate experimental, precum și o analiză mai bună a stabilității fazei în sistemul ZrO2 – Y2O3 sunt raportate în altă parte.23-25

Microstructura și proprietățile TZP, PSZ și ZTC pot fi găsite în altă parte.26-29 TZP conține aproape 100% fază ZrO2 tetragonală stabilizată prin adăugări de yttria sau ceria (Fig. 10.2a).



Figura 10.2. Microstructuri reprezentative care arată distribuția și morfologia fazei de zirconiu tetragonal: (a) particule tetragonale echiaxate poligonale într-un 3Y-TZP102; (b) zirconia tetragonală în formă lenticulară precipită într-o matrice cubică a unei ceramice Mg-PSZ 5.

Dimensiunea tipică a grăunților TZP este de aproximativ 0,2-1 µm. 7 În ceea ce privește nomenclatura, ceramica TZP este adesea prefixată cu "Ce-" sau "CeO2-" pentru a indica ceramica stabilizată cu ceria sau cu "Y-" sau "Y2O3-" pentru a indica ceramica stabilizată prin yttria. De asemenea, un număr din fața acronimului înseamnă în general procentul molar de dopant. De exemplu, 3Y-TZP este acronimul pentru ceramică de zirconiu 3% • mol% yttriastabilizată.

Cele două materiale TZP cele mai cercetate sunt Y-TZP și Ce-TZP, stabilizate de yttria și, respectiv, ceria. În comparație cu TZP, PSZ se caracterizează printr-o microstructură cu granulație grosieră cu precipitatele t-ZrO2 încorporate în matricea c-ZrO2. faza tetragonală în formă de lentilă este precipitată într-o matrice de zirconiu cubică (vezi Fig. 10.2b).

10.4. TRANSFORMAREA LA DURIFICARE

Întărirea transformării se referă la fenomenul conform căruia faza t-ZrO₂ suferă o tranziție de fază la simetria monoclinică stabilă (Fig. 10.3a) în câmpul de tensiune de tracțiune din jurul unei fisuri de propagare [4]. Expansiunea volumului concomitent (4-5%) implicată în astfel tranziția de fază introduce o tensiune netă de compresiune în zona procesului din jurul vârfului fisurii [30]. Aceasta reduce în esență factorul de intensitate a tensiunii locale a vârfului fisurii, precum și forța motrice pentru propagarea fisurii. Rezultatul net este o creștere a rezistenței (vezi Fig. 10.3b).

Mecanismul de durificare a transformării poate fi descris printr-o modificare a factorului de intensitate a solicitării externe,

$$\Delta K = K_{tip} - K_{\infty} \tag{10.1}$$

Protecția vârfului fisurii are loc numai atunci când factorul de intensitate a tensiunii vârfului fisurii (K_{tip}) este mai mic decât cel care apare datorită tensiunii aplicate (K_{∞}), adică $\Delta K < 0$. Întărirea este, prin urmare, exprimată prin parametrul ΔKc , care nu este altceva decât (- ΔK).



Figura 10.3. (a) Transformarea fazei în zirconiu indusă de încălzirea şi răcirea termică, adăugarea de oxizi dopanți sau prin constrângeri elastice şi mărimea grăunților. (b) Schemă care arată transformarea de fază indusă de stres a particulelor de zirconii tetragonale metastabile în câmpul de solicitare al vârfului fisurii
Săgețile din (b) indică generarea de tensiune reziduală de compresiune datorată expansiunii volumului indusă de transformare şi constrângerii microstructurale. [150]

Pentru contribuția eficientă a durificării transformării, este necesară păstrarea cantității maxime de t- ZrO_2 la RT sau la temperatura de aplicare cu transformabilitate optimă. În literatura de întărire a transformării, transformabilitatea [3,4,12,16,17] este înțeleasă ca ușurința cu care t- ZrO_2 se transformă în m- ZrO_2 în câmpul de solicitare a vârfurilor fisurilor.

10.4.1. Termodinamica transformării

O scurtă analiză termodinamică este prezentată în continuare pentru a descrie fenomenul de întărire a transformării. Abordarea termodinamică a fost propusă mai întâi de Lange 31 și ulterior modificată de Becher [32]. Schimbarea totală a energiei libere pe unitate de volum ($\Delta Gt \rightarrow m$) pentru transformarea constrânsă poate fi descrisă prin următoarea expresie:

$$\Delta G_{t \to m} = -\Delta F_{CH} + \Delta U_e + \Delta U_s - \Delta U_I \tag{10.2}$$

unde ΔF_{CH} este schimbarea energiei fără substanțe chimice, ΔU_e este schimbarea energiei fără solicitare asociată cu transformarea, ΔU_S este modificarea energiei libere de suprafață și ΔU_I este densitatea energiei de interacțiune (legată de aplicarea stresului extern). Din aceasta, este clar că schimbarea totală a energiei libere de transformare poate fi mărită și t-ZrO₂ poate fi reținut în oricare sau în toate modurile următoare (a se vedea Fig. 10.3a):

(a) O scădere a schimbării energiei libere de substanțe chimice de către dopanți adecvați (yttria, ceria, calcia, magnezia etc.)

(b) O creștere a schimbării energiei fără solicitare prin dispersarea fazei tetragonale întro matrice elastică constrângătoare (cum ar fi alumina, zirconia cubică etc.)

(c) O creștere a schimbării energiei libere de suprafață, de exemplu, prin reducerea dimensiunii grăunților tetragonale

Abordarea echilibrului energetic relevă în esență că transformarea t \rightarrow m a particulelor constrânse de t-ZrO2 este posibilă atunci când densitatea energiei de interacțiune echilibrează doar suma tensiunii, a energiei de suprafață și a energiei libere chimice. Astfel, se poate ajunge la următoarea definiție a stresului critic de transformare (σ_c):

$$\sigma_c = \Delta S \frac{(M_s - T)}{\varepsilon^t} \tag{10.3}$$

unde ΔS este modificarea entropiei asociate, M_S este temperatura de transformare martensitică, T este temperatura de interes și ε_t este solicitarea de transformare. În urma relației din ecuația precedentă, stresul critic, la care începe transformarea indusă de stres, este redus pe măsură ce temperatura M_s se apropie de temperatura de interes.

10.4.2. Modelare micro-mecanică

În ultimele decenii, s-au depus eforturi extinse în dezvoltarea unui cadru teoretic pentru a prezice creșterea durității datorită transformării induse de stres [4,17,33–37]. Există două abordări echanistice: abordarea intensității stresului și abordarea integrală de conservare. Un tratament matematic detaliat al acestor abordări este dat în altă parte [5,6,37]. Așa cum s-a menționat mai devreme, întărirea îmbunătățită a transformării se realizează numai în timpul creșterii fisurilor, adică pe măsură ce zona de transformare se dezvoltă în jurul vârfului fisurii (vezi Fig. 10.4) - un fenomen demonstrat în curba de rezistență (cunoscută popular cu denumirea de Curba R). Evoluția unei curbe R poate fi descrisă prin trei etape consecutive: zona frontală, zona parțială și zona extinsă. Dacă câmpul de deformare pe distanțe lungi este pur dilatator, nu s-ar putea realiza nicio contribuție din zona frontală la creșterea durității ($\Delta K = 0$). În zona parțială, în care se transformă doar o fracțiune finită a fazei tetragonale transformabile, are loc ecranarea vârfului fisurii. În cele din urmă, ecranarea vârfurilor de fisuri atinge valoarea stabilă în zona extinsă complet dezvoltată, în interiorul căreia cantitatea maximă de particule tetragonale a fost deja transformată în fază monoclinică.



Figura 10.4. Reprezentarea schematică a evoluției unei curbe R pentru materialele ceramice durificate prin transformare [3].

McMeeking și Evans 12 și Budiansky și colab.33 au evaluat dimensiunea zonei de transformare cu propagarea crack-ului Mode I, presupunând că toate particulele din zona procesului se transformă ireversibil. Budiansky și colab.33 au venit cu următoarea expresie pentru dimensiunea zonei de transformare (h):

$$h = \frac{\sqrt{3}(1+\nu)^2}{12\pi} \left(\frac{K_{\infty}}{\sigma_c}\right)^2$$
(10.4)

unde v este raportul lui Poisson, K_{∞} este factorul de intensitate a stresului datorat stresului aplicat, iar σ_c este stresul de transformare critic. Din această relație, este clar că o mare zonă de transformare se poate dezvolta atunci când stresul critic de transformare este scăzut.

Ambele modele analitice formulate de McMeeking şi Evans 12 şi Budiansky şi colab.
33 poate prezice o creştere a durității tensiunii plane supercritice aproape similare (ΔKc),

$$\Delta K_c = 0.22 f E \varepsilon^t \sqrt{h/(1-v)} \tag{10.5}$$

unde f este fracția de volum a fazei tetragonale transformată în zona de transformare, E este modulul compozit, iar et este solicitarea de dilatație implicată în transformare. Prin urmare, nivelul de protecție a vârfurilor fisurilor datorită transformării induse de stres poate fi legat de dimensiunea zonei de transformare și fracția de volum a particulelor transformabile de t-ZrO2. În majoritatea modelelor micromecanice, se presupune că transformarea indusă de stres este controlată pur de stresuri hidrostatice. Cu toate acestea, transformarea fiind de natură martensitică, tensiunile de forfecare ar trebui să joace un rol important atunci când transformarea implică în special fenomene de înfrățire induse de deformare. [34–36] Evans și Cannon [2] au considerat posibila influență a forței de forfecare și au oferit următoarea expresie pentru îmbunătățirea rezistenței:

$$\Delta K_c = 0.38 f E \varepsilon \sqrt{h} / (1 - v) \tag{10.6}$$

Această expresie indică faptul că se poate prezice un nivel mai ridicat de întărire a transformării atunci când sunt luate în considerare atât componentele de forfecare, cât și cele dilatatorii ale solicitării de transformare.

10.5. STABILIZAREA ZIRCONIEI TETRAGONALE

În contextul general al întăririi transformării, transformabilitatea fazei tetragonale stabilizate joacă un rol important 12,16,17 și, prin urmare, transformabilitatea t-ZrO2 ar trebui discutată mai detaliat. Subbarao a sugerat că dimensiunea, încărcătura, și cantitatea de cationi dopanți influențează stabilizarea.38 În experimentele cu diferite adăugări stabilizatoare, Kim a observat39 că tetragonalitatea, exprimată prin raportul "c / a", este considerabil modificată prin adăugarea dopantului. Morinaga și colab.40 au postulat că deplasarea anionilor de oxigen din

pozițiile lor ideale în structura fluorită influențează stabilitatea. Yoshimura a studiat stabilitatea fazelor de zirconiu la temperaturi ridicate, atât din punct de vedere termodinamic, cât și din aspect cinetic. 41 Din aspectul termodinamic, energia liberă a t-ZrO2 scade odată cu creșterea conținutului de dopant. Alternativ, faza metodabilă termodinamic poate fi reținută la RT, dacă nu este disponibilă suficientă energie de activare (ΔG *) pentru a depăși bariera energiei de activare a transformării.

Hillert [42] și alții [43] au raportat că locurile libere de oxigen joacă, de asemenea, un rol important în stabilizarea fazei tetragonale. Adoptând notația Kröger – Vink [1], reacția de defect pentru dopajul zirconiului dopat cu yttria poate fi scrisă ca:

$$Y_2 O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + 3O_o^x + V_o^{..}$$
(10.7)

unde Y_{Zr} indică faptul că un atom Y înlocuiește și ocupă situl Zr-zăbrele, O_o^x reprezintă un atom de oxigen care ocupă un sit zăbrele normal și $V_o^{..}$ exprimă formarea locului liber în situl zăbrelei de oxigen. Creșterea numărului de locuri libere de oxigen crește tulburarea sistemului $ZrO_2 - Y_2O_3$ și crește stabilitatea fazei tetragonale. 44 S-a recunoscut pe scară largă că t-ZrO₂ poate fi stabilizat la RT numai dacă se păstrează o dimensiune critică a grăunților în microstructurile sinterizate. Din aspectul termodinamic, 45 se poate ajunge în cele din urmă la condiția în care t-ZrO₂ cu o mărime a grăuntelui d <dc se va transforma în câmpul de solicitare a vârfului fisurii:

$$-\Delta U_l = 6\Sigma\Delta S \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_c}\right) \tag{10.8}$$

unde $\Sigma \Delta S$ denotă suma tuturor termenilor de energie interfațială, adică $\Delta U_e + \Delta U_s$.

Garvie a propus, de asemenea, că există un interval de dimensiuni critice $(d_{cl}-d_{cu})$, în cadrul căruia particulele reținute de t-ZrO₂ se pot transforma în câmpul de solicitare aplicat. sub care o particulă nu se poate transforma chiar dacă densitatea energiei de interacțiune depășește densitatea de energie a tensiunii dilatative legată de transformare. Limita superioară a intervalului (d_{cu}) implică în esență faptul că, atunci când particulele sunt mai mari decât dcu, ele se vor transforma spontan în m-ZrO₂ în timpul răcirii de la temperatura de sinterizare. Acest lucru ar duce la scăderea proprietăților mecanice - în special a rezistenței.

În cele din urmă, factorii critici, în contextul stabilității t-ZrO2 încorporat într-o matrice ceramică (Mg-PSZ, ZTA etc.), includ constrângerea matricei, tensiunea reziduală termică, compoziția chimică și bariera de transformare a nucleației. [47] Garvie a raportat că gama de dimensiuni critice pentru compozitele Ca-PSZ și $Al_2O_3 - ZrO_2$ este de 62-95 nm și respectiv 0,38-0,45 µm. [45]

10.6. PRODUCȚIA ȘI PROPRIETĂȚILE MATERIALULUI CERAMIC Y-TZP

Este bine cunoscut faptul că rezistența și rezistența la rupere a ceramicii structurale depinde puternic de mărimea particulelor, chimia pulberii de pornire și parametrii de sinterizare. [48] De la mijlocul anilor 1990, au fost dezvoltate mai multe tehnologii noi pentru producerea pulberi submicronice, ultra-ZrO₂ cu o distribuție redusă a mărimii [49]. Diferitele metode de prelucrare a pulberii includ coprecipitarea hidroxidului sau hidroliza alcoolului, [46] precipitarea gelului, [50] tehnici de microemulsie, [51] sinteză sol-gel, [50] sinteză hidrotermală, [52] și reacție în fază gazoasă - acoperire cu plasmă , [53,54]. Doar prima și ultima metodă sunt utilizate în producția la scară largă de pulberi de zirconiu pentru fabricarea ceramicii t-ZrO₂. În metoda de coprecipitare, [55] pulberile dopate cu yttria sunt obținute prin levigarea cu amoniac a soluției de ZrOCl2 și YCl3 / Y (NO3) [3]. Pe ruta de acoperire cu plasmă, yttria este măcinată împreună cu pulberile de bază ZrO₂ produse prin descompunerea pulberilor dopate cu Y₂O₃ folosind o metodă de "uscare în suspensie" [55,56].

Metoda de sinterizare de ultimă generație și noile căi de procesare pentru ceramica pe bază de zirconiu au fost raportate într-o lucrare din 1996.53 De obicei, ceramica Y-TZP poate atinge densitatea maximă prin sinterizare în intervalul de temperatură 1400-1600. ° C timp de 1-2 ore în aer. În acest caz, timpul și temperatura de sinterizare trebuie optimizate pentru a limita creșterea grăunților pentru a obține o dimensiune critică a grăunților (dcl <d <dcu). Pentru a atinge microstructura complet tetragonală în ceramica 3Y-TZP, mărimea critică a grăunților trebuie să fie sub 0,8â • >µm.31 Paek și colab. a studiat influența atmosferei de sinterizare (O2, N2) asupra densificării 3Y-TZP.57 Y-TZP-urile pot fi sinterizate prin presare la cald (1400-1500 ° C timp de 1 oră în vid) sau prin sinterizare-presare izostatică la cald (sinterizare) HIPing) pentru a atinge densitatea maximă.53 Utilizarea tehnicilor avansate de densificare, cum ar fi sinterizarea cu microunde (MW) 58 și sinterizarea cu plasmă scânteie (SPS), 59-62 permite densificarea Y-TZP-urilor cu microstructură mai fină și proprietăți îmbunătățite. În ruta de sinterizare MW, utilizarea tijelor de SiC (constantă dielectrică ridicată) ca susceptori într-o cavitate MW este adoptată pentru a facilita absorbția energiei MW de către ZrO2 (constantă dielectrică scăzută), ceea ce duce ulterior la densificarea de obicei la aproximativ 1400 ° C în 15–20 minute. Traseul SPS este utilizat pe scară largă pentru a produce ceramică nanostructurată.63 Ceramica Y-TZP cu mărimea grăunților de ~100-nm a fost raportată că este sinterizată la o temperatură mai mică de 100-200 ° C și într-un timp mai scurt (~5 minute) decât sinterizarea convențională traseu. [63]

În ceea ce privește proprietățile mecanice, duritatea Y-TZP se situează în intervalul 11-13 GPa. Într-un studiu experimental, Hannink a măsurat o rezistență mai mare de 1300-1500 MPa pentru probele Y-TZP HIPed (1400 °C, 150 MPa). după HIPing la 1500 ° C timp de 0,5 ore în 150 MPa.

Datele de rezistență din literatură, măsurate de mai mulți cercetători, sunt rezumate în Tabelul 10.1. Rezistența raportată, variind între 2 și 20MPa m1 / 2, depinde de parametrii de sinterizare și de variabilele microstructurale. Valorile de rezistență măsurate sunt, de asemenea, dependente de tehnicile de măsurare, care pot fi clasificate în general în (a) fisuri lungi și (b) metode de fisurare scurte. Singurele tehnici cu grindă cu muchie crestată (SENB) și grindă cu crestătură V cu crestătură simplă (SEVNB) sunt clasificate în prima categorie, ale cărei detalii pot fi găsite în Ref.63. o indentare este măsurată pentru a determina rezistența prin adoptarea formulărilor stabilite propuse de Anstis și colab., 65 Kaliszewski și colab., 66 Niihara și colab., 67 sau Shetty și colab. (ISB), o probă indentată este fracturată la îndoire și KIc este măsurată din rezistența la eșec urmând metoda propusă de Chantikul69 sau Cook și Lawn.70 Evaluând datele din Tabelul 10.1, se poate observa că metoda de indentare a fost utilizată de mulți cercetători în măsurarea rezistenței ceramicii durificate prin transformare.

Table 10.1 Rezumatul rezultatelor literaturii care raportează rezistența ceramicii ZrO2, stabilizată cu conținut variabil de Yttria

Ytria (mol%)	Procesare	Faze	Dimensiune Grăunți (µm)	K _{Ic} (MPa m ^{1/2})	Rigiditatea	Ref.
2.0	PS, 1500°C, 1 ora	Monoclinc 10%	0.51	5.0	ISB	80
	PS, 1500°C, 10 ore	Monocline 15%	0.89	6.8		
	PS, 1500°C, 80 ore	Monoclinc 20%	1.87	12.4		
2.5	PS, 1400°C, 30 min	78% monoclinc	0.29±0.1	4.8±0.36	Indentare	85
	(pulbere nemăcinată)					
		60% monoclinc	0.35±0.15	4.2±0.32	Indentare	

	PS, 1400°C, 30 min					
	(măcinat la 1 ora)					
1.8	HP	-	-	13.5±0.5	Indentare	94
3.0	-	-	-	11.6	-	9
2.0	-	-	1.5	12		152
	-	-	0.5	7		
2.6	-	-	-	9.5	SENB	140
	-	-	-	5.6	SENB	
2.0	-	-	1.4	17.2	SENB (250 μm	141
					lățimea	
					crestăturii)	
	-	-	1.4	11.2	SENB (93 µm	
					lățimea	
					crestăturii)	
	-	-	1.3	12.3	SENB (130 µm	
					lățimea	
					crestăturii)	
3.0	PS, 1400°C, aer, 15	-	-	6	Indentare	142
	min)					
3.0	-	-	-	10.6	SENB	143
3.0	-	-	-	4.5	Indentare	144
				(K _{platou}		
4.0	-	-	-	3.1	Indentare	
				(K _{platou}		
2.0	-	-	-	4.4	SCF	145
2.0	Presinterizare la	~ 35%	-	5.0	Indentare	146
	1200°C, 12 ore	tetragonal				
	Presinterizare la	~ 55%	-	5.5	Indentare	
	1250°C, 12 ore	tetragonal				
	1200°C, 12 ore și HP	~ 99%	-	11.0	Indentare	
	1450°C, 2 ore	tetragonal				
	1250°C, 12 ore și HP	~ 100%	-	11.0	Indentare	
	1450°C, 2 ore	tetragonal				
3.0	1450°C, 2 ore	25%ZrO ₂ ,75% t	0.3±0.1	5.0		79
		$-ZrO_2$				
3.0	1650°C, 3 ore, aer,	Tetragonal	0.9	4.8±0.2	Indentare	147
	PS					
2.8	HP, 1400°C, 40 min,	-	-	4.6±0.2	Indentare	148
-----	----------------------	--------------------	-------------	---------------------	-----------	------
	Ar, 40MPa					
2.0	HP, 1450°C, 1 ora,	-	0.4	5.9±0.1	Indentare	59
	vac					
3.0		-	0.3	2.5±0.1		
3.0	PS, 1500°C, aer	-	0.83	6.34	Indentare	149
				5.05	SENB	
		-	0.62	5.8	Indentare	
		-	0.86	6.30	Indentare	
		-	1.14	8.2	Indentare	
2.0	PS, 1500°C, 2 ore,	-	-	6.1±0.2	-	153
	aer			K _{platou}		
1.5	1150°C, 2-5 ore, aer	Complet tetragonal	-	11.9-13.9	Indentare	101
2.0			-	13.6-14.8		
3.0	HP, 1450°C, 1 ora,	Complet tetragonal	0.3	3.5±0.1	Indentare	104,
	vac					105
2.8			0.19	8.7±0.3		_
2.0			0.49	10.2±0.5		_
0	PS, 1100°C, 1 ora	~92.2%	0.133±0.014	2.06±0.04	SCF	151
		monoclinic				
0	PS, 1105°C, 5 ore	~91.1	0.163±0.022	2.00±0.13		_
		monoclinic				

10.7. DIFERIȚI FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ TRANSFORMĂRILE DE DURIFICARE A MATERIALELOR CERAMICE

Diversi parametri diferiți care influențează transformabilitatea t-ZrO2 sunt prezentați schematic în Figura 10.5. În subsecțiunile următoare, influența unora se discută parametri microstructurali importanți asupra proprietăților t-ZrO2 și a rezistenței.



Figura 10.5. Rezumatul diferiților parametri care influențează transformarea de durificare și rezistența generală a ceramicii monolitice de zirconiu.

10.7.1. Dimensiunea grăunților

Așa cum s-a menționat mai devreme, mărimea grăunților influențează transformabilitatea și rezistența ceramicii tetragonale-zirconii. [71] Creșterea stabilității t-ZrO₂ cu dimensiunea scăzută a grăunților se datorează eficienței crescute a graniței grăuntelui (GB) în limitarea formei schimbări care însoțesc o transformare martensitică. [72]

O altă posibilă explicație este că numărul unităților de martensită care se pot forma scade pe măsură ce mărimea grăuntelui părinte scade.73 Astfel, pot fi permise mai puține variante de acomodare în interiorul grăunților t-ZrO2 mai fine. Odată cu scăderea mărimii particulelor, domină componenta puternică de forfecare, pe lângă expansiunea izotropă, spre transformarea generală a formei. Dificultatea crescută pentru ca matricea de constrângere să acomodeze ambele solicitări de transformare explică stabilitatea mai mare a grăunților tetragonale mai mici.

Evans și colab. a raportat că microstructura înfrățită a m-ZrO₂ transformat a fost originea acestui efect de dimensiune.[74] Solicitarea de forfecare implicată în transformările martensitice poate fi grealizată prin unul dintre cele două procese de deformare ale rețelei invariante, înfrățire sau alunecare.

În mod clar, cu cât densitatea dublă este mai mare, cu atât este mai mică schimbarea energiei de deformare (ΔUe)* sau cu atât este mai mare schimbarea energiei interfațiale (ΔUs). 75 "Efectul de dimensiune" ar putea fi explicat în continuare prin luarea în considerare a termodinamicii transformării (ec. 10.2). * Energia de deformare este dată de Ue = $0.4\mu V (t)^2$., unde μ este modulul de forfecare, γt este energia de deformare, V este volumul particulelor și η este densitatea dublă, adică numărul de gemeni din particula transformată (vezi Ref. [75]).

Concurența dintre cei doi factori de influență (Δ Us și Δ Ue) impune existența unui interval de dimensiuni optim în care se păstrează t-ZrO₂. În acest interval de dimensiuni optime, o fracțiune de volum maxim din faza tetragonală poate fi stabilizată cu o dimensiune specială a grăunților. În plus, toți termenii de energie din ecuația 10.9 depind de volumul particulei tetragonale, cu excepția termenului de energie de suprafață interfacială (Δ Us), care depinde de suprafața particulei. Din considerente simple de energie, se poate prevedea, prin urmare, dependența de mărime a transformării fazei tetragonale.

Ruiz și colab. a raportat influența tratamentului termic asupra rezistenței 3Y-TZP și a explicat rezultatele în termeni de mărime a grăuntelui.[76] Prin recoacerea unei ceramice 2Y-TZP la 1500 °C pentru o gamă de timp variabilă, Swain a obținut o gamă de mărimi tetragonale ale grăunților între 0,4 și 1,9 μ m. [77] Rezistența la transformare a crescut liniar cu mărimea grăunților, cu cea mai mare rezistență de aproximativ (12 MPa m^{1/2}) măsurată la mărimea tetragonală a grăuntelui de 1,9 μ m. În timp ce evaluează influența conținutului de yttria asupra mărimii critice a grăuntelui de curent continuu, Lange a observat că mărimea critică a grăuntelui a crescut de la 0,2 la 1 μ m, pe măsură ce conținutul de yttria a crescut de la 2 la 3% mol, respectiv [78].

Lange a constatat, de asemenea, dependența compozițională a mărimii tetragonale a grăunților în materialele Y-TZP cu un conținut variabil de yttria de 0,8-6,6 mol% .[78] În tabelul 10.1, sunt rezumate datele din literatura de specialitate care dezvăluie relația duritategranulometrie. În general, rezistența la fractură crește odată cu mărimea grăuntelui. O observație importantă este că rezistența SENB ridicată de 17 MPa m^{1/2} poate fi obținută cu mărimea grăunților 2Y-TZP de 1,4 μ m. 75 măsurată la o mărime a grăuntelui de 1,14 μ m.[79]

10.7.2. Forma grăunților și fazele de la limita acestora

În plus față de mărimea grăunților, morfologia grăunților influențează transformabilitatea t-ZrO₂. Morfologia grăunților depinde de compoziția pulberii inițiale, tipul de stabilizator, atmosfera de sinterizare și așa mai departe. -Granuri TZP fără o a doua fază adăugată intenționat.81 După cum se discută mai târziu, fațetele grăunțelor asigură situsuri de nucleație eterogene pentru transformări martensitice. Astfel, particulele bine fațetate pot avea

ca rezultat transformabilitate și rezistență sporite. În contrast, prezența unei faze sticloase amorfe are ca rezultat colțuri rotunjite (vezi Fig. 10.6).



Figura 10.6. Imagini TEM cu câmp luminos care ilustrează schimbarea formei de particule a grăunților tetragonali în 3Y-TZP procesate din pulberi de pornire care conțin cantități variabile de adăugare de SiO2: (a) fațete ascuțite (0% în greutate SiO2) la (b) particule cu margini rotunjite (2,5% în greutate SiO2). 85 Prezența unei faze sticloase intergranulare este indicată de săgețile din (b).

Formarea unui aluminosilicat sau a unei faze sticloase bogate în silice este favorizată în prezența unor cantități mai mari de Al2O3 [86] sau respectiv SiO2 [86] în pulberile de pornire. Analiza microscopiei electronice cu transmisie de înaltă rezoluție - spectrul de pierdere de energie electronică (TEM-EELS) a confirmat prezența unei faze amorfe distincte în ceramica Y-TZP sinterizată în fază lichidă. [83,86] Tsubakino și colab. a demonstrat că utilizarea pulberilor de 3mol% Y-ZrO₂ cu 5,12% în greutate Al₂O₃ și 0,13% în greutate SiO₂ duce la formarea fazei de alumină-silicat cu MgO dizolvat la GB, precum și la joncțiunile triple ale grăunților.86

Se raportează că lățimea fazei GB crește de la 2 nm la 50 nm cu creșterea temperaturii de sinterizare de la 1550 la 1650 ° C. Într-un alt studiu, Morita și colegii săi 85 au obținut 2Y / 3Y-TZP dens folosind pulbere Tosoh grad 3YZrO2 (Al2O3 <50ppm) cu adaos intenționat de SiO2 (0-2,5% în greutate) (Fig. 10.7).



Figura 10.7. Rezumatul datelor din literatură care ilustrează dependența de duritate a mărimii grăunților pentru ceramica 2Y-TZP (a) și 3Y-TZP (b)

Imaginile TEM care arată existența unei faze sticloase bogate în SiO2 amorfe la GB și buzunare triple sunt ilustrate în Figura 10.8. Se poate observa schimbarea formei grăuntelui de la fațete ascuțite (0% în greutate SiO2) la margini rotunjite ale grăuntelui (2,5% în greutate). Analiza prin spectrometrie cu raze X (EDS) dispersivă a energiei a indicat în plus prezența fazei sticloase bogate în SiO2, împreună cu segregarea yttriei la buzunarele triple.





Figura 10.8. (a) Imagine HRTEM a unui buzunar triplu la graniță de grâu care dezvăluie formarea fazei de sticlă în 3YTZP dopat cu 0,3% în greutate SiO2, sinterizat la 1673 K timp de 3 ore în aer. Existența fazei sticloase de-a lungul limitei de cereale ca fază continuă este indicată de săgeți. Spectrele EDS obținute (b și c) confirmă formarea fazei sticloase bogate în SiO2 și segregarea yttriei la buzunarele triple. [85]

Cu toate acestea, proprietatea mecanică (rezistența) nu este măsurată în niciunul dintre studiile menționate anterior. Stemmer și colab. reconfirmat că formarea fazei GB amorfe este dependentă de conținutul de impurități ale pulberilor de pornire ZrO₂. [83] O altă observație este că o puternică segregare a yttriei la limitele grăunților este înregistrată în [3] YTZP sinterizat, indiferent de mărimea grăunților și de nivelul de impuritate.

Umectarea grăunților de zirconiu printr-o fază subțire GB duce la formarea unei rețele intergranulare. Prezența unei faze amorfe continue este îmbunătățită pentru sinterizare prin sinterizare în fază lichidă.88 Repartiția fazei lichide între limitele grăunților și buzunarele multiple de joncțiune a fost legată de temperatura de sinterizare.89 Datele experimentale pentru a arăta influența GB faza de sticlă la rezistența TZP-urilor este totuși limitată. Într-un studiu, 86 s-a raportat că 3Y-TZP-uri sinterizate folosind pulberi de pornire cu un conținut mai mare de impuritate (grad Daiichi, Al2O3, 0,72% în greutate; și SiO2, 0,08% în greutate) prezintă o rezistență mai mare la indentare (3,5 MPa m1 / 2) comparativ cu rezistența (2,5 MPa m1 / 2) măsurată cu 3Y-TZP prelucrate din pulberi de pornire foarte pure (grad Tosoh, Al2O3, <0,005% în greutate; și SiO2, 0,007% în greutate). În viitor, trebuie realizat un set planificat de experimente pentru a confirma influența variației cantității de adaos de alumină sau silice asupra rezistenței Y-TZP-urilor.

10.7.3. Conținutul de Yttria

Eficacitatea întăririi transformării este determinată de natura și cantitatea de cationi dopanți.87-94 Schubert și Petzow au menționat că conținutul de yttria influențează termenul de energie chimică liberă în două moduri independente.În primul rând, subrăcirea necesară stabilizării scade odată cu creșterea conținut de yttria (660 °C pentru 2Y-TZP și 360 ° C pentru 3Y-TZP). În al doilea rând, coeficientul de expansiune termică (CTE) - tensiunile reziduale induse de nepotrivire cresc puternic cu un conținut redus de yttria.

În căutarea unei rezistențe sporite la fracturi, Sakuma și colab. a măsurat o rezistență maximă de 15 MPa m1 / 2 într-o probă cu 1,8â • >mol% yttria.93 Sakuma și colab. a măsurat, de asemenea, rezistența în funcție de conținutul de yttria obținut în ceramica Y-TZP prelucrată prin sinterizare convențională și topire cu arc. Vârful durității se află la aproximativ 2 mol% yttria. Masaki și colab. ceramică de zirconiu procesată stabilizată cu niveluri de yttria între 1,5 și 5,0 mol% folosind calea de presare izostatică la cald (HIP) 95. Rezistența la fractură a ceramicii obținute a crescut neliniar cu scăderea conținutului de yttria de la 2,5 la 2,0 mol%, cu un maxim de 20 MPa m^{1/2} pentru 2Y-TZP. Important, valorile de rezistență măsurate prin indentarea Vickers și metodele ISB au fost comparabile.

Matsui și colab. a raportat că diferența de comportament mecanic a ceramicii Y-TZP cu mărimea medie a grăuntelui echivalentă poate fi atribuită existenței unui conținut critic de yttria (Xcr) .92 % conținut yttria. Pentru ZrO2 tetragonal cu conținut de yttria mai mic decât Xcr, va fi disponibilă o forță motrice mare pentru transformarea tetragonală în monoclinică în timpul răcirii de la sinterizare. Ca urmare, microcrackarea ar rezulta din cauza transformării spontane tetragonale induse termic. Gao și colab. rezistență ridicată măsurată de 1 GPa cu o rezistență de 14MPa m1 / 2 într-un Y-TZP de 2,1mol%, cu o dimensiune a grăuntelui de 2 µm și 70% retenție t-ZrO2.96 În mod similar, este necesară o dimensiune critică a grăuntelui pentru a reține 90 % faza tetragonală.94 De exemplu, mărimea critică a grăuntilor pentru 2Y-TZP este de aproximativ 0,25 µm. Această dimensiune critică a grăunților crește și odată cu continutul stabilizatorului. Datele de rezistență la fracturi, preluate din rapoartele din literatură, sunt reprezentate grafic în funcție de conținutul de yttria din Figura 10.9. În general, tendința este că rezistența crește odată cu scăderea conținutului de yttria. Răspândirea maximă în rezistență se măsoară atât la stabilizarea yttriei la 3 mol%, cât și la 2 mol%. Variația de rezistență este în mare parte legată de variația mărimii grăuntelui și de utilizarea diferitelor tehnici de măsurare a rezistenței. Se poate obține o rezistență ridicată la indentare mai mare de 10 MPa $m^{1/2}$ la un conținut mai mic de yttria mai mic de 2% mol. O observație importantă a fost că rezistența la

indentare de până la 14 MPa m^{1/2} se poate obține cu nanoceramică 1,5Y-TZP, sinterizată la 1150 ° C. [97]

10.7.4. Distribuția Yttriei

În afară de mărimea grăunților și conținutul de yttria, rezultatele experimentale indică faptul că distribuția yttriei este un alt factor cheie care influențează transformarea t-ZrO₂ [98] și rezistența la fractură a monolitilor Y-TZP.[31,91,93,95,99-103] Se raportează că Y -Materialele TZP, prelucrate din pulberi ZrO₂ acoperite cu yttria (pulbere de oxid de titan, clasa TiO₃) și pulberi coprecipitate Y-ZrO₂ prezintă tendințe diferite de rezistență la fractură. Particulele de t-ZrO₂ se obțin prin sinterizare la temperatură ridicată sau prin recoacere postsinterizată pentru perioade mai lungi la temperatură ridicată. [79,80]

Van Der Biest și colegii săi au raportat o abordare interesantă pentru ingineria microstructurii și adaptarea rezistenței ceramicii Y-TZP prin amestecarea pulberilor de zirconiu cu conținut variabil de yttria (3 și 0mol%). 99-103 Pe această cale, este posibil ca rezistența TZP-urilor poate fi îmbunătățită considerabil (până la 10MPa m1 / 2) în comparație cu ceramica coprecipitată 3Y-TZP prin reglarea compoziției de pulbere de pornire. Analiza microstructurală detaliată a sugerat că diferența dintre mărimea medie a grăunților 3Y-TZP coprecipitat (gradul Tosoh, mărimea grăunților de 0,3 μ m) și 2Y-TZP pe bază de amestec de pulbere (denumită în continuare ceramică de grad TM2, mărimea grăunților de 0,5 μ m) ceramica este limitată la mai puțin de 200nm.103 Cu toate acestea, a fost măsurată o diferență semnificativă de rezistență între 3Y-TZP coprecipitat (2,5MPa m^{1/2}) și ceramica TM2 (10MPa m^{1/2}). Toate aceste ceramice Y-TZP au fost presate la cald la 1450 °C timp de 1 oră în vid.

Datele din literatură 80 arată că rezistența la fractură pentru o ceramică Y-TZP pe bază de pulbere coprecipitată cu o mărime medie a grăunților în jur de 0,5 μ m este de aproximativ 6MPa m^{1/2}. Pentru Y-TZP coprecipitate, întărirea crescută a transformării este exprimată, de asemenea, într-o temperatură Ms crescută, deoarece temperaturile Ms ale ceramicii 2Y-TZP coprecipitate și a ceramicii mixte 2Y-TZP (TM2) au fost măsurate la 390 și respectiv 312 ° C. [103] Pe baza teoriei acceptate, temperatura M_s pentru ceramica 2Y-TZP (TM2) cu conținut global de yttria de 2 mol% ar fi trebuit să fie mai mare datorită mărimii mai mari a grăunților. O altă observație cheie este că ceramica TiO₃ prezintă o rezistență excelentă la rupere de 9MPa m^{1/2} la o dimensiune medie a grăunților de t-ZrO₂ de 0.19 μ m (Fig. 10.10), o dimensiune a grăunților la care particulele de t-ZrO₂ coprecipitate sunt greu susceptibile la transformare. Acest lucru indică faptul că Y-TZP bazate pe amestecarea pulberilor 3Y-ZrO₂ cu ZrO₂ nedopărat prezintă un comportament de întărire diferit.



Figura 10.10. Microstructurile sinterizate (a și b), distribuția mărimii grăunților (c și d) și distribuția yttria EPMA (e și f) a două Y-TZP de înaltă rezistență procesate de la 2,8 mol% pornire acoperită cu Y pulbere (Tio3mic) și amestec de 3 și 0 mol% pulberi care conțin Y (ceramică TM2).[103]

Distribuția Yttriei în ceramica TiO₃ (Fig. 10.10 e) este largă și simetrică în jurul valorii de 3mol% yttria. Cu toate acestea, un număr considerabil de zone analizate cu un microanalizator de sondă electronică (EPMA) au fost înregistrate cu un conținut de yttria sub 3mol%. Aceste particule cu conținut scăzut de yttria ar putea fi susceptibile la transformare, deoarece transformabilitatea crește odată cu scăderea conținutului de yttria. Într-adevăr,

observațiile experimentale anterioare au relevat o microstructură miez-coajă (Fig. 10.11) în pulberea yttriacoată pe bază de Y-TZP106 (ceramică TiO₃) și s-a propus că transformabilitatea sporită datorită microstructurii caracteristice miez-coajă este responsabilă pentru rezistența ridicată a acoperirilor de Y-TZP [104].



Figura 10.11. Imagine TEM care dezvăluie microstructura caracteristică miez-jantă într-o ceramică Y-TZP, procesată din pulberi de pornire acoperite cu yttria (după Bowen și colab. [106]). Prezența miezului sărac în yttria duce la transformabilitate și rezistență ridicate.

În 2000, Vleugels și colegii săi au raportat o rezistență ridicată la ceramica TZP procesată din pulberi acoperite cu yttria (metoda "uscării în suspensie").[58, 59]

În schimb, ceramica TM2 prezintă o microstructură mai grosieră cu dimensiuni medii ale grăunților în jur de 0,5 µm (Fig. 10.10b, d). Deși distribuția yttriei în ceramica TM2 este caracterizată printr-o frecvență majoră la 2% mol yttria, au fost înregistrate, de asemenea, o serie de zone analizate EPMA cu mai puțin de 2mol% yttria. Observația indică clar că yttria este redistribuită în timpul sinterizării, rezultând o microstructură cu distribuție eterogenă a yttriei. Mai mult, rezistența ridicată a ceramicii TM2 poate fi atribuită transformabilității sporite cauzate de particulele mai mari cu un conținut mai mic de yttria (2% mol sau mai puțin). Se poate observa aici că ceramica coprecipitată 3Y-TZP prezintă o distribuție mai mică de yttria cu cea mai mare frecvență a conținutului de yttria în jur de 3 mol% .93,103,105 Prin urmare, diferența de distribuție a yttriei poate explica variația durității observată.

Ideea interesantă de a amesteca pulberile ZrO2 cu conținut variabil de yttria este adaptată în continuare în îmbunătățirea durității ceramicii 8Y-TZP.105 Basu și colegii săi au măsurat rezistența ridicată până la [9-10] MPa^{1/2} prin amestecarea pulberilor 8Y-ZrO₂ cu o

cantitate suficientă de ZrO₂ nedopat pentru a obține un conținut global de yttria de 2 mol% .99– 103 În plus, măsurătorile EPMA au stabilit distribuția neomogenă a yttriei în ceramica cu rezistență ridicată. Din observațiile precedente, o distribuție neomogenă a yttriei, observată prin utilizarea pulberilor cu conținut de yttria foarte diferit, este identificată ca unul dintre parametrii cheie în realizarea Y-TZP-urilor cu rezistență ridicată. Pe baza acestor observații, este explicată influența mărimii grăunților și a distribuției yttriei asupra transformabilității t-ZrO₂ (vezi Fig. 10.12).



Figura 10.12. Ilustrație schematică care arată influența combinată a mărimii grăunților și a distribuției yttriei asupra transformabilității t-ZrO2 în ceramica Y-TZP.

Prezența Yttriei mai largi și a distribuției mărimii grăunților duce la transformabilitate ridicată și la ceramică Y-TZP mai dură. Partuiculele cu conținut de yttria inferior cu dimensiuni mai mari ale grăunților tetragonale, din cauza forței motrice mai mari, se transformă în faza monoclinică și ulterior transformarea în particulele cu conținut de yttria mai mare are loc întro manieră autocatalitică, o caracteristică a transformării martensitice. Mai multe discuții despre această explicație plauzibilă cu privire la modul în care distribuția yttriei și a mărimii grăunților pot contribui la o rezistență sporită pot fi găsite în Refs. [59, 93, 103, 107].

10.7.5. Temperatura Ms

Temperatura de debut pentru transformarea martensitică t - m la răcire este definită ca temperatura M_s . Deoarece transformarea martensitică în zirconiu implică o tensiune de dilatare finită, cercetătorii au folosit măsurători de dilatometrie pentru a detecta temperatura M_s . [108-110]. Experimentele de dilatometrie105 pot fi efectuate pentru a studia dependența de

granulație a temperaturii Ms în Ce-TZP și cinetica transformării martensitice în 2Y -Ceramică TZP. Suresh și colab. a observat că mărimea grăunților are o influență semnificativă asupra temperaturii de transformare t - m.

Datele de temperatură de [107] M_s , rezumate din literatura de specialitate, sunt reprezentate în funcție de mărimea grăunților în Figura 10.13. Tendința generală este că Ms crește odată cu mărimea grăuntelui, independent de conținutul de yttria. O altă observație importantă este că Ms crește odată cu scăderea conținutului de yttria (Fig. 10.13).



Figura 10.13. Dependența mărimii cerealelor de temperatura de pornire a transformării martensitice pentru ceramica Y-TZP dopată cu conținut variabil de yttria. [1]

Următoarea expresie analitică poate fi realizată, ilustrând dependența întăririi de temperatura Ms:

$$\Delta K_c = 0.08 f E \varepsilon^2 (1+\nu) K_{\infty} / \Delta S (M_s - T) (1-\nu)$$
(10.9)

Această expresie implică faptul că cu cât este mai mare $(M_s - T)$, cu atât este mai redusă rezistența la transformare. În mod clar, se dorește ca temperatura M_s să fie aproape de RT sau de temperatura de aplicare, astfel încât contribuția la întărirea transformării să fie maximizată.

10.7.6. Dimensiunea și forma zonei de transformare

Mărimea zonei de transformare este utilizată ca variabilă de intrare în teoriile analitice pentru a modela rezistența indusă de transformare. Rose a luat în considerare atât tensiunile de dilatare, cât și cele de forfecare în timp ce investiga evoluția formei și dimensiunii zonei de transformare.111 Presupunerea condițiilor de solicitare plană are ca rezultat o lățime a zonei mai mică decât luând în considerare atât componentele de forfecare, cât și cele de dilatație ale câmpului de solicitare a vârfurilor fisurilor. Bazându-se pe modelul de transformare supercritică, Stump și Budiansky au propus un model rafinat pentru a explica creșterea fisurilor. de dimensiunea fisurii în timpul creșterii inițiale a fisurilor, cu întărirea transformării crescută realizată numai cu creșterea ulterioară a fisurilor, adică cu fisuri lungi (curba R).

Evans și Heuer 112 au propus o relație analitică între dimensiunea zonei de transformare (h) și stresul critic de transformare (σ_c):

$$h = \left[\frac{mK_o}{\sigma_c}\right]^2 \tag{10.10}$$

unde m este o constantă empirică și K_0 este rezistența matricei. Astfel, creșterea dimensiunii zonei de transformare (h) cu scăderea corespunzătoare a tensiunii critice de transformare (σ_c) este baza pentru obținerea unei contribuții sporite de la întărirea transformării. Diferite tehnici experimentale, de exemplu, XRD, 113 microscopie electronică de transmisie, 114 spectroscopie Raman, 115 emisie acustică, 116 microscopie cu forță atomică, 117 și microscopie cu interferență optică, 118 au fost utilizate pentru a caracteriza zona de transformare. Clarke și Adar115 au raportat o dimensiune a zonei de transformare de 5â • μ m într-o monofază 3.5Y-TZP.

În Figura 10.14, sunt prezentate datele din literatură, 111 care dezvăluie rezistența transformării în funcție de un parametru microstructural compozit (produsul fracției de volum a t-ZrO2 transformabil [Vf] și rădăcina pătrată a dimensiunii h a zonei de transformare). Toate ceramica investigată (Ce-TZP, Y-TZP și Mg-PSZ) au prezentat o relație liniară. Cu toate acestea, pantele sunt diferite, dezvăluind diferența în relația liniară dependentă de dopant între KCT și Vfh1/2.



Figura 10.14. Interdependența dimensiunii zonei de transformare, fracția de volum a fazei tetragonale transformabile și rezistența ceramicii de zirconiu stabilizate.

10.7.7. Tensiunile reziduale

Stresul rezidual este raportat a fi un parametru important în optimizarea rezistenței materialelor pe bază de Y-TZP. Numeroase investigații92.118.119 au cercetat influența tensiunilor reziduale asupra transformabilității fazei t-ZrO2 și rezistența concomitentă a ceramicii TZP. În monolitii TZP, tensiunile reziduale termice (σ r) apar din cauza a doi factori. Primul se datorează anizotropiei în CTE a fazei t-ZrO2 (α c = 11,4 × 10–6 ° C – 1 și α a = 7,1 × 10–6 ° C – 1). 120 Pe baza parametrului rețelei de raze x măsurători, Krell și colab. a raportat o tensiune reziduală de 20-60 MPa în ceramica 3Y-TZP cu mărimi de grăunte în intervalul 0,5-1,0 µm.121 Schubert a determinat CTE a ceramicii Y-TZP în funcție de conținutul de yttria.119 un 2Y-TZP (α c / α a = 1,48) este raportat a fi mai mare decât cel al unui 3Y-TZP (α c / α a = 1,18). Calculele modelării elementelor finite (FEM) au arătat că anizotropia CTE mai mare în 2Y-TZP are ca rezultat un stres rezidual mai mare, precum și o transformabilitate crescută și, apoi, o rezistență sporită.) de t-ZrO2 și se raportează că o tranziție are loc la aproximativ 4,5 mol% yttria cu stabilizarea structurii cubice. 120

Al doilea factor care influențează stresul rezidual este nepotrivirea CTE între faza GB (amorfă / cristalină) și matrice. Faza intergranulară (cristalină / amorfă) formată la GB sau la buzunarul triplu are de obicei un CTE mai mic decât zirconia în vrac. Acest lucru duce la stres rezidual de tracțiune în particulele tetragonale. Formarea fazei GB poate fi evitată cu utilizarea pulberilor inițiale de zirconiu de înaltă puritate, în special cu un conținut mai mic de siliciu și alumină. Astfel, este evident că numai primul factor, adică stresul rezidual indus de CTE-nepotrivire ($\alpha c / \alpha a$) va juca un rol important în monolitii TZP sinterizați din pulberile de pornire

de înaltă puritate. Influența stresului rezidual indus de nepotrivire CTE asupra transformării fazei tetragonale în TZP cu particule tetragonale poligonale este prezentată în Figura 10.15.



Figura 10.15. Prezentare schematică care ilustrează nucleația fazei de zirconiu monoclinice indusă de concentrațiile de stres rezidual local la colțurile grăunților tetragonale poligonale. Stresul rezidual (σTEA) se dezvoltă datorită anizotropiei în coeficientul de expansiune termică (αc / αa) a fazei de zirconiu tetragonal.
Rețineți că tensiunea reziduală scade odată cu distanța (x) de la limita grăuntelui într-un grăunte tetragonal (d este mărimea grăuntelui). Concentrația mai mare de stres la fațetele grăunților declanșează transformarea fazei tetragonale, așa cum este ilustrat prin dezvoltarea unei zone transformate (rcrit) în apropierea graniței grăunților.

Stresul rezidual indus de nepotrivire prin dilatare termică scade sistematic odată cu creșterea distanței față de GB și este de obicei proporțional cu raportul "d / x" (d este mărimea grăuntelui și x este distanța de GB). Tensiunile mai mari de la fațetele sau colțurile grăunților favorizează nucleația eterogenă a m-ZrO2.

În ceea ce privește limitările întăririi prin transformare, se poate comenta că eficacitatea întăririi prin transformare depinde puternic de stabilitatea fazei t-ZrO2. Rezultatele experimentale arată că contribuția la întărirea transformării scade liniar odată cu creșterea temperaturii. 4

10.8. MECANISME SUPLIMENTARE DE DURIFICARE

Mecanismele suplimentare de întărire, de exemplu, microfisurarea și întărirea feroelastică, nu sunt sensibile la temperatură și oferă întărire utilă la temperatură ridicată, unde întărirea prin transformare nu mai este eficientă. În subsecțiunile următoare, aceste mecanisme

de întărire sunt prezentate cu o referire specială la contribuția lor la rezistența monolitilor de zirconiu.

10.8.1. Micro-fisurarea indusă de tensiuni

Conceptual, întărirea microfisurilor implică disiparea energiei pe măsură ce microfisurile se nuclează și cresc în zona procesului vârfului de fisură.120-138 Întărirea microfisurării se realizează și în prezența tensiunilor reziduale, dacă tensiunea locală de tracțiune asociată cu transformarea t-m zirconiu este suficient de mare. Tensiunea de forfecare implicată în transformarea martensitică t-ZrO2 este acomodată sub formă de gemeni și / sau microfisuri, așa cum se arată în Figura 10.16.



Figura 10.16. întărirea microfisurilor induse în ceramica de zirconiu ca urmare a formării și creșterii ulterioare a microfisurilor, ca o consecință a transformării fazei t-ZrO2 indusă de stres în zona procesului.

Ruhle și colab. cu toate acestea, a argumentat că microfisurarea radială ar putea să nu însoțească transformarea ZrO2 indusă de stres (47). De asemenea, au comentat că un anumit grăunte tetragonal fie se poate transforma, fie, dacă este deja transformat, poate provoca microfisurare. În prezența microfisurilor în jurul unei fisuri primare, rezistența este sporită de creșterea microfisurilor (disiparea stresului vârfului fisurilor) și interacțiunea lor cu câmpul de tensiune a vârfului fisurii. Cu toate acestea, prezența microfisurilor are ca rezultat o reducere a rigidității (modul elastic eficient).

După o abordare continuă, Hutchinson a investigat efectul microfisurării asupra reducerii intensității stresului vârfului fisurilor sau al ecranării.[123] S-a observat că contribuția ecranării microfisurilor este mai mare pentru fisurile în creștere constantă decât pentru fisurile staționare. Comportamentul puternic al curbei de rezistență (R) asociat cu microfisurarea apare în principal din eliberarea stresului rezidual. Pe baza acestei lucrări teoretice, [123], jumătatea lățimii zonei microcrack în jurul unei fisuri în creștere constantă este:

$$h = 0.311 \left(\frac{K}{\sigma_c}\right)^2 \tag{10.11}$$

iar raportul de rezistență este:

$$\frac{K_{tip}}{K} = 1 - 1.42\varepsilon_s - 0.348E\theta \frac{\sqrt{h}}{K}$$
(10.12)

unde σ_c este stresul critic pentru nucleația microfisurilor, θ este tensiunea de dilatație implicată în microfisurarea indusă de stres, ε_s este tensiunea reziduală la nivelul saturat de microfisurare, E este modulul elastic compozit, K_{tip} este stresul vârfului fisurii factorul de intensitate, iar K este factorul de intensitate a stresului aplicat. S-a raportat că, pentru $\varepsilon_s = 0.4$, s-ar putea realiza o reducere cu 50% a K_{tip}. Este evident că tensiunea reziduală experimentală este mare în prezența unei densități mai mari de microfisuri, ceea ce va duce evident la o scădere considerabilă a modulului elastic. Prin urmare, o contribuție mai mare din stabilizarea microfisurilor poate fi realizată numai în detrimentul reducerii modulului de elasticitate.

Faber [138] a raportat o analiză teoretică pentru a evalua durificarea micro-fisurilor ceramicii pe bază de zirconiu. Faber a formulat creșterea durității ca o consecință a transformării fazei de zirconiu indusă de stres:

$$\Delta K^M = 0.25 f E \theta \varepsilon_s \sqrt{h} \tag{10.13}$$

unde f este densitatea microcrack și explicațiile pentru ceilalți termeni ar putea fi găsite cu ecuația 10.13. Cuantificarea îmbunătățirii rezistenței relevă faptul că rezistența poate fi crescută doar ca o consecință a transformării t-ZrO2 indusă de stres, iar amploarea unei astfel de creșteri depinde puternic de creșterea relativă a deformării permanente (datorită deschiderii fisurilor dilatative) în comparație cu scăderea modulului.

10.8.2. Durificarea ferroelastică

Comutarea domeniului ferroelastic este raportată ca un mecanism suplimentar de întărire la ceramica de zirconiu care conține faza netransformabilă t'-ZrO₂[124–130]. Faza tetragonală, formată ca produs de transformare a c-ZrO₂, este netransformabilă și este cunoscută sub numele de t'-ZrO₂ (vezi și Secțiunea 10.2). Investigația microstructurală a arătat că t'-ZrO₂ are o structură polidomenială, în care fiecare domeniu are o simetrie tetragonală cu axele c de-

a lungul uneia dintre cele trei direcții reciproc ortogonale. Întărirea ferroelastică diferă de transformarea indusă de stres prin aceea că prima nu implică nicio modificare a structurii cristaline, ci o reorientare a domeniilor feroelastice. Sub stres, aceste domenii sunt reorientate de-a lungul axelor c pentru a acomoda tensiunile. Abilitatea de a prezenta o tensiune permanentă și comutarea acesteia au ca rezultat o buclă de histerezis între solicitare (ϵ) și tensiunea aplicată (σ), așa cum este ilustrat în Figura 10.17.



Figura 10.17. O schemă care arată bucla de histerezis tensiune-deformare (a) şi apariția comutării domeniului feroelastic, după cum reiese din reorientarea axei C în zirconia tetragonală în câmpul de solicitare a vârfului fisurii (b), legat de fenomenul de întărire feroelastică (după Virkar şi Matsumoto). Zona umbrită în (a) este energia mecanică absorbită din cauza comutării domeniului fazei tetragonale de zirconiu. Doi parametri importanți, stresul coercitiv (σ_c) şi solicitare spontană (ε_s), sunt, de asemenea, indicați în (a).

Doi parametri importanți relevanți în descrierea mecanismelor de durificare feroelastică sunt stresul coercitiv σc și tensiunea spontană ϵs (Fig. 10.17). Zona buclei de histerezis este o măsură a energiei mecanice disipate într-un singur ciclu. Energia disipată duce în cele din urmă la întărirea microstructurii. Aplicarea unei solicitări de tracțiune pe un grăunte t'-ZrO2 care depășește σc de-a lungul uneia dintre axele a o va întinde în axe c și invers (a se vedea Fig. 10.17b). În mod similar, aplicarea unei solicitări de compresiune mai mari decât σc de-a lungul axei c o va reorienta în axa a și una dintre axele a devine axa c. Virkar și Matsumoto au formulat contribuția trecerii domeniului feroelastic la rezistență, [131].

$$K_{c} = K_{0} \left[1 + \frac{2hE}{(1-\nu^{2})K_{0}^{2}} \oint \sigma_{c} d\varepsilon \right]^{0.5}$$
(10.14)

unde K₀ este rezistența în absența comutării domeniului, E este modulul lui Young, h este înălțimea zonei de proces în jurul fisurii unde are loc comutarea domeniului feroelastic în faza tetragonală și v este raportul Poisson. Integrala din ecuația precedentă este zona umbrită prezentată în Figura 10.17a. Similar mecanismului de întărire a transformării, înălțimea zonei de proces h în acest caz este invers proporțională cu σ_c^2 și direct proporțională cu K_c².

Primele dovezi experimentale de întărire feroelastică a t-ZrO₂ au fost raportate de Virkar și Matsumoto. [127,131] Studiile XRD detaliate asupra materialelor TZP au arătat că măcinarea suprafeței a indus inversarea intensităților de vârf de (002), (200) și / sau (113)) și (131) sunt o dovadă a fenomenului feroelastic [129,131]. Virkar și Matsumoto au fabricat, de asemenea, o ceramică de zirconiu dopată ceria cu rezistență ridicată (rezistență 16MPa m^{1/2} măsurată prin tehnica fasciculului cu consolă dublă) [131]. Difracție neutronică in situ pe Materialele 12Ce-TZP au confirmat natura reversibilă a procesului de întărire feroelastică [130]. Srinivasan și colegii săi au studiat fenomenul feroelastic în cristale unice de zirconiu dopate cu 4 moli% yttria atât la RT, cât și la temperaturi ridicate [124]. Măsurătorile experimentale la 1000 °C au arătat o valoare de rezistență de până la 8 MPa m^{1/2} și un comportament substanțial de comutare a domeniului t-ZrO₂, după cum se dovedește în studiul XRD. Observații microstructurale detaliate ale schimbării domeniului de către Chan et al. a indicat reorientarea domeniului în jurul suprafeței fracturii absoarbe energia din sistemul de încărcare și astfel îmbunătățește rezistența la rupere a materialelor de zirconiu.129 Experimentele de deformare in situ cu temperatură ridicată pe un TEM de înaltă tensiune au furnizat dovezi ale tortuozității fisurilor de către limitele domeniului faza polidomeniu t'-ZrO₂, care este un factor cheie care are ca rezultat întărirea feroelastică [134-138].

10.9. RĂSPUNSUL MATERIALELOR LA DURIFICAREA COMBINATĂ

În secțiunile precedente, au fost discutați factorii microstructurali în raport cu mecanismele individuale de întărire. Observațiile experimentale și analiza teoretică au confirmat că combinația mai multor mecanisme de întărire are ca rezultat materiale mai dure decât cele realizate prin suma proceselor individuale [132-138]. Au fost făcute încercări de explorare a transformării concomitente și a întăririi microfisurilor, care indică faptul că cuplarea poate într-adevăr duce la creșterea durității.

10.10. OPTIMIZAREA DURIFICĂRII ÎN COMPOZITELE Y-TZP

S-a raportat optimizarea rezistenței zirconii tetragonale stabilizate prin yttria (Y-TZP) prin adaptarea distribuției yttriei.137 în această secțiune, se arată că o strategie similară poate fi utilizată pentru a dezvolta compozite Y-TZP de înaltă rezistență armate cu TiB₂ dur. particule. Rezultatele experimentale au confirmat că compozitele Y-TZP complet dense cu 30 vol% TiB2 pot fi obținute cu o duritate moderată de 13 GPa, o rezistență ridicată de până la 1280MPa și o rezistență excelentă de indentare de până la 10 MPa m^{1/2}, când toate au fost presat la cald la 1450 °C timp de 1 oră în vid.139 Rezistența poate fi adaptată între 4 și 10 MPa m1/2 prin reglarea atentă a conținutului de stabilizator de yttria al matricei ZrO2 între 3 și 2% mol. După cum se menționează mai târziu, ceramica Y-TZP sinterizată de la puteri de pornire care conțin un conținut global de yttria de 2,5 mol% va fi denumită grad TM2.5 și compozitul procesat cu matrice TM2.5 și TiB₂ (Starck grad E) va fi desemnat ca Grad TM2.5E. Micrografiile TEM reprezentative pe câmp luminos care dezvăluie morfologia și dimensiunea grăunților de zirconiu și faza TiB₂ în compozitul TM2.5E sunt prezentate în Figura 10.18a. Grăunților ZrO₂ sunt reținute cu o dimensiune de 0,3-0,4 µm. Ocazional, unele particule m-ZrO₂ prezintă straturi tipice de martensită, așa cum se arată în Figura 10.18b.



Figura 10.18. Imagini TEM cu câmp luminos care dezvăluie microstructura de 2,5 Y-TZP- (30%)
 TiB2 și mai grosiere (2–3 μm) de particule de TiB₂ observate într-o matrice ZrO₂ de dimensiunea particulei submicrometrice (a). Straturi tipice de martensită sunt observate în particulele de ZrO₂ monoclinice transformate (b).

Transformarea parțială a t-ZrO₂ este cauzată fie de solicitarea mecanică din timpul pregătirii subțiri a foliei, fie din cauza tensiunii termice dezvoltate în timpul iradierii cu fascicul de electroni de înaltă tensiune.

În ZrO_2 -TiB₂ presat la cald, particulele de borură contribuie la mecanismul de întărire a devierii fisurilor. Modelul de deformare a fisurilor de la Faber și Evans138 prezice o creștere a rezistenței de aproximativ 15% pentru compozitele ceramice cu 30% vol volum de fază secundară, presupunând un raport de aspect de 2. Privind îmbunătățirea relativă a rezistenței în compozit în raport cu matricea rezistență, Δ KIc / Km, dată în Figura 10.19 și având în vedere estimarea anterioară că devierea fisurilor reprezintă doar o creștere de 15% a rezistenței compozitelor, este clar că întărirea îmbunătățită prin transformare contribuie semnificativ la rezistența generală a 3Y-TZP și compozite bazate pe 2.5Y-TZP.



Figura 10.19. Transformabilitate de fază Tetragonal ZrO2 determinată de diferența de conținut de m-ZrO2 între suprafețele fracturate și lustruite (a) și contribuția diferitelor mecanisme de întărire la rezistența generală a monolitilor Y-TZP și ZrO2 – TiB2 (70/30) compozite (b). K0 este rezistența inerentă a matricei, ΔKIcT este contribuția de întărire a transformării, ΔKIcM este contribuția de la întărirea microcrack și ΔKIcD este contribuția de la devierea fisurilor [139].

Rezistența generală a unui compozit întărit cu zirconiu poate fi descrisă prin următoarea expresie:

$$K_{lc} = K_0 + \Delta K_{lcT} + \Delta K_{lcM} + \Delta K_{lcD}$$
(10.15)

unde K_0 este rezistența inerentă a matricei, adică matricea de zirconiu fără sau cu întărire neglijabilă a transformării, ΔK_{IcT} este contribuția de întărire a transformării, ΔK_{IcM} este contribuția de la întărirea microcrack și ΔK_{IcD} este întărirea datorată deformării fisurilor de către faza TiB2 . În următoarea analiză, rezistența inerentă a matricei, K0 este luată ca 2,5 MPa m1 / 2. Având în vedere transformabilitatea ridicată a fazei t-ZrO2 în materialul 2Y-TZP, adăugarea TiB2 facilitează transformarea spontană a fazei t-rO2, rezultând compozite 2Y-TZP – TiB2 micro-fisurate. Acest lucru indică, de asemenea, că întărirea microfisurilor ar trebui luată în considerare ca mecanism activ de întărire în aceste compozite. O comparație cu Figura 10.19a, b relevă faptul că datele de transformabilitate t-ZrO2 se corelează bine cu rezistența la transformare atât în ambii monoliți Y-TZP cât și în compozite. Cu cât este mai mare transformabilitatea t-ZrO2, cu atât este mai mare contribuția la întărirea transformării. Așa cum este discutat în secțiunea următoare, contribuția la întărirea transformării la rezistența generală a compozitelor depinde puternic de compoziția matricei ZrO2 și de stresul rezidual datorat prezenței TiB2.

10.10.1. Influența tensiunilor termice reziduale

Mărimea stresului rezidual este determinată de nepotrivirea în CTE și modulul elastic. Dacă stresul rezidual este compresiv, stresul critic necesar pentru inițierea transformării fazei t-ZrO2 va crește. În contrast, existența tensiunilor reziduale de tracțiune va facilita transformarea t-ZrO2 la o tensiune aplicată mult mai mică, deoarece solicitările de tracțiune activează transformarea t-ZrO2 în fisură câmpul stresului vârfului.3 Datorită CTE mai scăzut al TiB2 ($\alpha_{300-800K} = 5x10^{-6} \text{ K}^{-1}$ și $\alpha_{950-2000K} = 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [139] în comparație cu Y-TZP ($\alpha_{300-1000K} = 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), [139] solicitări reziduale de tracțiune în matricea ZrO2 sunt produse în timpul răcirii de la temperatura de presare la cald. În literatura de specialitate au fost raportate mai multe modele teoretice de estimare a tensiunilor reziduale în compozite ceramice multifazice. [140,141] Stresul rezidual de tracțiune estimat în matricea de zirconiu este de 263 MPa. Datele de rezistență în cazul compozitelor ZrO2 – TiB2 relevă influența tensiunilor reziduale de tracțiune din matricea ZrO2 este puternică în cazul compozitelor pe bază de 3Y-TZP și 2,5Y-TZP, contribuind în mod eficient la o rezistență la transformare crescută, așa cum se arată în Figura 10.19.

În prezența tensiunii reziduale de tracțiune (σ r), tensiunea critică (σ c) pentru a iniția transformarea indusă de tensiune în vârful fisurii ar fi redusă (σ c^m):

$$\sigma_c^m = \sigma_c - \sigma_r \tag{10.16}$$

Reducerea stresului critic are ca rezultat o zonă de transformare mai mare (h) conform formulei propuse de Budiansky și colab.: 134

$$h = \frac{\sqrt{3}(1+\nu)^2}{12\pi} \left(\frac{K_{\infty}}{\sigma_c}\right)^2$$
(10.17)

unde v este raportul lui Poisson, K_{∞} este factorul de intensitate a stresului datorat stresului aplicat (extern), iar σ_c este stresul de transformare critic. Dimensiunea crescută a zonei de transformare poate duce la o contribuție sporită de întărire a transformării conform formulei stabilite de Evans și Cannon2:

$$\Delta K_{lcT} = 0.38 f E \varepsilon^t \sqrt{h} / (1 - v) \tag{10.18}$$

unde f este fracțiunea de volum a fazei t-ZrO2 transformată în zona de transformare, v este raportul lui Poisson, E este modulul elastic și et este solicitarea de transformare.

Datele experimentale din Figura 10.19 arată că transformabilitatea matricei ZrO2 ar trebui să fie afectată în prezența stresului rezidual. Transformabilitatea suplimentară datorată tensiunilor reziduale la tracțiune într-o matrice 2Y-TZP cu rezistență ridicată (cea mai mare transformabilitate tetragonală dintre monoliti) provoacă spontan transformarea matricei t-ZrO2 în timpul răcirii postinterinante, rezultând formarea de microfisuri și o degradare a proprietăților mecanice. Influența stresului rezidual se reflectă și într-o temperatură de debut mai mare (Ms) pentru transformarea t-ZrO2 în m-ZrO2. Datele de transformare ale tuturor compozitelor sunt raportate în detaliu în altă parte.142–153 Temperatura Ms a compozitului TM2.5E este măsurată la 330 ° C, în timp ce cea a monolitului TM2.5 este sub RT. Creșterea temperaturii Ms arată clar că prezența TiB2 relevă transformabilitatea fazei t-ZrO2 în compozitele investigate.

10.10.2. Influența stabilizării matricei de zirconiu

Datele privind creșterea durității (Δ KIc / Km) prezentate în Figura 10.19 relevă faptul că compozitele TZP – TiB2 (70/30) pot fi întărite prin scăderea conținutului global de yttria prin adaptarea compoziției matricei ZrO2. În compoziția 2-3% mol% yttria sticloasă,,, cea mai mare rezistență se măsoară la un conținut global de yttria de 2,5 mol%, obținut prin adăugarea de m-ZrO2 pur la o pulbere de ZrO2 coprecipitată cu 3mol% Y2O3. Rezultatele experimentale sugerează faptul că conținutul global de yttria și stresul rezidual joacă un rol predominant în optimizarea durității TZP-TiB2 compozite. Se poate menționa că distribuția yttria poate fi adaptată pentru a dezvolta compozite ZrO2 – Al2O3, ZrO2 – ZrB2 și ZrO2 – WC cu rezistență ridicată de până la 9 MPa m1 / 2. [146–153]

10.11. PERSPECTIVE

Majoritatea lucrărilor experimentale s-au concentrat în mare parte pe "efectul mărimii grăuntelui" și, prin urmare, acest factor este considerat în mod critic în dezvoltarea materialelor pe bază de zirconiu. Modelele micromecanice existente au considerat, de asemenea, efectul mărimii grăuntelui. Cu toate acestea, distribuția yttria este, de asemenea, concentrată ca unul dintre factorii cruciale care influențează transformabilitatea și rezistența t-ZrO2 a monolitilor și compozitelor Y-TZP. Această observație sugerează cu tărie că lucrările de modelare micromecanică viitoare, în viitor, trebuie să ia în considerare acest aspect compozițional prin stabilirea unui cadru matematic în care transformabilitatea este legată de parametrii de distribuție ai stabilizator yttria și mărimea grăunților.

De asemenea, se sugerează lucrări suplimentare privind evaluarea critică a stabilității particulelor de t-ZrO2. Deoarece transformabilitatea t-ZrO2 este guvernată de mulți parametri, un algoritm de rețea neuronală poate fi dezvoltat pentru a modela stabilitatea tetragonală reținută. Rețelele neuronale sunt modele neliniare parametrizate utilizate pentru regresia empirică, unde se constată că abordările convenționale sunt slabe. Prin urmare, se sugerează o implementare a analizei rețelei neuronale pentru a dezlega relația complexă dintre diferitele intrări (conținutul și distribuția yttriei, mărimea și distribuția grăunților, stresul rezidual etc.) și ieșirile (transformabilitatea t-ZrO2, rezistența). O astfel de analiză ar putea fi utilizată pentru a prezice potențialul de transformare al t-ZrO2 pentru diferite microstructuri.

Deoarece se constată că distribuția yttriei este un factor cheie suplimentar care controlează rezistența monolitilor Y-TZP, distribuția altor stabilizatori, cum ar fi ceria, calcia sau magnezia, se așteaptă, de asemenea, să joace un rol semnificativ în optimizarea microstructurii și rezistența Ce-TZP, Ca-PSZ sau, respectiv, Mg-PSZ. Pot fi planificate în viitor experimente atente pentru a examina această problemă. În ciuda faptului că îmbunătățirea considerabilă a înțelegerii întăririi prin transformare a fost realizată încă din anii 1980, rămâne un aspect important al utilizării eficiente a întăririi prin transformare pentru a dezvolta componente ceramice mai puternice și mai dure pentru aplicații structurale. În acest scop, cuplajul sau interacțiunea de întărire a transformării cu armături de mustăți și fibre poate fi explorată în sistemele ceramice importante din punct de vedere tehnologic și rezultatele analizate critic pentru a ne îmbunătăți înțelegerea mecanismului de interacțiune.

BIBLIOGRAFIE

[1] B. Basu, *Toughening of Y-stabilized tetragonal zirconia ceramics*, Int. Mater. Rev. 50(4) (2005), 239–256.

[2] A.G. Evans and R.M. Cannon, *Toughening of brittle solids by martensitic transformations*, Acta Mater. 34(5) (1986), 761–800.

[3] M. Rühle and A.G. Evans, *High toughness ceramic and ceramic composites*, Prog. Mater. Sci. 33 (1989), 85.

[4] R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe. Cer. steel? Nature 258 (1975), 703.

[5] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly and B.C. Muddle, *Transformation toughening in zirconiacontaining ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 83(3) (2000), 461–487.

[6] (a) L.L. Hench. Bioceramics. J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998), 1705–1728.(b) C. Piconi and G. Maccauro. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 20 (1999), 1-25.

[7] T.E. Fischer, M.P. Anderson and S. Jahanmir, *Influence of fracture toughness on the wear reduction of yttria doped zirconium oxide*, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), 252–257.

[8] R.H.J. Hannink and M.V. Swain, *Progress in transformation toughening of ceramics*, Annu. Rev. Mater. Sci. 24 (1994), 359–408.

[9] I.-W. Chen, *Model of transformation toughening in brittle materials*, J. Am. Ceram. Soc. 74(10) (1991), 2564–2572.

[10] I.-W. Chen, *Model of transformation toughening in brittle materials*, J. Am. Ceram. Soc. 74(10) (1991), 2564–2572.

[11] J.B. Watchman, *Mechanical Properties of Ceramics: Chapter 11*, John Wiley & Sons, New York, 1996, 391–408.

[12] R.M. Mcmeeking and A.G. Evans, *Mechanics of transformation-toughening in brittle materials*, J. Am. Ceram. Soc. 65(5) (1982), 242–246.

[13] D.M. Stump and B. Budiansky, *Crack-growth resistance in transformation toughened ceramics*, Int. J. Solids Struct. 25 (1989), 635–646.

[14] (a) P.M. Kelly and C.J. Wauchope. The tetragonal to monoclinic martensitic transformation in zirconia. Key Eng. Mater. 153–154 (1998), 97–124.(b) R.P. Ingel and D. Lewis III. Lattice parameters and density for Y2O3-stabilized ZrO2. J. Am. Ceram. Soc. 69(4) (1986), 325–332. (c) I.R. Gibson and J.T.S. Irvine. Qualitative X-ray diffraction analysis of metastable tetragoal (t') zirconia. J. Am. Ceram. Soc., 84(3) (2001), 615–18.

[15] E.H. Kisi and C.J. Howard, *Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation*, Key Eng. Mater. 153–154 (1998), 1–36.

[16] D.P. Burke and W.M. Rainforth, *Intermediate rhombohedral (r-ZrO2) phase formation at the surface of sintered Y-TZP's*, J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997), 883–885.

[17] A.H. Heuer, R. Chaim and V. Lanteri, *The displacive cubic* \rightarrow *tetragonal transformation in ZrO2 alloys*, Acta Mater. 35(3) (1987), 661–666.

[18] N. Mitra, K. Vijayan, B.N. Pramila Bai and S.K. Biswas, *Phase transformation induced by mechanical and chemical surface preparation of tetragonal zirconia polycrystals*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993), 533–535.

[19] D.G. Lamas and N.E.W.D. Reca, *Oxygen ion displacement in compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO2–12 mol% Y2O3 powders*, Mater. Lett. 41 (1999), 204–208.

[20] H.G. Scott, *Phase relationships in zirconia-yttria system*, J. Mater. Sci. 10 (1975), 1527–1535.

[21] P. Duwez, F.H. Brown Jun and F. Odell, *Zirconia-yttria system*, J. Electrochem. Soc. 98 (1951), 356–362.

[22] K.K. Srivastava, R.N. Patil, C.B. Choudhury, K.B.G.K. Gokhale and E. C. Subbarao, *Revised phase diagram of the system ZrO2-YO1.5*, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 73 (1974), 85–91.

[23] T. Tojo, T. Atake, T. Mori and H. Yamamura, *Heat capacity and thermodynamic functions of zirconia and yttria-stabilised zirconia*, J. Chem. Thermodyn. 31 (1999), 831–845.

[24] J. Katamura, T. Seki and T. Sakuma, *The cubic-tetragonal phase equilibria in the ZrO2-R2O3 (R=Y, Gd, Sm, Nd) systems*, J. Phase Equilib. 16(4) (1995), 315–319.

[25] (a) M. Hillert and T. Sakuma. Thermodynamic modeling of the $c \rightarrow t$ transformation in ZrO2 alloys. Acta Mater. 39(6) (1991), 1111–1115. (b) H.M. Ondik and H.F. McMurdie (Eds.), Phase Diagrams for Zirconia and Zirconia System. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998, 35–66, 100–140, 249–277.

[26] N. Claussen, *Science and Technology of Zirconia II*, Advances in Ceramics, Vol. 12, N. Claussen, M. Rühle, and A.H. Heuer (Eds.). American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984, 325–351.

[27] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Development of ZrO2-ZrB2 composites*, J. Alloys Compd. 334(1–2) (2002), 200–204.

[28] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Development of ZrO2-TiB2 composites: Role of residual stress and starting powders*, J. Alloys Compd. 365(1–2) (2004), 266–270.

[29] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *ZrO2-Al2O3 composites with tailored toughness*, J. Alloys Compd. 372 (2004), 278–284.

[30] D.J. Green, R.H.J. Hannink and M. V. Swaini, *Transformation Toughening of Ceramics*, CRC Press, Boca Bacon, FL, 1989.

[31] F.F.Lange, Transformation toughening: Part 1—Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations, J. Mater. Sci. 17 (1982), 225–234.

[32] P.F. Becher, *Toughening behavior in ceramics associated with the transformation of tetragonal ZrO2*, Acta Metall. 34 (1986), 1885.

[33] B. Budiansky, J.W. Hutchinson and J. C. Lambropoulos, *Continuum theory of dilatant transformation toughening in ceramics*, Int. J. Solids Struct. 19 (1983), 337.

[34] J.C. Lambropoulos, *Shear, shape, and orientation effect in transformation toughening*, Int.J. Solids Struct. 22 (1986), 1083.

[35] A.G. Evans and A.H. Heuer, *Review—Transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields*, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980), 241.

[36] I.W. Chen and P. E. Royes Morel, *Implications of transformation plasticity in ZrO2containing ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 69(3) (1986), 181–189.

[37] P.E. Royes Morel and I.W. Chen, *Transformation plasticity of Ce2O3-stabilised tetragonal zirconia polycrystals: I, Stress assistance and autocatalysis*, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988), 343.

[38] (a) E.C. Subbarao. Zirconia—An overview, in Advances in Ceramics 3, Science and Technology of Zirconia, A.H. Heuer and L.W. Hobbs (Eds.). American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981, 1–24. (b) E.C. Subbarao, H.S. Maiti and K.K. Srivastava. Martensitic transformation in zirconia. Phys. Status Solidi A 21(9) (1974), 9–40.

[39] D.-J. Kim, *Effect of Ta2O5, Nb2O5, and HfO2 alloying on the transformability of Y2O3-stabilised tetragonal ZrO2*, J. Am. Ceram. Soc. 73(1) (1990), 115–120.

[40] M. Morinaga, H. Adachi and M. Tsukada, *Electronic structure and phase stability of ZrO2*,J. Phys. Chem. Solids 44(4) (1983), 301–306.

[41] M. Yoshimura, *Phase stability of zirconia*, Am. Ceram. Soc. Bull. 67(12) (1988), 1950–1955.

[42] M. Hillert, *Thermodynamic model of the cubic–tetragonal transition in nanostoichiometric zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 74(8) (1991), 2005–2006.

[43] S.P.S. Badwal and N. Nardella, *Formation of monoclinic zirconia at the anodic face of tetragonal zirconia polycrystalline solid electrolytes*, Appl. Phys. A49 (1989), 13–24.

[44] P. Kountouros and G. Petzow, Advances in Ceramics 3, Science and Technology of Zirconia, A. H. Heuer and L. W. Hobbs (Eds.). American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981, 202–216.

[45] R.C. Garvie, Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia monocrystal: Part 2: In the presence of an applied stress, J. Mater. Sci. 20 (1985), 3479–3486.

[46] M.M.R. Boutz, R.J.M. Olde Scholtenhuis, A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf, British Ceramic Proceedings: Vol. 51: Nanoceramics, R. Freer (Eds.). The Institute of Materials, London, 1993, 75–86.

[47] A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Rühle, *Stability of tetragonal ZrO2 particles in ceramic matrices*, J. Am. Ceram. Soc. 65(12) (1982), 642–650.

[48] A.J.A. Winnubst and M. M. R. Boutz, *Sintering and densification: New techniques: Sinter forging*, Key Eng. Mater. 153–154 (1998), 301.

[49] M.J. Mayo, *Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine powders*, Int. Mater. Rev. 41(3) (1996), 85–115.

[50] D. Burgard, C. Kropf, R. Nass and H. Schmidt, MRS Symposium Proceedings, Vol. 346, A. K. Cheetham, C. J. Brinker, M. L. Mecartney and C. Sanchez (Eds.). The Materials Research Society, Pittsburg, CA, 1994, 101–107.

[51] J. Tartaj, J. F. Fernandez, C. Moure and P. Duran, *Effects of seeding on the crystallisation kinetics of air-calcined yttria-doped hydrous zirconia*, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 229.

[52] G. Dell'Agli and G. Mascolo, *Hydrothermal synthesis of ZrO2–Y2O3 solid solutions at low temperature*, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2002), 139–145.

[53] R. Singh, C. Gill, S. Lawson, and G.P. Dransfield, *Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs*, J. Mater. Sci. 31 (1996), 6055.

[54] W. Burger, H. G. Richter, C. Piconi, R. Vatteroni, A. Cittadini and M. Boccalari, *New Y-TZP powders for medical grade zirconia*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 8 (1997), 113–118.

[55] J. Vleuges, Z.X. Yuan and O. Van Der Biest, *Mechanical properties of Y2O3/Al2O3coated Y-TZP ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 22(6) (2002), 873–881.

[56] Z.X. Yuan, J. Vleuges and O. Van Der Biest, *Preparation of Y2O3-coated ZrO2 powder* by suspension drying, J. Mater. Sci. Lett. 73(19) (2000), 359–361.

[57] Y.K. Paek, J.H. Ahn, G.H. Kim and S.J.L. Kang. *Effect of nitrogen atmosphere on the densification of a 3-mol%-yttria-doped zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 85(6) (2002), 1631–1633.

[58] C. Zhao, J. Vleugels, O. Van Der Biest, C. Groffils and C. P. J. Luypaert, *Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical singular mode microwave furnace*, Acta Mater. 48(14) (2000), 3795–3801.

[59] W. Li and L. Gao, *Rapid sintering of nanocrystalline ZrO2(3Y) by spark plasma sintering*,J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), 2441.

[60] B. Basu, J.-H. Lee and D.-Y. Kim, *Development of nanocrystalline wear resistant Y-TZP ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 87(9) (2004), 1771–1774.

[61] M. Yoshimura, T. Ohji, M. Sando and K. Niihara, *Rapid rate sintering of nano-grained ZrO2- based composites using pulse electric current sintering method*, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998), 1389–1391.

[62] M. Yoshimura, T. Ohji, M. Sando, Y.-H. Choa, T. Sekino and K. Niihara, *Synthesis of nanograined ZrO2-based composites by chemical processing and pulse electric current sintering*, Mater. Lett. 38 (1999), 18–21.

[63] B. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1992.
[64] R.H.J. Hannink, *Significance of microstructure in transformation toughening zirconia ceramics*, Mater. Forum 11 (1988), 43–60.

[65] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements*, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981), 533–538.

[66] M.S. Kaliszewski, G. Behrens, A.H. Heuer, M.C. Shaw, D.B. Marshall, G.W. Dransmann and R. W. Steinbrech, *Indentation dtudies on Y2O3-stabilized ZrO2: I, Development of indentationinduced cracks*, J. Am. Ceram. Soc. 77(5) (1994), 1185–1193.

[67] K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, *Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982), 13–16.

[68] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer, *Indentation fracture of WC-Co cermets*, J. Mater. Sci. 20 (1985), 1873–1882.

[69] P. Chantikul, G.R. Anstis, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method*, J. Am. Ceram. Soc. 64(9) (1981), 539–543.

[70] R.F. Cook and B.R. Lawn, *A modified indentation toughness technique*, J. Am. Ceram. Soc. 66(11) (1983), 200–220.

[71] R.C. Garvie and M.F. Goss, *Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals*, J. Mater. Sci. 21 (1986), 1253–1257.

[72] W.C. Jeong, D.K. Matlock and G. Krauss. Mater. Sci. Eng. A165 (1993).

[73] E. Girault, *Bainitic transformation in TRIP-assisted steels and its influence on mechanical properties*, PhD thesis, KU Leuven, Belgium, March, 1999.

[74] A.G. Evans, N. Burlingame, M. Drory and W.M. Kriven, *Martensitic transformations in Zirconia—Particle size effects and toughening*, Acta Metall. 29 (1981), 447–456.

[75] J. Wang, W.M. Rainforth, T. Wadsworth and R. Stevens, *The effects of notch width on the SENB toughness for oxide ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992), 21–31.

[76] L. Ruiz and M.J. Ready, *Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP*, J. Am. Ceram. Soc. 79(9) (1996), 2331–2340.

[77] M. V. Swain, *Grain-size dependence of toughness and transformability of 2 mol% Y-TZP*,J. Mater. Sci. Lett. 5 (1996), 1159–1162.

[78] F.F. Lange, *Transformation-toughened ZrO2: Correlations between grain size control and composition in the system ZrO2-Y2O3*, J. Am. Ceram. Soc. 69(3) (1986), 240–242.

[79] H. Kondo, T. Sekino, T. Kusunose, T. Nakayama, Y. Yamamoto, M. Wada, T. Adachi and K. Niihara, *Solid-solution effects of a small amount of nickel oxide addition on phase stability and mechanical properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals*, J. Am. Ceram. Soc. 86(3) (2003), 523–525.

[80] C. Zhao, *Functionally graded Ce-ZrO2 based composites*, PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 1999.

[81] M.L. Mecartney, Influence of an amorphous second phase on the properties of yttriastabilised tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP), J. Am. Ceram. Soc. 70(1) (1987), 54–58.

[82] T. Masaki, *Mechanical properties of Y-PSZ after aging at low temperature*, Int. J. High Tech. Ceram. 2 (1986), 85–98.

[83] S. Stemmer, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Grain boundary segregation in high-purity*, *yttriastabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP)*, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 1565–1570.

[84] H. Tsubakino, T. Fujiwara, K. Satani and S. Ioku, *Composition of grain boundary phase formed in zirconia-3 mol% yttria containing alumina*, J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997), 1472–1475.

[85] K. Morita, K. Hiraga and B.-N. Kim, *Effect of minor SiO2 addition on the creep behavior of superplastic tetragonal ZrO2*, Acta Mater. 52 (2004), 3355–3364.

[86] B. Basu, *Zirconia-Titanium boride composites for tribological applications*, PhD thesis,K. U. Leuven, Belgium, 2001.

[87] S. Ramesh, C. Gill and S. Lawson, *The effect of copper oxide on sintering, microstructure, mechancial properties and hydrothermal aging of coated 2.5Y-TZP ceramics*, J. Mater. Sci. 34 (1999), 5457–5467.

[88] R.M. German, Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York, 1985, 43.

[89] S. Lawson, *The sintering, mechanical and aging properties of transition metal-oxide doped yttriatetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP)*, PhD thesis, University of Sunderland, UK, 1993.

[90] H. Schubert and G. Petzow, *Microstructural investigations on the stability of yttria-stabilised tetragonal zirconia in Science and Technology of Zirconia III*, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida. Adv. Ceram. 24A (1988), 21–28.

[91] K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, *Science and Technology of Zirconia II. Advances in Ceramics*, Vol. 12, N. Claussen, M. Rühle, and A. H. Heuer (Eds.). American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.

[92] M. Matsui, T. Soma and I. Oda, *Stress-induced transformation and plastic deformation for Y2O3- containing zirconia polycrystals*, J. Am. Ceram. Soc. 69(3) (1986), 198–203.

[93] T. Sakuma, H. Eda and H. Sato, *Science and technology of Zirconia III* edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida. Adv. Ceram. 24A (1988), 357–363.

[94] F.F. Lange and D.J. Green, Science and Technology of Zirconia V, S. P. S. Badwal, M. J.

Bannister, and R. H. J. Hannink (Eds.), American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981, 217–225.

[95] T. Masaki and K. Sinjo, *Mechanical properties of highly toughened ZrO2-Y2O3*, Ceram. Int. 13 (1987), 109–112.

[96] L. Gao, T.S. Yen and J.K. Guo, *Science and technology of Zirconia III* edited by S. Somiya,N. Yamamoto and H. Yanagida. Adv. Ceram. 24A (1988), 405–414.

[97] O. Vasylkiv, Y. Sakka and V.V. Skorokhod, *Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia–alumina nanoceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 86(2) (2003), 299–304.

[98] T.C. Lei, G.Y. Lin, Q.L. Ge, Y. Zhou and X.J. He, *Morphologies of monoclinic phase in* ZrO2 (2 mol% Y2O3) revealed by TEM in situ continuous observations, J. Mater. Sci. 32 (1997), 1105–1111.

[99] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Toughness tailoring of yttria-doped zirconia ceramics*, Mater. Sci. Eng. A 380 (2004), 215–221.

[100] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Transformation behaviour of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal-TiB2 composites*, J. Mater. Res. 16(7) (2001), 2158–2169.

[101] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, Y-*TZP ceramics with tailored toughness*, Key Eng. Mater. 206–213 (2002), 1185–1188.

[102] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Microstructure-toughness-wear relationship* of tetragonal zirconia ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 24(7) (2004), 2031–2040.

[103] (a) B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Transformation behaviour of tetragonal zirconia: Role of dopant content and distribution*, Mater. Sci. Eng. A 366(2) (2004), 338–347.

(b) B. Basu, *Zirconia-titanium boride composites for tribological applications*, Ph.D thesis, Kuleuven, Belgium, March 2001.

[104] P. Liang, H.L. Lukas, S.G. Fries, H.J. Seifert and F. Aldinger, *Thermodynamic assessment of the Zr-O binary system*, Proceedings of the 28th CALPHAD held at Grenoble, France, 2–7 May, 1999.

[105] N. Gupta, P. Mallik and B. Basu, *Y-TZP ceramics with optimised toughness: New results*,J. Alloys Compd. 379 (2004), 228–232.

[106] C.R. Bowen, A.W. Tavernor, J. Luo and R. Stevens, *Microstructural design of sensor materials using the core-shell concept*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999), 149–157.

[107] A. Suresh, M. J. Mayo, W. D. Porter and C. J. Rawn, *Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 86(2) (2003), 360–362.

[108] P.F. Becher and M.V. Swain, *Grain-size-dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 75(3) (1992), 493–502.

[109] W.Z. Zhu and M. Yan, *Effect of grain size on the kinetics of isothermal tetragonal to monoclinic transformation in ZrO2 (2 mol%)*, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997), 1729–1739.

[110] P.F. Becher, M.V. Swain and M.K. Ferber, *Relation of transformation temperature to the fracture toughness of transformation toughened ceramics*, J. Mater. Sci. 22 (1987), 76–84.

[111] L.R.F. Rose, *The mechanics of transformation toughening*, Proc. R. Soc. Lond. A 412 (1987), 169–197.

[112] A.G. Evans and A.H. Heuer, *Review—Transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields*, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980), 241–248.
[113] J.-D. Lin and J.-G. Duh, *The use of X-ray line profile analysis to investigate crystallite size and microstrain for zirconia powders*, J. Mater. Sci. 32 (1997), 4901–4908.

[114] D.L. Porter and A.H. Heuer, *Mechanisms of toughening partially stabilised zirconia* (*PSZ*), J. Am. Ceram. Soc. 60(3–4) (1977), 183–184.

[115] D.R. Clarke and F. Adar, *Measurement of the crystallographically transformed zone produced by fracture in ceramics containing tetragonal zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 65(6) (1982), 284–288.

[116] A. Tiefenbach, S. Wagner, R. Oberacker and B. Hoffmann, *The use of impedence spectroscopy in damage detection in tetragonal zirconia polycrystals (TZP)*, Ceram. Int. 26 (2000), 745–751.

[117] H. Tsubakino, Y. Kuroda and M. Niibe, *Surface relief associated with isothermal martensites in zirconia-3 mol% yttria ceramics observed by Atomic Force Microscopy*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), 2921.

[118] S. Schmauder and H. Schubert, *Significance of internal stresses for the martensitic transformation in yttria-stabilised tetragonal zirconia polycrystals during degradation*, J. Am. Ceram. Soc. 69(7) (1986), 534–540.

[119] H. Schubert, Aniostropic thermal expansion coefficients of Y2O3-stabilised tetragonal zirconia, J. Am. Ceram. Soc. 69(3) (1986), 270–271.

[120] J.W. Hutchinson, *Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids*, Acta Metall. 35(7) (1987), 1605–1619.

[121] A. Krell, A. Teresiak and D. Schläfer, *Grain size dependent residual microstresses in submicron Al2O3 and ZrO2*, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996), 803–811.

[122] D.L. Porter and A.H. Heuer, *Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics*, Vol. 12, N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer (Eds.). American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984, 653–662.

[123] J.W. Hutchinson, *Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids*, Acta Metall. 35(7) (1987), 1605–1619.

[124] G.V. Srinivasan, J.-F. Jue, S.-Y. Kuo and A. V. Virkar, *Ferroelastic domain switching in polydomain tetragonal zirconia polycrystals*, J. Am. Ceram. Soc. 72(11) (1989), 2098–2103.

[125] A.V. Virkar, *Role of ferroelasticity in toughening of zirconia ceramics*, Key Eng. Mater. 153–154 (1998), 183–210.

[126] E.H. Kisi, S.J. Kennedy and C.J. Howard, *Neutron diffraction observations of ferroelastic domain switching and tetragonal-to-monoclinic transformation in Ce-TZP*, J. Am. Ceram. Soc. 80(3) (1997), 621–628.

[127] A.V. Virkar and R.L.K. Matsumoto, *Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 69(10) (1986), C-224–C-226.

[128] G.A. Gogotsi, V.P. Zavada and M.V. Swain, *Mechanical property characterisation of 9* mol% Ce-TZP ceramic material-II. Fracture toughness, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996), 545– 551. [129] C.J. Chan, F.F. Lange, M. Rühle, J.-F. Jue and A.V. Virkar, *Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals—Microstructural aspects*, J. Am. Ceram. Soc. 74(4) (1991), 807–813.

[130] L.S. Pan and S. Horibe, Anelastic behavior of zirconia ceramics under monotonic and cyclic loadings, Acta Mater. 45(2) (1997), 463–469.

[131] A.V. Virkar and R.L.K. Matsumoto, *Toughening mechanism in tetragonal zirconia polycrystalline (TZP) ceramics, in Advance in Ceramics*, Vol. 24B, Science and Technology of Zirconia III, S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagide (Eds.), American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998, 653–662.

[132] N. Claussen and G. Petzow, *In Tailoring of Multiphase and Composite Ceramics*, Vol. 20, MRS, R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano and R. E. Newnham (Eds.). Plenum, New York, 1986.

[133] Y.L. Cui, *Interaction of fiber and transformation toughening*, J. Mech. Phys. Solids 40 (1992), 1837–1850.

[134] Y.L. Cui and B. Budiansky, *Steady-state matrix cracking of ceramics reinforced by aligned fibers and transforming particles*, J. Mech. Phys. Solids 41(4) (1993), 615–630.

[135] P.F. Becher and T.N. Tiegs, *Toughening behavior involving multiple mechanisms: Whisker reinforcement and zirconia toughening*, J. Am. Ceram. Soc. 70(9) (1987), 651–654.

[136] W.-H. Tuan and R.-Z. Chen, *Interactions between toughening mechanisms: Transformation toughening versus plastic deformation*, J. Mater. Res. 17(11) (2002), 2921–2928.

[137] B. Basu, J. Vleugels and O. Van der Biest, *Toughness tailoring of yttria-doped zirconia ceramics*, Mater. Sci. Eng. A380 (2004), 215–221.

[138] K.T. Faber and A.G. Evans, *Crack deflection processes-II. Experiment*, Acta Metall. 31 (1983), 565–576.

[139] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Processing and Mechanical properties of ZrO2-TiB2 composites*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005), 3629–3637.

[140] G.A. Gogotsi, A.V. Drozdov, V.P. Zavata and M.V. Swain, *Comparison of the mechanical behaviour of zirconia partially stabilized with yttria and magnesia*, J. Aust. Ceram. Soc. 27 (1991), 37–49.

[141] J. Wang, W. M. Rainforth, T. Wadsworth and R. Stevens, *The effects of notch width on the SENB toughness for oxide ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992), 21–31.

[142] M. Taya, S. Hayashi, A.S. Kobayashi and H. S. Yoon, *Toughening of a particulatereinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress*, J. Am. Ceram. Soc. 73(5) (1990), 1382–1391.

[143] G.A. Gogotsi, E.E. Lomonva and V.G. Pejchev, *Strength and fracture toughness of zirconia crystals*, J. Eur. Ceram. Soc. 11 (1993), 123–132.

[144] G.W. Dransman, R.W. Steinbrech, A. Pajares, F. Guiberteau, A.D. Rodriguez and A.H. Heuer, *Strength and fracture toughness of zirconia crystals*, J. Am. Ceram. Soc. 77(5) (1994), 1194–1201.

[145] G.D. Quinn, R. . Gettings and J.J. Kubler, *Indentation studies on Y2O3-stabilized ZrO2: II, Toughness determination from stable growth of indentation-induced cracks*, Ceram. Eng. Sci. Proc. 15 (1994), 252–257.

[146] S. Lawson, K. Sing Tan, H. Gill and P. Dransfield, *Sintering Technology*, R. M. German,G. L. Messing, and R. G. Cornwall (Eds.). Marcel and Dekker, USA, 1996, 473–480.

[147] T.-J. Chung, H. Song, G.-H. Kim and D.-Y. Kim, *Microstructure and phase stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals heat treated in nitrogen atmosphere*, J. Am. Ceram. Soc. 80(10) (1997), 2607–2612.

[148] Z. Pedzich, K. Haberko, J. Piekarczyk, M. Farina and L. Litynska, *Zirconia matrix tungsten carbide particulate composites manufactured by hot-pressing technique*, Mater. Lett. 36 (1998), 70–75.

[149] H. Kondo, T. Sekino, T. Kusunose, T. Nakayama, Y. Yamamoto, M. Wada, T. Adachi and K. Niihara, *Solid-solution effects of a small amount of nickel oxide addition on phase stability and mechanical properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals*, J. Am. Ceram. Soc. 86(3) (2003), 523–525.

[150] Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, ASM International. The Materials Information Society, Materials Park, OH, 1991.

[151] J. Eicher, U. Eisele and J. Rodel, *Mechanical properties of monoclinic zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 87(7) (2004), 1401–1403.

[152] P.F. Becher, *Microstructural design of toughened ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 74(2) (1991), 255–269.

[153] A.H. De Aza, J. Chevalier and G. Fantozzi, *Slow-crack-growth behavior of zirconia-toughened alumina ceramics processed by different methods*, J. Am. Ceram. Soc. 86(1) (2003), 115–120.
CAPITOLUL 11. CERAMICĂ SIALON FAZA -S: MICROSTRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

În acest capitol, sunt discutate microstructura și proprietățile ceramicii S-SiAlON aproape monofazice dezvoltate recent, pe baza compoziției Ba₂Si_{12-x} Al_xO_{2+x} N_{16-x} (x = 2 ± 0,2). Se arată că mecanismul de sinterizare se bazează pe sinterizarea în fază lichidă cu formarea unui silicat Ba-Al lichid (< 5%) la buzunarele intergranulare. De asemenea, va fi discutat mecanismul de formare a morfologiei plachetare alungite a SiAlON în faza S. Un alt obiectiv al acestui capitol este de a analiza și interpreta proprietățile mecanice ale ceramicii S-SiAlON dopate la cald presate la cald. Deflecția fisurilor prin grăunții alungiți în fază S în combinație cu punerea fisurilor prin ace β -Si₃N₄ a contribuit la rezistența ridicată observată.

11.1. INTRODUCERE

Având în vedere rezistența moderată bună și rezistența la temperaturi ridicate, ceramica pe bază de nitrură de siliciu (Si₃N₄) a fost investigată ca potențial candidat pentru diferite aplicații inginerești, cum ar fi inserțiile pentru instrumentele de tăiere, etanșări ale supapelor, inele de etanșare și căptușeli ale cilindrilor, precum și în ceea ce privește o varietate de componente structurale de înaltă eficiență motoare și alte sisteme mecanice [1]. Dintre ceramica pe bază de nitrură de siliciu, ceramica SiAlON a fost dezvoltată pentru aplicații structurale, datorită procesabilității lor mai ușoare și a rezistenței ridicate la oxidare [1-8] În literatura materialelor ceramice, soluțiile solide ale α -Si₃N₄ și β -Si₃N₄ cu Al și O sunt cunoscute pe scară largă ca α -SiAlON și, respectiv, β -SiAlON. Dintre aceste două variante, ceramica α -SiAlON se caracterizează printr-o microstructură aproape monofazată cu o rezistență mai bună la soc termic, stabilitate chimică și duritate ridicată într-un domeniu de temperaturi ridicate. Acest lucru, combinat cu o densitate mai mică (3,2 gm/cm³), fac din aceste materiale un potențial candidat pentru aplicații ca rulmenți. Cu toate acestea, rezistența mai mică și rezistența la fracturare rămân blocajele principale pentru aplicarea lor cu succes la nivel industrial. Dintre numeroasele abordări încercate până în prezent, "materialul ceramic α-SiAlON monofazat durificat in situ" a fost raportat ca o combinație optimizată de duritate și rezistență la fractură [9-14].

În mod interesant, o lucrare din 2007 a raportat o citocompatibilitate bună a ceramicii SiAlON dopată cu oxizi din pământuri rare, indicând o potențială aplicare biomedicală a materialelor SiAlON [7]. Multe dintre aplicațiile tehnice ale ceramicii β'/α' rămân în regim de temperatură scăzută (în general mai mică de 1000 °C) și o incursiune mai mare pe piață este restricționată în mare parte de factorii economici. Din această perspectivă există o căutare continuă a ceramicii noi SiAlON care ar putea fi sinterizată la temperaturi mai scăzute și ar putea fi mai tolerantă la pulberile de pornire mai puțin costisitoare. În sistemele M - Si - AI - O - N (unde M este un cation din grupa II a tabelului periodic), multe faze au raporturi oxigenazot comparativ ridicate, cu covalență redusă și proprietăți intrinseci, iar fazele cu mare conținutul de azot este dificil de obținut cu un conținut de fază controlată ^[15, 16]. O fază relativ nouă de SiAlON este "faza S", având compoziția M₂Al_xSi_{12 -x}N_{16-x}O_{2+x} cu x \approx 2 [17, 18]. Ceramica cu fază S care conține Ba este raportat în acest capitol cu scopul de a ilustra principalele caracteristici ale evoluției microstructurale, deoarece poate fi ușor sinterizat la starea aproape pură de fază și este mai puțin susceptibil la pierderea evaporativă a cationului stabilizator. Un accent major este de a discuta relația dintre microstructură și proprietățile mecanice ale ceramicii S-SiAlON.

11.2. PRELUCRAREA MATERIALELOR CERAMICE

Pentru sinterizarea ceramicii S-SiAlON s-au folosit pulberi comerciale de înaltă puritate (> 99%): BaCO₃ (Aldrich), Si₃N₄ (grad Ube SNE10), AlN (Starck grad C) și Al₂O₃ (Alcoa). Pulberile precursoare cu o compoziție vizată a fazei S de BaAlSi5O2N7 au fost măcinate cu bile în medii Si₃N₄ timp de 24 de ore și amestecul de pulbere uscată a fost presat la cald în matrițe de grafit acoperite cu BN în intervalul de temperatură 1600–1750° C timp de 2 ore în azot. mediu inconjurator. Densitatea, măsurată prin metoda arhimedeană, a fost > 97% din densitatea teoretică pentru toate temperaturile de sinterizare; microstructura a fost examinată folosind difracția de raze X (XRD) și un microscop electronic cu scanare (SEM) și un microscop electronic de transmisie (TEM) echipat cu spectrometre de analiză cu raze X cu dispersie energetică (SEM-EDS și TEM-EDS).

Pentru toate ceramica presată la cald, modulul elastic a fost măsurat utilizând o tehnică cu ecou cu ultrasunete. Duritatea și rezistența la rupere la indentare a materialelor S-SiAlON au fost determinate cu un tester de duritate Vickers. Trebuie remarcat aici că utilizarea măsurătorilor de micro-duritate ar provoca o variație mare a proprietății de duritate observate a materialelor S-SiAlON (în funcție de locația indentelor). De fapt, Krell a observat că trebuie evitată utilizarea microcărcilor pentru a determina proprietățile de duritate ale diferitelor ceramice structurale cu microstructuri complexe ^[19].

 K_{IC} de rezistență la rupere la indentare (MPa · m^{1/2}) a fost estimată utilizând formula propusă de Niihara și colab ^[20] pentru fisurile mediane (l/a \ge 1,5):

$$K_{IC} = 0.0667(l+a)^{-3/2} \times P \times (E/H)^{2/5}$$
(11.1a)

Cu toate acestea, pentru tipul de fisură Palmqvist ($0,25 \le 1/a \le 2,5$), a fost utilizată o formulare diferită ^[21]:

$$K_{IC} = (0.0181/\sqrt{l})(P/a)(E/H)^{2/5}$$
(11.1b)

unde P este sarcina de indentare (N), 2a este lungimea medie diagonală a indentării (μ m), 2c este lungimea fisurii (de la un vârf de fisură la altul), *l* este diferența de *c* și *a* (μ m), E este elasticul modul (GPa), iar H este duritatea (GPa).

11.3. DEZVOLTAREA MICROSTRUCTURALĂ A MATERIALELOR CERAMICE

Proprietățile ceramicii presate la cald S-SiAlON sunt prezentate în Tabelul 11.1. Rețineți că cea mai mare densitate a sinterului (3,65g/cm³) a fost măsurată după presare la cald la 1750° C timp de 2 ore.

Tabelul 11.1. Rezumatul datelor de indentare - Lungimea fisurii (l), Lungimea diagonală a indentării (2a) - pentru ceramica S-SiAlON presată la cald [41]

Încărcare	100N			100N 200N		300N			
Material	l (μm)	a (µm)	l/a	l (μm)	a (µm)	l/a	l (μm)	a (µm)	l/a
S1600	-	61	-	275	81	3.4	376	93.6	4.0
S1700	135	55.5	2.4	201	83.5	2.4	206	94.5	2.2
S1750	84	57	1.5	137	81	1.7	191	95.5	2.0

În timp ce densitatea teoretică (~3,6g/cm³) este atinsă în condiții de presare la cald relativ scăzute (1600° C, 2 ore), urmele XRD (Fig. 11.1) arată că reacția soluție-reprecipitare

pentru recristalizarea fazei S rămâne incompletă. Spectrele XRD arată, de asemenea, o cantitate mică de β '-SiAlON și cristalizarea parțială a lichidului rezidual în BaAl₂SiO₆.



Figura 11.1. Spectre XRD care arată cristalizarea fazei S într-un interval de temperatură de presare la cald. Timpul de sinterizare la fiecare temperatură este de 2 ore. [40]

Faza β 'aciculară și faza de sticlă silicatică reziduală într-o ceramică S-SiAlON (presată la cald la 1700° C timp de 2 ore) se pot distinge în mod clar în imaginile SEM ale electronilor retrodifuzate (ESB) (Fig. 11.2) în culori mai întunecate și mai deschise contrast, respectiv. Faza S are un conținut intermediar de Ba, ceea ce duce la contrastul numărului atomic. Analiza atentă a fazelor (semicantitative) utilizând SEM-EDS relevă faptul că microstructura presată la cald conține (4-5%) sticlă reziduală și (6-8%) α/β -Si₃N₄, pe lângă faza S caracteristică.



Figura 11.2. Imagine electronică retrodifuzată (SEM) care prezintă faze minore (β' și sticlă reziduală) în contrast întunecat și luminos față de faza S majoră într-o ceramică S-SiAlON, presată la cald la 1700° C timp de 2 ore ^[40]

Pentru a investiga caracteristicile importante ale evoluției microstructurale, a fost selectată o ceramică S-SiAlON, presată la cald la 1700° C, pentru analiza TEM detaliată. Așa cum se arată în Figurile 11.3 și 11.4, imaginile TEM cu câmp luminos afișează o microstructură dominată de o serie contiguă de cristale de trombocite alungite în fază S cu un reziduu lichid intercristalin minor la canalele de joncțiune triplă. Prezența cristalelor β' fine în faza S este sugestivă că acestea se formează timpuriu prin reacția de sinterizare și, ulterior, acționează ca nucleanți eterogeni pentru faza S. Rapoartele de aspect (RA) ale grăunților de fază S se situează în intervalul 3.1–4.3, cu o valoare medie de 3,4. Lățimea grăunților în fază S (axa minoră) variază în intervalul 0,6-1,4 µm, în timp ce lungimea (axa majoră) variază în intervalul 1-5 µm. Lățimea medie și AR ale acelor β -Si₃N₄ au fost estimate la 0,57 µm și respectiv 7. În Figura 11.2, este prezentată o fază tipică β -Si₃N₄ aciculară, cu un AR de 7-8.

Analiza modelelor de difracție a zonei selectate (SADP) relevă faptul că cristalele din faza S prezintă o creștere preferată în axa ortorombică [001] cu fațete primare paralele cu planurile (010) și (100) (Fig. 11.3). Analiza TEM-EDS confirmă o compoziție medie pentru faza S ca Ba₂Si_{12-x}Al_xO_{2+x}N16-x (x = 2,0 ± 0,2), dar sunt posibile presări la cald cu variații mai mari în x în amestecul inițial de pulbere.



Figura 11.3. Imagine TEM cu câmp luminos care ilustrează morfologia plachetară alungită a fazei S într-o ceramică S-SiAlON, presată la cald la 1700° C timp de 2 ore. Un model selectat de difracție a zonei (SADP) și un spectru de raze X dispersive de energie (EDX) preluate din faza S sunt, de asemenea, prezentate în insertii [40]

Prezența fazei sticlei reziduale poate fi observată în mod clar în Figura 11.4a. Analiza TEM-EDS a sticlei, așa cum se arată în Figura 11.4b, arată că faza de sticlă este aluminosilicat bogat în Ba.



b)

Figura 11.4. (a) Imagine TEM cu câmp luminos a cristalelor în fază S cu sticlă intercristalină reziduală, incluse limitele β' și antifazice (APB) într-o ceramică S-SiAlON presată la cald la 1700° C timp de 2 ore. (b) Analiza TEM-EDS a fazei de sticlă ^[40]

Pe baza analizei noastre, gama de compoziție posibilă a sticlei cu triplu buzunar este prezentată în Figura 11.5.



Figura 11.5. Echilibrele fazei de interes care prezintă gama posibilă de compoziție a fazei lichide reziduale, formată la buzunarul triplu în timpul presării la cald a ceramicii S-SiAION investigate ^[40]

Multe dintre cristalele din faza S sunt caracterizate prin defecte de stivuire, imaginate cu contrast caracteristic de franjuri, care au o preferință cristalografică slabă (Fig. 11.4). Este posibil ca defectele de stivuire să apară în timpul procesului de creștere și astfel de defecte se termină fie pe luxații parțiale, fie pe suprafața cristalină. Unele imagini reprezentative ale câmpului luminos TEM care dezvăluie structura defectului în ceramica S-SiAION sunt furnizate în figurile 11.6 și 11.7.



Figura 11.6. Imagine TEM cu câmp luminos a fazei S, dezvăluind prezența unei rețele de luxații parțiale într-o ceramică S-SiAlON presată la cald la 1700° C timp de 2 ore ^[40]



Figura 11.7. Imagini TEM cu câmp luminos care dezvăluie detaliile structura defectului într-un grăunte de fază S într-o ceramică S-SiAlON presată la cald la 1700°C timp de 2 ore. Structura defectelor este caracterizată de APB-uri (formate din cauza defecțiunilor în structura cadrului), rareori observate că se termină la luxația parțială (a) și, de asemenea, prin prezența APB-urilor care se extind între fațetele unui cristal "S" (b) ^[40]

Rețeaua de luxații parțiale, care apare în margini, este observată în Figura 11.6. În multe dintre grăunții de S-SiAlON investigate, pot fi observate limite antifazice (APB) distanțate (Fig. 11.7).

11.4. PROPRIETĂȚI MECANICE

Modulul elastic, așa cum este prevăzut în Tabelul 11.1, arată o valoare în intervalul 210-230 GPa, cu cel mai mare modul de 228 GPa măsurat cu ceramica presată la cald la 1700° C. Unele imagini SEM reprezentative ale suprafețelor SiAlON indentate sunt prezentate în Figura 11.8. O imagine SEM cu mărire mare (Fig. 11.8a) nu a dezvăluit nicio fisurare semnificativă la marginile indentării. Figura 11.8b ilustrează, de asemenea, morfologia bine dezvoltată a fisurilor radiale-mediane, iar fisurarea multiplă dintr-un singur colț de indentare nu este în general observată.



a)



b)

Figura 11.8 Imagini de topografie SEM ale indentărilor Vickers și modelul de fisurare radială indusă de indentarea în materialele ceramice Ba-S-SiAlON presată la cald la 1750° C și indentată la sarcini variabile: 100 N (a) și 300 N (b) ^[41]

După cum se vede în Tabelul 11.2, valorile aparente ale durității se situează în intervalul 8,6-16 GPa la sarcini variabile de 50-300 N.

Tabelul 11.2. Rezumatul proprietăților mecanice de bază ale S-SiAlON, presat la cald la 1600° C (S1600), 1700° C (S1700) și 1750° C (S1750), când se indentează cu o sarcină de indentare de 100, 200 și 300 N ^[41]

Încărcare	Densitate	Е	Indenta	are la 50N	Indentar	e la 100N	Indentar	e la 200N	Indentar	e la 300N
Material	(gm/cm ³)	(GPa)	Hv (GPa)	KIC (MPa·m ^{1/2})						
S1600	3.62	215	8.6±0.1	2.4±0.2	12.6±0.8	-7.4±0.2	13.7±0.9	5.9±0.03	16.0±2.0	5.5±0.3
S1700	3.63	228	12.7±0.4	3.9±0.3	15.1±1.3		13.2±0.8	8.5±0.3	15.5±0.2	11.1±0.6
S1750	3.65	212	12.5±0.4	3.7±0.1	14±0.7	11.6±0.6	14.1±1.0	12.0±0.8	15.3±1.8	11.6±0.2

O curbă duritate versus sarcină, reprezentată în Figura 11.9a, indică faptul că duritatea aparentă crește modest cu liniuța sarcină; o astfel de observație poate fi atribuită comportamentului numit efectul mărimii de indentare inversă (RISE) ^[18, 22]. Spre deosebire de efectul de mărime a indentării normale (ISE), materialul indentat suferă relaxare, ceea ce implică formarea fisurilor, activitate de dislocare și / sau deformarea elastică a vârfului indentatorului ^[18, 22].



Figura 11.9. Diagrama durității versus sarcină (a) și ln H_v împotriva ln (P^{5/3}/a³) (b), ilustrând efectul de mărime a indentării inverse (RISE) prezentat de ceramica S-SiAlON când este indentată cu o sarcină variabilă de 50–300 N^[41].

Prin urmare, se poate argumenta că, la sarcină redusă, plasticitatea dislocării poate duce la o deformare mai mare și, prin urmare, duce la o duritate redusă în materialele S-SiAlON. În schimb, răspunsul la indentare la o sarcină mai mare a implicat crăparea. Se poate observa aici că RISE este observată la o sarcină foarte mică (în timpul microindentației și nanoindentației) pentru materialele semiconductoare, cum ar fi Si (111), GaAs (100), GaP (111) și InP (1000) ^[22-26]. De asemenea, fenomenul RISE caracteristic a fost raportat și pentru cermetele pe bază de TiCN cu mărimi variabile ale grăunților de TiCN la regimul de sarcină redusă (1.47-40.67 N) ^[27].

În Figura 11.10, un grafic de rezistență la rupere împotriva lungimii fisurilor relevă faptul că, pentru S1600, rezistența este scăzută la o sarcină de indentare mică și valori de rezistență relativ mai mari sunt măsurate la 200 N sau mai mult. Atinge o duritate aproape stabilă de 5,5–5,9 MPa \cdot m^{1/2} (curba R plană).



Figure 11.10. Plot of indentation toughness versus crack length for investigated S-SiAlON ceramics. A characteristic and a systematic increase in fracture toughness can be noted for all the investigated S-SiAlON ceramics ^[41].

Rezistența la starea de echilibru relativ mai scăzută a S1600 este atribuită prezenței fazei de nitrură de siliciu nereacționată, așa cum sa observat în Figura 11.1a. În schimb, S1700 prezintă o creștere puternică a rezistenței de la 8,5 la 11,1 MPa \cdot m^{1/2}. Mai important, o creștere sistematică a K_c de la 3,7 la 11,6 MPa \cdot m^{1/2} cu creșterea lungimii fisurii (comportamentul crescător al curbei R) este măsurată în S1750. Din Figura 11.10, este evident că comportamentul pronunțat al "curbei R" (creșterea sistematică a rezistenței cu extinderea fisurii) este prezentat atât de ceramica S1700, cât și de S1750, pe lungimi de fisură de până la 200 µm. În special, un comportament stabil al curbei R și proprietăți de rezistență mai bune sunt realizabile cu ceramica S1750.

11.4.1. Proprietățile de duritate dependente de sarcină

În cazul ceramicii fragile, energia de indentare poate fi împărțită la deformarea plastică și fracturarea materialului indentat. La sarcini mai mari, plasticitatea gradientului de deformare și efectele de recuperare elastică pot fi neglijate în comparație cu deformarea plastică și fractura. În cazul crăpării indentării, duritatea aparentă (H_{app}) poate fi exprimată analitic ca ^[25, 26]:

$$H_{app} = \lambda_1 k_1 (P/a^2) + k_2 (P^{5/3}/a^3)$$
(11.2)

unde a este diametrul de indentare, P este sarcina de indentare, iar λ_1 , k_1 și k_2 sunt constante. Pentru un solid fragil elastic elastic,

$$\lambda_1 = 0 \text{ and } H_{app} = K_2(p^{5/3}/a^3) \tag{11.3}$$

După o analiză extinsă a unui număr mare de date de duritate măsurate experimental (0,4-22 GPa), Sangwal ^[23] a propus o relație modificată:

$$H_{\nu} = K \left(p^{5/3} / a^3 \right)^m \tag{11.4}$$

În ecuatia 11.4, atât K cât și m sunt constante, iar valoarea lui m este în jur de 0,5-0,55 ^[24]. Desi deformarea a dominat răspunsul de duritate la sarcină mai mică, observarea fisurării radiale induse de indentare se poate face la sarcini intermediare și mai mari. În cazul ceramicii S-SiAlON, valorile durității aparente măsurate sunt reprezentate în funcție de $P^{5/3}/a^3$ pe o scară log, în Figura 11.9b. Este clar din Figura 11.9b că datele măsurate pot fi echipate îndeaproape cu o valoare m de 0,494, ceea ce este similar cu un raport anterior ^[24]. Aici, se poate observa că efectul RISE mai devreme a fost observat la sarcini extrem de mici (< 1N) $^{[22-24]}$ și în cazul cermetelor TiCN la indentare cu sarcini mai mici decât 40N^[27]. În cazul ceramicii S-SiAlON, deformarea plastică este predominantă la sarcini mai mici; ca rezultat, o mare parte din energia de indentare este utilizată în fluxul și deplasarea materialului, ceea ce reduce duritatea aparentă. La o sarcină mai mare, fisurile domină, în comparație cu deformarea plastică; în consecință, se consumă mai multă energie pentru initierea si propagarea fisurilor. Acest lucru este sustinut de schimbarea bruscă a raportului l/a de la o sarcină mai mică la una mai mare. Variația l/a cu sarcină sugerează dominanța fisurării asupra deformării și este, de asemenea, o măsură indirectă a partiționării energiei relative pentru fisurare și deformare. Faptul că caracteristicile nucleației și propagării fisurilor par a fi dependente de sarcină sugerează în esență că fisurarea și deformarea la sarcină mai mică sunt oarecum diferite de cele cu sarcină mai mare. De asemenea, implică faptul că distribuția relativă a energiei pentru deformare și fracturare este dependentă de sarcină.

11.4.2. Comportamentul curbei R

În analiza datelor de rezistență prezentate în tabelele 11.1 și 11.2, precum și în figura 11.10, apar câteva observații interesante care implică o dependență puternică a rezistenței la fractură de microstructură. Se poate aminti aici că curbele R sunt evaluate din fisurile de indentare Vickers pentru alumină, ^[28].Y-TZP, ^[29] Si₃N₄, ^[30] și materiale pe bază de SiC ^[31]. Deși a fost criticată utilizarea tehnicii de indentare pentru a analiza comportamentul curbei R a ceramicii structurale într-un articol de revizuire din 2007, ^[32] s-a raportat că curbele R determinate de fisurile de indentare urmează îndeaproape cu cele din tehnica cu fascicul dublu în consolă (DCB) pentru ceramica cu nitrură de siliciu ^[33]. Rezultate similare au fost înregistrate și pentru ceramica cu alumină ^[34].

Din Figura 11.10, pot fi discutate trei aspecte ale comportării curbei R a ceramicii S-SiAlON: (1) duritatea inițierii (K₀), (2) rezistența la starea de echilibru și (3) lungimea caracteristică a punții (l_c), adică lungimea critică a fisurii necesare pentru a atinge rezistența constantă. În ceea ce privește prelucrarea, S-SiAlON sinterizat la 1600° C are cel mai mic K₀, iar valorile K₀ ale altor ceramice S-SiAlON sunt comparabile. În ceea ce privește al treilea aspect, lungimea caracteristică a punții pentru S1600 este de 97 µm, în timp ce cea pentru ceramica S1700 și S1750 este de aproximativ 200 µm.

Pentru a analiza mecanismele de întărire funcționale, interacțiunea microstructurii fisurilor este studiată folosind modul de imagine SEM-BSE. Un caz tipic, deși nu este reprezentativ, al fisurării cu indentare multiplă este prezentat în Figura 11.11 pentru a oferi dovezi ale unor aspecte importante ale interacțiunii fisură-microstructură.



Figura 11.11. Imagine SEM care ilustrează interacțiunea fisură-microstructură în ceramica S1750. Săgeata cu un singur punct indică interacțiunea tipică a fisurii-fazei S; săgeata punctată indică extragerea acelor β -Si₃N₄.

Câteva observații importante pot fi rezumate după cum urmează: (1) traseul fisurii tortuoase, indicând o rezistență mai bună la creșterea fisurilor; (2) dovezi ale legăturii și extragerii grăunților; și (3) apariția frecventă de dezlipire a grăunților de fază S alungite în urma crăpăturii. O interacțiune similară între fisuri și microstructuri este raportată în mod obișnuit pentru alte variante de ceramică SiAION ^[2, 8]. Rezistența crescută a S1700 și S1750 la fisura de propagare, adică comportamentul crescător al curbei R, este, prin urmare, atribuită prezenței grăunților alungiți de fază S și a grăunților de β -Si₃N₄ asemănătoare mușchilor, rezultând devierea fisurilor și, respectiv, punerea fisurilor. Raportul mare de aspect al grăunților de fază S care se blochează (Fig. 11.2 și 11.3), în combinație cu acele β -Si₃N₄ aciculare, pot provoca interblocarea mecanică și fricțională între suprafețele separate de fractură prin devierea fisurii. Prin urmare, este necesară mai multă energie pentru a separa suprafețele fracturate, ceea ce duce în termeni macroscopici la o rezistență crescută.

Din discuția anterioară, se poate afirma că punerea fisurilor și extragerea grăunților contribuie la rezistența moderat ridicată a ceramicii Ba-S-SiAlON. Această observație poate fi analizată în lumina unui model raportat care corelează rezistența la fractură cu grăunților ceramice alungite. De asemenea, puntea elastică a vârfului apropiat este ignorată. O altă presupunere este că decoeziunea unui grăunte în formă de trombocite, înainte de extragere, apare preferențial prin fractură intergranulară. Pe baza acestor ipoteze, Becher și colegii săi ^[35] au propus următoarea expresie:

$$K = C \sqrt{\sum_{i} V_i W_i (AR_i)^2}$$
(11.5)

unde V este fracția de volum a grăunților alungiți , W este lățimea grăunților, K este rezistența la fractură, AR este raportul de aspect al grăunților alungiți, iar sufixul *i* denotă un grup de grăunți alungiți de tip *i*th. De asemenea, valoarea lui C este considerată aceeași pentru diferite faze alungite. Întrucât ceramica S-SiAlON dopată cu Ba este caracterizată prin două tipuri de faze alungite: faza S și ace β -Si₃N₄; Ecuația 11.5 poate fi adaptată în mod corespunzător ca

$$K = C \sqrt{V_s W_s (AR_s)^2 + V_\beta W_\beta (AR_\beta)^2}$$
(11.6)

unde sufixele s și b denotă faza S și respectiv β -Si₃N₄. Urmând modelul original ^[35], constanta parametrului de ajustare C din ecuația 11.5 sau ecuația 11.6 poate fi găsită ca:

$$C = \sqrt{\frac{E\tau}{6(1 - v^2)}}$$
(11.7)

unde E este modulul elastic, v este raportul lui Poisson, iar τ este fricțiunea interfațială. Este, de asemenea, evident din ecuațiile 11.5 și 11.7 că AR din faza trombocitară, în comparație cu lățimea sau fracția de volum, ar trebui să aibă o influență dominantă asupra rezistenței. Setul de ecuații 11.5-11.7 a fost utilizat în continuare pentru ceramica S1700, pentru a ilustra caracterul adecvat al modelului de întărire. AR-urile medii de 3,44 și 7,0 și lățimile (W) de 1,14 și 0,57 µm pentru grăunții în fază S și respectiv β-Si₃N₄ au fost măsurate din imagini SEM. Având în vedere prezența a 85% (Vs = 0,85) grăunți de fază S și 9% a acelor β-Si₃N₄ (Vβ = 0,09), valoarea fricțiunii interfațiale (τ) din ecuațiile 11.6 și 11.7 a fost calculată ca fiind 203,8 MPa. În calculul nostru, v este considerat 0,3 și rezistența la o sarcină de 300 N (K = 11,1 MPa · m^{1/2}) a fost luată în considerare. Chen și colegii săi au estimat τ ca 108 MPa în cazul materialelor α-SiAION (morfologia grîunților alungiți) ^[3]. Prin urmare, calculul precedent oferă estimări ale fricțiunii interfațiale (τ) pentru ceramica S-SiAION, care este în acord rezonabil cu alte Ceramica SiAION.

Următoarea discuție evaluează modul în care proprietățile mecanice ale ceramicii S-SiAION sunt comparabile cu SiAION-urile existente. La fel ca alte ceramice structurale, proprietățile diferitelor ceramice SiAION sunt puternic dependente de caracteristicile microstructurale, în special forma granulelor și raportul de aspect, faza intergranulară, cantitatea de cristale de semințe, raportul fazelor α - β și așa mai departe (de exemplu, consultați ^[35-39]). Tabelul 11.3 rezumă datele proprietății mecanice ale unor ceramice SiAION selectate și astfel de date relevă o mare variație a durității aparente și a proprietăților de rezistență.

Tabelul 11.3. Un studiu comparativ al ceramicii S-SiAlON, presat la cald la 1750° C, cu materiale bazate pe Si₃N₄ concurente cercetate anterior, în termeni de duritate și proprietăți de rezistență la indentare

Materialul analizat	Material de pornire și / sau metodă de fabricație	Duritatea Hv10 (GPa)	Rigiditatea la rupere Kc (MPa·m ^{1/2})
Y-α-SiAlON (Y _{0.5} Si _{9.3} Al _{9.3} O _{1.2} N _{14.8})	α-Si ₃ N ₄ , AlN, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ : HP la 1900° C timp de 1 oră, în N ₂	21	12

Nb-Stabilizat	β -Si ₃ N ₄ , AlN, Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ : HP	21.7	6.3
α-SiAlON	la 1950° C și tratat termic 12 ore la		
	1650° C		
Lu+5%	α -Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , AlN, SiO2,	18.9	4.4
Lu_2SiO_5	Lu_2O_3 : HP la 1950° C timp de 2 ore		
	in N ₂		
Dy-g-SiAION	α -SioN(AIN AloO2 DyoO2)	18.8	63
Dy a birnor	PLS at 1800° C si apoi GPS	10.0	0.5
	la 1900° C pentru 1 oră.		
	1		
Y-α-SiAlON	Prin post-sinterizare a compactului	18.5	5.1
	nitrurat la 1900° C timp de 3 ore		
S: N + 20 10/		10 5	5 1
SI_3IN_4+20 V01% ($9.1 \text{ AIN}/V_2O_2$)	α -SI ₃ IN ₄ , cu 20% AllN, AI ₂ O ₃ AlN: Y ₂ O ₂ in 9:1 molar ratio:	18.5	5.1
(9.1 And 1203)	GPS at 1900° C 2 ore în N ₂		
	GI 5 at 1900 C, 2 610 m 102		
Y-Yb-α-SiAlON	α -Si ₃ N ₄ , AlN, (Y, Yb)O ₃ : HP la	18.9	4.6
	1600–1750° C in vid		
		17	6
Si ₃ N ₄	HIPed $Si_3N_4 + MgO$	14	11.6
S-SiAlON	α -Si ₃ N ₄ , AlN, Al ₂ O ₃ , BaCO ₃ :		
	HP la 1750° C, 2 ore in atmosfera de		
R-SIAION	\mathbf{N}_2 Sic ALO No. 7-0.3	15.5	17
$(Ce-Y) \alpha$ -SiAlON	α -Si ₃ N ₄ AlN Al ₂ O ₃ cu CeO ₂	15.5	49
	$(SHS-ed) CeO_2: Y_2O_3 în$	10.2	1.2
	1:0:0.375 procent molar: HPat		
	1750° C, pt 1 oră în N ₂		
α -SiAlON-(10%) β -	α -SiAlON 76.92wt% Si ₃ N ₄ ,	14.8	5.9
SIAION	13.46wt% AIN, 5.7/wt%, Y_2O_3 , 3.85		
	Al ₂ O ₃ , raniorsal cu libre 10% p-		
a-SiAlON	Pulberi folosite α -Si ₂ N ₄	22	3
(equiaxial)	Al $_2O_3$. AlN. si Y $_2O_3$		5
(
$Y_2O_3-Si_3N_4$	Presare la cald (1650° C, 1 oră)	15.2	7.1-8.1
Yb ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄	Presare la cald (1650° C, 1 oră)	13.9	7.4-8.5

Diferite căi de procesare menționate: HP, presat la cald; PLS, sinterizare fără presiune; HIP, presare izostatică la cald; GPS, sinterizarea presiunii gazului; SHS, sinteză auto-propagată la temperatură înaltă ^[41].

Un spectru atât de larg de proprietăți poate fi descris în mod unic de doi membri finali, adică materialul α -SiAlON echiaxat cu duritate ridicată (H_v10 = 22 GPa) și rezistență scăzută K_c = 3MPa·m^{1/2}), 11 și β -SiAlON ceramică cu rezistență ridicată (> 6 MPa·m^{3/2}) și duritate scăzută (~15 GPa). Avantajele asociate cu fazele α și β au fost utilizate în dezvoltarea "structurii $\alpha - \beta$ multifazate auto-întărite in situ". Deși, rezistența S1750 (11,6 MPa·m^{1/2}) este mult mai mare decât cea a mai multor ceramice derivate din Si₃N₄ ^[6, 8, 12]; duritatea aparentă a S-SiAlON (15,3 GPa) este mult mai mică decât cea a multor ceramici bazate pe Si₃N₄ ^[5,8,13]. Cu toate acestea, duritatea ceramicii S-SiAlON dopate cu Ba este comparabilă cu unele nitruri de siliciu concurente ^[35, 37].

Pe scurt, ceramica S-SiAlON reprezintă o nouă variantă a materialelor SiAlON care pot prezenta combinații benefice de modul E (mai mult de 200 GPa), duritate aparentă (până la 16 GPa) și rezistență (până la 12 MPa \cdot m^{1/2}) proprietăți. În plus, ceramica S-SiAlON procesată optim poate prezenta un comportament în curba R. Aceasta se poate observa că curbele R sunt prezentate de o gamă largă de materiale SiAlON, de exemplu, Y-a-SiAlON, 2 Y-a-SiAlON întărite in situ și Ca-α-SiAlON^[39]. În funcție de cantitatea de cristale de seminte, o rezistentă maximă de 10 MPa · m^{1/2} a fost măsurată în aceste ceramice. Având în vedere observațiile precedente, ceramica S-SiAlON pare să aibă potențial pentru aplicații structurale, cu condiția ca combinația dintre proprietățile de duritate și rezistență să poată fi îmbunătățită și mai mult prin adaptarea microstructurală, de exemplu, prin încorporarea semințelor Si₃N₄. Se dorește un echilibru optim între cantitatea de grăunți alungiți în fază S și faza β-Si₃N₄. Ca o notă suplimentară, studiul nostru tribologic din 2007 asupra uneia dintre ceramica S-SiAlON dopată cu Ba investigată (S1750) dezvăluie proprietăți de frecare și uzură care sunt comparabile cu alte ceramice concurente SiAlON; mai multe detalii pot fi găsite în altă parte.36 Având în vedere aceste observații, ceramica S-SiAlON dopată Ba nou dezvoltată poate fi considerată o compoziție potențială competitivă de SiAlON pentru diverse aplicații inginerești. În viitor, sinterizarea presiunii gazelor cu azot gazos sau sinter-HIPing poate fi utilizată pentru a investiga fezabilitatea la scară industrială pentru producerea de ceramică nitrură, cum ar fi ceramica α-SiAlON. O descriere detaliată a microstructurii și proprietăților S-SiAlON poate fi găsită în altă parte [40, 41].

11.5 OBSERVAȚII ȘI CONCLUZII

O microstructură tipică presată la cald a ceramicii S-SiAION se caracterizează prin trombocitele anizotrope din faza S, sticla reziduală (4-5%) și α / β -Si₃N₄ (6-8%). Analiza TEM-EDS sugerează că compoziția fazei S este ușor bogată în Al Ba₂Si_{12-x}Al_xO_{2+x}N_{16-x} (x = 2 ± 0,2). Analiza detaliată TEM a sugerat că "S" este creșterea anizotropă preferată a direcției fazei dea lungul axei c a celulei ortorombice, iar fațetele trombocitelor au o orientare cristalografică dea lungul planurilor cristaline primare (100) și / sau (010). Analiza atentă a datelor de indentare relevă creșterea ceramicii S-SiAION. Efectul RISE a fost discutat în termeni de predominanță a crăpăturilor asupra deformării la sarcină mai mare, rezultând o creștere a durității aparente comparativ cu cea la sarcină mai mică. Un alt rezultat important a fost că ceramica S-SiAION presată la cald afișează un comportament pronunțat al curbei R - o creștere sistematică a rezistenței cu creșterea lungimii fisurilor. O rezistență maximă de 11-12 MPa·m^{1/2} a fost înregistrată pentru S-SiAlON, presată la cald la 1750° C. Rezistența crescută provine din contribuția vizibilă a deformării fisurilor, a punții fisurilor și a ramificării fisurilor, conferită de grîunți alungiți în fază S, precum și de ace β -Si₃N₄. Utilizarea unui model teoretic de întărire bazat pe întărirea predominantă de către grăunții în formă de trombocite în formă de S și ace β -Si₃N₄ a furnizat o estimare a fricțiunii interfațiale de aproximativ 200 MPa, ceea ce este în acord rezonabil cu alte ceramice SiAlON concurente.

BIBLIOGRAFIE

[1] S. Kurama, M. Herrmann and H. Mandal, *The effect of processing conditions, amount of additive and composition on the microstructures and mechanical properties of* α *-SiAlON ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2003), 109–119.

[2] M. Zenotchkine, R. Shuba, J.-S. Kim and I.-W. Chen, *Effect of seeding on the microstructure and mechanical properties of alpha-SiAlON: I, Y-SiAlON, J.* Am. Ceram. Soc. 85(5) (2002), 1254–1259.

[3] M. Zenotchkine, R. Shuba and I.-W. Chen, *Effect of seeding on the microstructure and mechanical properties of alpha-SiAlON: III comparison of modifying cations*, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003), 1168–1175.

[4] Y. Kaga, M. I. Jones, K. Hirao and S. Kanzaki, *Fabrication of elongated* α*-SiAlON via a reactionbonding process*, J. Am. Ceram. Soc. 87(5) (2004), 956–959.

[5] C. Santos, K. Strecker, S. Rebeiro, J. V. C. de Souza, O. M. M. Silva and C. R. M. da Silva, α-SiAlON ceramics with elongated grain morphology using an alternative sintering additive, Mater. Lett. 58 (2004), 1792–1796.

[6] J. Jiang, P. Wang, W. He, W. Chen, H. Zhuang, Y. Cheng and D. Yan, *Study on the stability of Ce α-Sialon derived from SHS-ed powder*, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004), 2853–2860.

[7] C. Santos, S. Ribeiro, J. K. M. F. Daguano, S. O. Rogero, K. Strecker and C. R. M. Silva, *Development and cytotoxicity evaluation of SiAlON ceramics*, Mater. Sci. Eng. C 27 (2007), 148–153.

[8] H. Mandal, *New developments in α-Sialon ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999), 2349–2350.

[9] S. Turan, F. Kara and H. Mandal, *Transmission electron microscopy of SrO containing Multi-Cation doped α-SiAlON ceramics*, Mater. Sci. Forum 383 (2002), 37–42.

[10] N. Acikbas Calis, E. Suvaci and H. Mandal, *Fabrication of functionally graded SiAlON ceramics by tape casting*, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006), (10)3255–3257.

[11] I. Wei-Chen and A. Rosenflanz, *A tough SiAlON ceramic based on α-Si3N4 with a whisker like microstructure*, Nature 389 (1997), 701.

[12] F. Ye, M. J. Hoffmann, S. Holzer, Y. Zhou and M. Iwasa, *Effect of amount of additives* and post heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Yttrium α -SiAlON ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003), (12)2136–2142.

[13] C. Zhang, K. Komeya, J. Tatami and T. Meguro, *Inhomogeneous grain growth and elongation of Dy-α-SiAlON ceramics at temperatures above 1800°C*, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), 939–944.

[14] C. J. Hwang, D. W. Susintzky and D. R. Beaman, *Preparation of multication α-SiAlON containing strontium*, J. Am. Ceram. Soc. 78(3) (1995), 588–592.

[15] J. Grins, Z. Shen, M. Nygren and T. Ekstrom, *Preparation and crystal structure of* LaAl(Si6-z Alz) N10-z Oz, J. Mater. Chem. 5 (1995), 2001–2005.

[16] M. H. Lewis, C. J. Reed and N. D. Butler, *Pressureless-sintered ceramics based on the compound Si2N2O*, Mater. Sci. Eng. 71 (1985), 87–94.

[17] Z. Shen, J. Grins, S. Esmaeilzadeh and H. Ehrenberg, *Preparation and crystal structure of* a new Sr Containing SiAlON phase Sr2AlxSi12-xN16-xO 2+x ($x\sim2$), J. Mater. Chem. 9 (1999), 1019–1022.

[18] C. J. Hwang, D. W. Susnitzky and D. R. Beaman, *Preparation of multication {alpha}-SiAlON containing strontium*, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995), 588–592.

[19] A. Krell, A new look at the influences of load, grain size, and grain boundaries on the room temperature hardness of ceramics, Int. J. Refractory Met. Hard Mater. 16 (1998), 331–335.

[20] K. Niihara, R. Morena, and P. H. Hasselman, *Evaluation of KIc of Brittle solids by the indentation methods with low crack to indent ratios*, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982), 13–16.

[21] S. Palmqvist, Occurrence of crack formation during Vickers indentation as a measure of the toughness of the hard materials, Arch. Eisenhuttenwesen 33 (1962), 629–633.

[22] N. K. Mukhopadhyay and P. Paufler, *Micro- and Nano-indentation techniques for Mechanical characterization of materials*, Int. Mater. Rev. 51(4) (2006), 1–37.

[23] K. Sangwal, On the reverse indentation size effect and microhardness measurement of solids, Mater. Chem. Phys. 63 (2000), 145–152.

[24] K. Sangwal and B. Surowska, *Study of indentation size effect and microhardness of SrLaAlO4 and SrLaGaO4 single crystals*, Mater. Res. Innov. 7 (2003), 91–104.

[25] H. Li and R. C. Bradt, *The effect of indentation induced cracking on apparent microhardness*, J. Mater. Sci. 31 (1996), 1065–1070.

[26] C. Hays and E. G. Kendall, *An analysis of knoop microhardness*, Metallography 6 (1973), 275–282.

[27] J. Gong, H. Miao, Z. Zhao and Z. Guan, *Load-dependence of the measured hardness of Ti*(*C*, *N*)- *based cermets*, Mater. Sci. Eng. A303 (2001), 179–186.

[28] A. M. Thompson, H. M. Chan, M. P. Harmer, R. E. Cook, *Crack Healing and Stress Relaxation in Al2O3-SiC "Nanocomposites"*, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995), 567–571.

[29] R. M. Anderson and L. M. Braun, *Technique for the R-curve Determination of Y-TZP using indentation technique*, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990), 3059–3062.

[30] C. W. Li, D. J. Lee and S. C. Lui, *R*-curve and strength for in-situ reinforced silicon nitrides with different microstructures, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992), 1777–1785.

[31] R. Choi and J. A. Salem, *Strength, toughness and R-Curve behavior of SiC Whiskerreinforced composite Si3N4 with reference to monolithic Si3N4*, J. Mater. Sci. 27 (1992), 1491– 1498.

[32] D. Munz, *What can we learn from R-Curve measurements?*, J. Am. Ceram. Soc. 90(1) (2007), 1–15.

[33] C. W. Li and J. Yamanis, *Super tough silicon nitride with R curves behavior*, Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 (1989), 632–645.

[34] R. F. Cook, E. R. Liniger, R. W. Steinbrech and F. Deuerler, *Sigmoidal indentation strength characteristics of polycrystalline alumina*, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994), 303–314.

[35] P. F. Becher, H. T. Lin, S. L. Hwang, M. J. Hoffmann and I.-W. Chen, *The influence of microstructure on the mechanical behavior of silicon nitride ceramics*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287 (1993), 147–158.

[36] Manisha and B. Basu, *Tribological properties of a hot pressed Ba-doped S-Phase SiAlON ceramic*, J. Am. Ceram. Soc. 90(6) (2007), 1858–1865.

[37] Y. S. Zheng, K. M. Knowles, J. M. Vieira, A. B. Lopes and F. J. Oliveira, *Microstructure, toughness and flexural strength of self-reinforced silicon nitride ceramics doped with yttrium oxide and ytterbium oxide*, J. Microsc. 201 (2001), 238–249.

[38] Z. Y. Deng, Y. Inagaki, J. She, Y. Tanaka, Y. F. Liu, M. Sakamoto and T. Ohji, *Long crack R-curve of aligned porous silicon nitride*, J. Am. Ceram. Soc. 88(2) (2005), 462–465.

[39] M. Zenotchkine, R. Shuba, J. S. Kim and I. W. Chen, *R-curve behavior of in situ toughened α-SiAlON ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 84(4) (2001), 884–886.

[40] B. Basu, M. Lewis, M. E. Smith, M. Bunyard and T. Kemp, *Microstructure development* and properties of novel Ba-doped S-phase sialon ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006), 3919–3924.

[41] B. Basu, Manisha and N. K. Mukhopadhyay, *Understanding the mechanical properties of hot pressed Ba-doped S-phase sialon ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009), 801–811.

CAPITOLUL 12. REZISTENȚA ȘI PROPRIETĂȚILE TRIBOLOGICE ALE FAZELOR MAX

Ceramica este partea de sus a graficului atunci când vine vorba de aplicații cu temperatură ridicată cu greutate redusă. Acestea sunt extrem de robuste datorită rezistenței excelente la oxidare și coroziune, păstrării rezistenței la temperaturi ridicate și rezistenței la uzură și eroziune chiar și la temperaturi ridicate, oferind în același timp avantajul densității lor scăzute. Dar, din cauza fragilității ceramicii, a devenit o provocare în ingineria ceramică îmbunătățirea rezistenței unui material de câteva ori. În plus, rezistența slabă la șoc termic și rezistența ceramicii limitează de obicei utilizarea lor în aplicații tehnice obișnuite.

12.1. URGENȚA REALIZĂRII UNOR FAZE MAX

Un material de inginerie care prezintă o rezistență superioară la uzură la temperatură ridicată și coroziune similară cu cea a unei ceramice în timp ce prezintă o rezistență similară cu cea a metalelor este adesea căutat pentru performanțe sporite în timpul service-ului. Așanumitele faze MAX prezintă o structură nanolaminată în timpul deformării și posedă o rezistență și o rezistență la uzură mai bune în comparație cu cele ale ceramicii convenționale. Stoichiometria lor tipică este de forma fazelor $M_{n+1}AX_n$ (denumită MAX pe scurt), unde M = metale (metale de tranziție timpurie), A = elemente din grupa A și X = carbon și / sau azot. Materialele din faza MAX sunt prezentate în Figura 12.1.



Figura 12.1. Faza MAX descrisă de metalele de tranziție timpurie (M), elementele grupei A (A) și C și N (X) în tabelul periodic (adaptat din Referința ^[3]).

Aceste materiale vor permite dezvoltarea de noi tehnologii care implică motoare și motoare de înaltă eficiență, durabilitate în condiții extreme de conductivitate termică, sisteme de protecție termică tolerante la daune, rezistență sporită la oboseală și menținerea rigidității la temperaturi ridicate. Recent, această clasă de ceramică structurală nanolaminată a fost proiectată de cercetători.

O simplă creștere de 1° a temperaturii de lucru a motoarelor cu reacție ar putea economisi 1 miliard de dolari într-un an, iar o creștere slabă de 3 mi/gal (\pm 1,3 km/L) a eficienței consumului de combustibil al automobilelor ar putea economisi un milion de barili de petrol pe zi. Dar problema constă în faptul că nu există niciun material care să supraviețuiască căldurii funcționării la temperaturi ridicate în timp ce se rotește la mii de rotații pe minut (rpm). În mod similar, dacă camerele ceramice sunt capabile să reziste la căldură, răcirea radiativă poate fi aruncată (împreună cu ventilatoarele, apa de răcire etc.) pentru a obține o structură mai ușoară care ar merita mai mulți kilometri în fiecare galon de combustibil.

Fiabilitatea ridicată a fazelor MAX, împreună cu rigiditatea și conductivitatea electrică și termică ridicată, le face o clasă extrem de atractivă de ceramică. Unele dintre fazele MAX sunt tolerante la daune și pot rezista șocurilor termice ridicate, menținând în același timp o rezistență ridicată la oxidare, coroziune și fluare ^[1,2]. O diagramă care compară fazele MAX cu alte aliaje tehnice este prezentată în Figura 12.2 ^[3].



Figura 12.2. Poziția Ti₃SiC₂ care arată oxidarea la temperaturi ridicate și retenția rezistenței. Materialele de pe partea superioară pot susține un mediu de oxidare mai ridicat înainte de a fi rupte la temperaturi ridicate.
Carbura de siliciu de titan pare a fi superioară, în comparație cu superaliajele de nichel, în rezistența la oxidare și se comportă similar în condițiile de rezistență la temperaturi ridicate ^[3].

12.2. CLASIFICAREA FAZELOR MAX

Fazele MAX sunt clasificate pe baza raportului stoichiometric al fiecărei faze M, A, X care constituie ceramica dură, și anume 211, 312 și 413. Această clasă de materiale formează în mod natural trei grupuri (pe baza stoichiometriei elementelor MAX): 211, 312și 413 materiale (Figura 12.3).



Figura 12.3. Clasificarea fazelor MAX (adaptat din Referința 3).

Carburile MAX posedă adesea o structură cristalină hexagonală (grupul spațial P6₃/mmc) cu două unități de formulă pe unitate de celulă care prezintă straturi de M aproape strânse, cu straturi intermediare de atomi A și C care umplu siturile octaedrice din straturile M. Fiecare categorie conține un set de compuși, a căror clasificare se face pe baza raportului fiecărui element din compus. Până în prezent, sunt cunoscute peste 50 de faze MAX. O listă cu câteva faze MAX bazate pe elementele Grupului A este prezentată în Tabelul 12.1.

Tabelul 12.1. Diverse faze MAX	pe baza elementelor g	grupului A ^a
--------------------------------	-----------------------	-------------------------

Al Ti_2AlC , Ti_2AlN , $Ti_2Al(C_{0.5}, N_{0.5})$, Nb_2AlC , (Nb,Ti)AlC, Ta_2AlC , V_2AlC , Cr_2AlC , Ti_4AlN_3 , Ti_3AlC_2	Si Ti ₃ SiC ₂	P V ₂ PC, Nb ₂ PC	$\begin{array}{c} \mathbf{S} \\ \mathrm{Ti}_2\mathrm{SC}, \mathrm{Zr}_2\mathrm{SC}, \\ \mathrm{Nb}_2\mathrm{SC}, \\ \mathrm{Hf}_2\mathrm{SC} \end{array}$
Ga Ti ₂ GaC, V ₂ GaC, Cr ₂ GaC, Nb ₂ GaC, Mo ₂ GaC, Ta ₂ GaC, Ti ₂ GaN, Cr ₂ GaN, Cr ₂ GaN	Ge Ti ₂ GeC, V ₂ GeC, Cr ₂ GeC, Ti ₃ GeC ₂	As V2AsC, Nb2AsC	Se

Sn		
Ti ₂ SnC, Zr ₂ SnC, Zr ₂ SnC,	Sb	Те
Hf ₂ SnC, Hf ₂ SnN		
Pb	р:	De
Ti ₂ PbC, Zr ₂ PbC, Hf ₂ PbC	BI	PO
	Sn Ti ₂ SnC, Zr ₂ SnC, Zr ₂ SnC, Hf ₂ SnC, Hf ₂ SnN Pb Ti ₂ PbC, Zr ₂ PbC, Hf ₂ PbC	$\begin{array}{c c} Sn \\ Ti_2SnC, Zr_2SnC, Zr_2SnC, \\ Hf_2SnC, Hf_2SnN \\ \hline Pb \\ Ti_2PbC, Zr_2PbC, Hf_2PbC \\ \end{array} Bi$

 $^{a}\ http://www.materials.drexel.edu/max/MAX\%20 properties/properties.html.$

În plus, proprietățile mecanice ale câtorva faze MAX sunt enumerate în Tabelul 12.2.

Modul de Modulul Modulul Coeficientul Modulul de Compus elasticitate materialului materialului îndoire (GPa) Poisson (GPa) M (GPa) C (GPa) 277 0,19 Ti₂AlC 118 144 186 V_2AlC 235 116 0,20 152 201 Cr₂AlC 245 0,20 166 102 138 Nb₂AlC 286 117 0,21 165 208 $Ti_{3}AlC_{2} \\$ 297 124 0,20 165 226 $Ti_4AlN_3\\$ 310 127 0,22 185 216 $Ti_3SiC_2 \\$ 339 139 0,20 190 206 Ti₃GeC₂ 340 142 0,19 169 179

Tabelul 12.2. Proprietăți mecanice ale câtorva faze MAX^[1, 2, 2, 23 - 25]

Diferența în modulul masiv apare datorită diferenței de densitate atomică în structura laminatului și a diferiților parametri de rețea (de-a lungul direcțiilor a și c) ale fazei MAX (Tabelul 12.3).

Parametrul de rețea a	Parametrul de rețea c	Densitate (g/cm ³)
3.056	13.623	4.11
2.916	13.13	4.07
2.860	12.82	5.24
3.320	14.388	11.8
3.103	13.83	6.5
3.13	13.56	7.73
3.17	14.37	8.3
3.07	13.80	11.82
3.07	13.52	5.53
3.08	18.58	4.5
2.99	23.37	4.76
3.07	12.93	5.68
	Parametrul de rețea a 3.056 2.916 2.860 3.320 3.103 3.13 3.17 3.07 3.07 3.07 3.08 2.99 3.07	Parametrul de rețea aParametrul de rețea c3.05613.6232.91613.132.86012.823.32014.3883.10313.833.1313.563.1714.373.0713.803.0818.582.9923.373.0712.93

Tabelul 12.3. Parametrii rețelei și densitatea diferitelor faze MAX^[1-3,8]

Ti ₃ SiC ₂	3.07	17.67	4.52
Ti_3GeC_2	3.09	17.76	5.55
V ₂ PC	3.08	10.91	5.38
Zr ₂ InC	3.34	14.91	7.10

O combinație de C și N poate modifica parametrul rețelei fazei MAX, în funcție de concentrația lor, după cum urmează^[4]:

$$a(\text{\AA}) = 3.074 - 0.07 \frac{[N]}{[N] + [C]}$$
 (12.1)

cu coeficient de corelație de 0,98. În mod similar,

$$c(\text{Å}) = 18.537 - 0.245 \frac{[N]}{[N] + [C]}$$
 (12.2)

cu coeficient de corelație de 0,79.

Înlocuirea lui C cu N în fazele MAX (Ti₂AlC și Ti₃AlC₂) are ca rezultat o scădere a modulului în vrac (de la 185 GPa în TiAlC la un estimat ~175 GPa în Ti₃Al (CN) și de la 230 GPa în Ti₃AlC₄ la 220 GPa în Ti₃AlC₂N₂). Această scădere este contrară faptului că volumele de celule unitare au scăzut cu adăugarea de N în fazele MAX ^[4]. O tranziție simplă de la Ti₃SiC₂ la TiC se poate face prin înlocuirea Si cu atomi de C, așa cum se arată în Figura 12.4. Cu toate acestea, înlocuirea Si cu C are ca rezultat o înfrățire ridicată a regiunilor (Fig. 12.4a), iar stratul C inserat devine un plan oglindă al regiunii înfrățite (Fig. 12.4b) ^[5].



Figura 12.4. (a) Schema planului (110) în Ti₃SiC₂. (b) Maclare în structura TiC prin înlocuirea Si cu atomi de C. (c) Relaxare în TiC prin rotație în jurul axei (b) (retipărită cu permisiunea din Referința ^[5]).

Detwinning necesită rotația stratului C pentru a produce planul (110) al TiC (Fig. 12.4c). Deoarece transformarea Ti₃SiC₂ are loc cu o contracție a volumului de 15%, acest proces devine extrem de interesant pentru inginerii care lucrează la utilizarea contracției cu microfisuri și tulpini din matrice în aceste ceramice de fază MAX proiectate.

12.3. TOLERANȚA DAUNELOR PENTRU FAZELE MAX

Duritatea redusă (H~4 GPa), modulul elastic ridicat (E~320 GPa) și prelucrarea ușoară a Ti₃SiC₂ îl fac o ceramică foarte atractivă. Alunecarea bazală asistată cu flambarea și alunecarea grăunților este redată în Ti3SiC2 datorită raportului său scăzut H/E (~0.013), mai reprezentativ pentru metalele moi. Duritatea depinde puternic de sarcina de indentare (pe măsură ce dimensiunea de contact crește) din cauza rezistenței de la grăunți. Pe măsură ce dimensiunea de contact crește cu mai mult decât mărimea granulelor, planurile de alunecare bazale se aliniază și produc deformări sporite și valori reduse ale durității (Fig. 12.5) ^[6].



Figura 12.5. Duritatea Ti₃SiC₂ în funcție de solicitare

Indentarea hertziană produce o depresiune de suprafață distinctă, coroborând gradul mai mare de deformare fiind găzduit în ceramica MAX-fază. Deformarea de la suprafață se extinde cu mult sub zona de contact, iar zona deteriorată este prezentată în Figura 12.6a ^[6]. Prezența structurii lamelare care prezintă alunecări de-a lungul planurile bazale și deformarea

de-a lungul limitelor granulelor sunt confirmate prin imagini de microscopie electronică cu scanare (SEM) (Fig. 12.6b). un pachet de cărți sub presiuni extreme (Fig. 12.7b) ^[3].





b)

Figura 12.6. Daune micro-mecanice care arată (a) daune dincolo de regiunea de contact și (b) deformare lamelară de-a lungul limitelor granulelor din regiunea de sub suprafață ^[6].



Figura 12.7. (a) Deformarea fazei MAX. (b) Deformarea reprezentativă a fazei MAX prezentată ca fiind similară cu cea a unui pachet de cărți ^[3].

Odată ce clasa dură a ceramicii nanolaminate este atinsă, rezistența caracteristică a acestora trebuie evaluată prin intermediul curbelor de rezistență (curbe R). O curbă tipică R a ceramicii întărite este prezentată în Figura 12.8, prezentând o zonă de proces care se dezvoltă în jurul frontului fisurii ^[7].



Lungimea fisurii

Figura 12.8. Dependența funcțională a rezistenței la fisurare cu lungimea frontului fisurii. Curba R prezintă o toleranță mai mare la deteriorare decât materialele care nu prezintă un comportament al curbei R^[7].

Activarea planurilor de alunecare bazală în fazele MAX are ca rezultat toleranța la daune, așa cum se observă în indentarea Vickers, care arată absența fisurării chiar și la o sarcină

de 50-N (Fig. 12.9a). în comparație cu cea de 10-20 μm în faza MAX cu granulație grosieră, au apărut fisuri de indentare Vickers. Emanația fisurilor implică faptul că disiparea energiei are loc în principal prin îndoire de laminate, urmată de flambaj în probe cu granulație grosieră, în timp ce această înclinare se limitează în faza MAX cu granulație fină și duce la crăparea (Fig. 12.9b)^[8].



(a)



Figura 12.9. Micrografii cu microscop electronic cu scanare (SEM) micrografii ale indentărilor Vickers ale (a) cu granulație grosieră și (b) cu Ti₃SiC₂ cu granulație fină, Vickers indentate la o sarcină de 50 N^[8].

Un aspect important al comportamentului mecanic al ceramicii Ti_3SiC_2 este acela că Ti_3SiC_2 prezintă un comportament în curbă R. Precracking pentru testul de îndoire în patru puncte poate avea, de asemenea, implicații puternice pentru rezistența la fractură rezultată a fazei Ti₃SiC₂ MAX. În consecință, efectul precracking-ului arată o variație a rezistenței la fractură, indicând faptul că Ti₃SiC₂ urmează comportamentul caracteristic al curbei R (Fig. 12.10) .7



Figura 12.10. Comportamentul curbei R a Ti₃SiC₂ care arată schimbarea rezistenței la fractură cu modificarea lungimii precrack. ^[7].

Valorile măsurate experimental ale factorului de intensitate a stresului critic (K_{IC}) în modul I, o măsură a rezistenței la fractură, rezumate în Figura 12.10 au fost obținute folosind următoarele ecuații 12.3, 12.4:

$$K_{IC} = g \cdot \frac{P_{max}S}{BW^{3/2}} \frac{3(a/w)^{1/3}}{2(1-a/w)^{3/2}}$$
 12.3

Unde:

$$g = \frac{1.99 - (a/W)(1 - a/W)[2.15 - 3.93(a/W) + 2.7(a/W)^2]}{1 + 2(a/W)}$$
12.4

unde a = lungimea medie a precarcei, W = grosimea grinzii (nominal 4 mm), g este un factor geometric bazat pe lungimea medie a fisurii și grosimea eșantionului, P_{max} = sarcina maximă necesară pentru fractură, S = (S₀ - S_i), cu lungimea de deschidere exterioară S₀ = 30mm și lungimea de deschidere interioară Si = 10mm, B = lățimea fasciculului (nominal 3 mm). Trebuie remarcat faptul că ecuațiile 12.3 și 12.4 sunt valabile pentru raportul (S/W) de 4-5 și

raportul (a / W) variind între 0,35 și 0,70. În urma unei analize teoretice, comportamentul curbei R 11 poate fi descris prin următoarea dependență funcțională a rezistenței la dimensiunea fisurii:

$$K_{R}(c) = K_{IO} + A \left[1 - exp \left\{ \frac{-(c - c_{0})}{B} \right\} \right]$$
 12.5

în cazul în care K_R (c) este rezistența la creșterea fisurilor cu o anumită lungime precrack (MPa m^{1/2}), K_{IO} este rezistența la rupere fără o precrack (MPa m^{1/2}), A și B sunt constante pentru un anumit sistem, cu A având unități de MPa m^{1/2} și B în milimetri, c₀ = 0 (dimensiunea inițială a defectului, numai crestătura în V, fără nicio lungime de prescripție, adică n) și c este lungimea de prescripție (l), în milimetri.

În cazul Ti₃SiC₂ presat la cald, comportamentul curbei R poate fi descris ca fiind:

$$K_R(c) = 5.32 + 3.186 \left[1 - exp\left\{ \frac{-(c - c_0)}{0.56} \right\} \right]$$
 12.6

Se așteaptă un efect semnificativ de punte în structura Ti_3SiC_2 cu granulație grosieră, ceea ce duce la o rezistență mai mare a platoului. pentru granule fine (3-10 µm) și grosiere (50-200 µm), Ti_3SiC_2 , respectiv ^[12]. Comportamentul curbei R rezultă din interacțiunea unică dintre o fisură în creștere și caracteristicile microstructurale. Ti_3SiC_2 se caracterizează printr-o legătură relativ slabă între stratul de siliciu și octaedrul TiC de-a lungul planului bazal. De obicei, luxațiile Ti_3SiC_2 sunt raportate ca fiind mobile și se înmulțesc la temperatura camerei. În general, comportamentul de deformare Ti_3SiC_2 este neobișnuit pentru carburi și este cauzat în principal de structura stratificată și de natura metalică a lipirii ^[13]. Pe lângă alunecarea regulată, mecanismele pentru deformarea plastică la temperatura camerei în Ti_3SiC_2 implică reajustarea tensiunii locale. câmpuri de la formarea benzii de îndoire (limite), flambarea și delaminarea grăunților individuali. în consecință, deformarea și distorsiunea unor astfel de lamine contribuie la întărire.

Comportamentul caracteristic al fisurării curbei R implică în esență faptul că o cale de fisurare are o natură foarte sinuoasă și permite devierea fisurilor de-a lungul interfeței slabe (Fig. 12.11a). cale, rezultând o absorbție ridicată a energiei de fractură. În plus, flambarea planurilor bazale permite ruperea câtorva caracteristici asemănătoare plăcilor pentru a bloca

complet fisura, ca în Figura 12.11b, ^[7] și pentru a genera o fisură complet nouă din acea regiune



Figura 12.11. Suprafața de fractură a Ti₃SiC₂ după îndoire în patru puncte, arătând (a) calea de fisurare tortuoasă și (b) bifurcația și impedimentul fisurii ^[7].

Prin urmare, rezistența la fractură a Ti_3SiC_2 este îmbunătățit și din cauza bifurcației căii fisurii. În plus, energia fracturii este absorbită și din cauza ramificării fisurilor și a delaminării fisurilor la interfața slabă. Acest lucru relaxează stresul de la vârful fisurii și îmbunătățește rezistența la fractură, precum și rezistența la deteriorare. Astfel de procese de legătură oferă dovezi atât pentru legarea elastică a ligamentului, cât și pentru extragerea prin frecare, similar proceselor de legare observate în compozite Al₂O₃/SiCw. În special, acest lucru diminuează grav înclinația pentru punerea în legătură a grăunților în urma crăpăturii în microstructura cu granulație fină (5-20 μ m). Această rezistență sporită la creșterea fisurilor poate fi atribuită naturii metalice a lipirii și absenței legăturilor puternice de Si-Si în plan în cazul Ti₃SiC₂ ^[1]. Această caracteristică de lipire este extrem de neobișnuită în sistemele ceramice și reprezintă o fractură la starea de echilibru ridicată rezistență prin promovarea punții de fisură.

12.4. UZAREA FAZEI MAX Ti₃SiC₂

Proprietățile tribologice ale Ti₃SiC₂ au fost evaluate într-o măsură limitată. Myhra și colab., ^[14] utilizând microscopie de forță laterală, au înregistrat un coeficient de frecare cinetic (µ) extrem de scăzut de 0,002-0,005 la 1000–20,000 nN forță normală pentru planurile bazale ale monocristalului Ti₃SiC₂. Barsoum si colegii săi au măsurat un coeficient de fricțiune (COF) destul de ridicat de 0,8 pentru un tribuplu Ti₃SiC₂/oțel la sarcină 5-N. mărimea grăuntelui (5-100 μm). Zhang și colab. ^[16] au investigat comportamentul de frecare și uzură al unui tribuplu Ti₃SiC₂ auto-împerecheat și a perechii Ti₃SiC₂/diamant folosind un tribometru pin-pe-plat. COF al primului este de 1,16-1,43, dar cel al celui de-al doilea este sub 0,1 pentru sarcini variabile de 0,49-9,8 N. COF scăzut al Ti₃SiC₂ împotriva diamantului a fost atribuit formării unui film lubrifiant. Chen și colab. ^[17] au raportat că o silicură metalică ternară, Cr1₃Ni₅Si₂, aliajul ar putea prezenta o rezistență excelentă la uzură în comparație cu oțelul întărit și oțel de scule cu continut de 1,0% C - 1,5% Cr la sarcini de 98-196 N, măsurat cu ajutorul unei bile. tribometru pe roți. Studiul tribologic al fazelor MAX în contact cu aliajul de Ni a raportat COF de .50.5-0.6.18 Sa constatat că o rată ridicată de uzură se datorează eliberării particulelor masive de uzură în timpul abraziunii ^[18]. Se pare că nu există prea multe diferente în COF raportat pentru diferite faze MAX (vezi Tabelul 12.4 și Fig. 12.12)^[18].

În timpul uzurii la temperaturi ridicate (550° C), se formează tribofilme pe ambele suprafețe de contact. Se raportează că acest tribofilm este amorf sau nanocristalin, compus din superaliaj parțial oxidat, care pete peste suprafețele MAX, făcându-l rezistent la uzură în comparație cu fenomenele care apar la temperatura camerei ^[19].

Proba	Partea dinamică	Viteza de uzare (mm ³ /N·m)	Coeficient de frecare mediu	
			Incutu	
Ti ₂ AIC	Inc718	\approx 5.5×10 ⁻⁴	0.5±0.1	
Ti ₂ AIN	Inc718	$\approx 3 \times 10^{-2}$	$0.8{\pm}0.15$	
Ti ₄ AIN ₃	Inc718	$\approx 3 \times 10^{-2}$	0.8±0.15	
Ti ₃ SiC ₂	Inc718	$\approx 2.5 \times 10^{-2}$	0.6±0.15	
Cr ₂ AIC	Inc718	$\approx 1.2 \times 10^{-3}$	0.6±0.1	
Ta ₂ AIC	Inc718	$\approx 1.5 \times 10^{-2}$	0.5±0.1	
Cr ₂ GeC	Inc600	≈1.2×10 ⁻³	0.5±0.1	
Cr ₂ GaC	Inc600	≈4×10 ⁻³	0.4±0.1	
Ti ₂ SnC	Inc600	$\approx 8 \times 10^{-3}$	0.63±0.1	
Nb ₂ SnC	Inc600	$\approx 1.5 \times 10^{-2}$	0.63±0.1	

Tabelul 12.4. Rata de uzură (WR) și coeficientul de frecare (μ) al diferitelor faze MAX în ceea ce privește Ni-superaliajul la o sarcină de 3 N în mediul ambiant 18



Figura 12.12. Rata de uzură a fazelor MAX cu o linie de regresie liniară montată (R = 0,312)^[18].

Acest fenomen reduce frecarea și frecvența de uzură, așa cum se arată în Tabelul 12.5 ^[18]. Suprafața mai netedă a suprafeței post-îmbrăcăminte (testată la 550° C) este prezentată în Figura 12.13 ^[18].



Figura 12.13. Analiza microscopiei de forță atomică post-uzură (AFM) a suprafeței 100 × 100µm Ta₂AlC împotriva Inconel 718 pentru alunecare de 2 km la 550° C: (a) vedere izometrică 3D, (b) vedere de sus şi (c) profil de vedere laterală a regiunea marcată de săgeți în vedere de sus ^[18].

În mod similar, rugozitatea post-uzură a suprafețelor Cr_2AlC , Ti_3SiC_2 și Ti_2AlC (nereprezentate) au fost de 325, 540 și respectiv 272 nm. Din rezultatele precedente, se pare că Ti_3SiC_2 poate fi utilizat la temperaturi moderat ridicate. Toate rezultatele menționate anterior au fost obținute folosind un tester de uzură pin-on-disk. Deoarece mecanismele de uzură și datele tribologice depind de obicei de configurația de contact, unele studii au fost efectuate și cu ajutorul unui tester de uzură de frecare, care poate oferi posibilitatea de a studia proprietățile de frecare și uzură sub mișcare reciprocatoare oscilatorie de mică amplitudine. În cele ce urmează, sunt rezumate rezultatele la uzura de frecare ^[20] obținute cu Ti₃SiC₂ dens presat la cald (densitate ~99%). În experimentele de frecare, lungimea cursei, frecvența de oscilație și numărul total de cicluri de frecare au fost fixate la 100 μ m, 8Hz și, respectiv, 100.000 (Fig. 12.14). și deteriorarea fazei MAX.



Figura 12.14. Schema configurației de frecare bilă pe plat. [20]

S-a observat că viteza de uzură crește cu sarcina de la 1 la 2N ($\sim 10 \times 10-5 \text{ mm}^3$ / N·m), în timp ce a apărut constantă pentru intervalul de sarcină 2-6N (Fig. 12.15)^[20].



Figura 12.15. Rata de uzură și coeficientul de frecare pentru Ti3SiC2 fretat cu oțel [20].

Cu toate acestea, o tranziție a fost observată în rata de uzură (de la $25 \times 10-5$ mm³/N·m la ~37 × 10mm³/N·m) atunci când sarcina a crescut de la 6 la ~8N^[20]. O ilustrare tipică
a daunelor în creștere cu sarcina în creștere este prezentată în Figura 12.16^[20]. La o sarcină de 10 N, diametrul cicatricii de uzură transversală este maxim și în jur de 500-510 μm.



Figura 12.16. Topografie de uzură postfreturare a Ti₃SiC₂ plat (a-d), precum și a corpului din oțel (e și f), pentru 100.000 de cicluri la sarcini variate. Săgeata cu două puncte indică direcția de alunecare (adaptat din Reference ^[20]).

Pentru a vedea caracteristicile topografice ale suprafețelor uzate după frecare în regimul de încărcare redusă, unele imagini reprezentative ale cicatricilor de uzură sunt prezentate în Figura 12.17^[20].



Figura 12.17. Imagini SEM care prezintă zgârieturi abrazive mai adânci cu lățimea canelurii în jurul a 2-3 μm
 (a), scindarea stratului tribochimic neprotector datorită propagării fisurilor (b şi c) pe suprafața uzată Ti₃SiC₂ după frecare împotriva oțelului rulment pentru 100.000 de cicluri sub sarcini variabile , așa cum este indicat pe micrografiile individuale ^[20].

Zgârieturile abrazive mai profunde cu lățimea canelurii în jurul valorii de 2-3 µm sunt observate chiar și la cea mai mică sarcină (1 N). Prezența unui strat de transfer și a uzurii particulelor de resturi (contrast mai puternic) se aderă la zgârieturile abrazive (Fig. 12.17a). Formarea unui strat tribochimic este semnificativă la sarcina 4-N, așa cum se arată în Figura 12.17b. Cu toate acestea, stratul tribochimic nu este protector și se extinde datorită propagării fisurilor, în principal în direcția perpendiculară pe mișcarea de frecare. De asemenea, la sarcină 6-N, un strat deformat plastic contribuie la îndepărtarea materialului (Fig. 12.17c). O schimbare clară a topografiei suprafeței uzate este observată la sarcini mai mari de 8 și 10 N (vezi Fig. 12.18^[20]).



Figura 12.18. Imagini SEM care prezintă o deformare plastică extinsă (a și b) pe suprafața freată a Ti₃SiC₂ după frecare împotriva oțelului timp de 100.000 de cicluri la sarcini mari (8 și 10 N). Detaliile stratul de strat deformat sunt, de asemenea, prezentate în inserția din (a) și (b). Săgeata cu două puncte indică direcția de alunecare ^[20].

Dovezile unei deformări plastice extinse sunt clare la 8-N sarcină (Fig. 12.18a), iar caracteristicile topografice sunt mai asemănătoare cu cele ale suprafeței uzate, observate în mod obișnuit la materialele metalice. Se observă, de asemenea, fractura grăunților alungiți Ti₃SiC₂ pe suprafața fretată și fisurile se propagă de-a lungul marginilor grăunților alungiți. La sarcina cea mai mare, 10 N, contribuția deformării plastice este semnificativă și se observă și prezența fisurilor (Fig. 12.18b).

Pentru a caracteriza stratul tribochimic, analiza spectroscopiei Raman a Ti₃SiC₂ uzat este prezentată în Figura 12.19^[20]. O comparație cu rapoartele din literatura de specialitate ^{[19, ^{21]} relevă formarea Fe₂O3, TiO₂ și SiO₂. Prin urmare, este evident că bila de oțel este puternic oxidată și transferul de resturi metalice oxidate are loc în timpul frământării. De asemenea, se crede că TiC rezidual este oxidat la TiO₂ în timpul frământării și Ti₃SiC₂ se oxidează pentru a forma TiO₂ și SiO₂. Prin urmare, reacția de oxidare tribochimică poate fi exprimată după cum urmează:}

$$2Fe + (3/2)O_2 = Fe_2O_3$$
 12.7

$$TiC + 2O_2 = TiO_2 + CO_2(g)$$
 12.8

$$Ti_3SiC_2 + 6O_2 = 3TiO_2 + SiO_2 + 2CO_2(g)$$
 12.9

Raportul din literatura de specialitate ^[22] confirmă faptul că reacțiile 12.7-12.9 se inițiază la 900° C, iar comportamentul de oxidare parabolică în aer între 900 și 1400° C facilitează formarea de straturi distincte de rutil și silice. Energia de activare a acestor reacții este de 370 \pm 20 kJ/mol. Din discuția precedentă, mecanismele majore care contribuie la procesul de frecare și uzură a Ti₃SiC₂ pot fi rezumate ca:

- (1) abraziune,
- (2) formarea stratului tribochimic și
- (3) deformare plastică.

Înainte de a discuta mecanismele de îndepărtare a materialului de pe suprafețe tribale, este imperativ să se facă distincția între abraziune și uzura tribochimică. Atunci când asperitățile de suprafață (protuberanțele neregulate ale profilului de suprafață) ale solidului solid de împerechere alunecă pe o suprafață mai moale, deteriorarea materialului mai moale cauzată de deformare sau arare este cunoscută sub numele de abraziune. În cazul contactului dintre două solide de împerechere, este cunoscut sub numele de abraziune cu două corpuri.

Alternativ, dacă particulele de resturi cu uzură mai puternică degradează mai moale solidele de împerechere, atunci este cunoscută sub numele de abraziune cu trei corpuri. În schimb, uzura tribochimică este descrisă ca un proces de îndepărtare a materialelor datorită reacțiilor chimice fie între un solid alunecător și mediul înconjurător, fie între două solide în mișcare, rezultând în formarea unui strat strat distinct. Reacțiile chimice sunt declanșate la contactele tribologice din cauza energiei de frecare. Fricțiunea și uzura cu formarea stratului tribochimic depind în mare măsură de stabilitatea sau proprietățile stratului în sine.

După cum s-a raportat ^[11], COF în stare stabilă a unui cuplu Ti₃SiC₂/oțel a crescut de la 0,55 la 0,6, deoarece sarcina a crescut de la 1 N la 6 N. Creșterea COF se datorează probabil unei abraziuni mai severe cu sarcină crescută, după cum se arată în figura 12.17. Cu toate acestea, s-a înregistrat o scădere a COF de la 0,62 la 0,5 cu sarcina crescută de la 6 la 8 N și COF rămâne constantă (~ 0,5) la sarcina de 10-N (Fig. 12.15). Această scădere a COF poate fi explicată după cum urmează. La sarcina mai mare (> 6 N), formarea produselor de reacție tribochimice și a resturilor de uzură are loc într-o măsură mai mare. Aceste particule de resturi (al treilea corp), în timp ce sunt prinse între Ti₃SiC₂ și oțel (primele două corpuri), tind să se rostogolească în timpul mișcării de alunecare, reducând astfel frecarea.

Prin urmare, o tranziție de la abraziune cu două corpuri la trei corpuri are loc la o sarcină mai mare (> 6 N), așa cum se observă și în figura 12.15.

O altă observație interesantă este că Ti₃SiC₂, în ciuda faptului că are o structură celulară unitară asemănătoare lanțului, are COF mai mare (0,5-0,6), în comparație cu alte ceramice cu structuri stratificate. De obicei, lubrifianții solizi, cum ar fi grafitul și MoSi₂, sunt puternic anizotropi în proprietățile lor mecanice, cu o rezistență mai mică la deformarea forfecării în planurile bazale decât în alte direcții. Deplasarea straturilor are loc prin alunecare ușoară, ducând la COF scăzut sub umiditatea ambientală (~ 40-50% umiditate relativă [RH]) și temperatură (23-25° C). De exemplu, grafitul și MoSi₂ au COF scăzut de ~ 0,2 la temperatura camerei, iar COF crește la 0,8 între 400 și 600° C ^[26]. De asemenea, se raportează că h-BN are în mod similar

COF scăzut (0,2), care se menține chiar și la temperaturi mai ridicate (850° C). Faptul că Ti₃SiC₂ are COF mai mare indică faptul că nu funcționează un mecanism similar de lubrifiere. Acest lucru se datorează în esență structurii inerente a legăturii, așa cum se arată în Figura 12.3. S-a raportat ^[27] că lungimea legăturii interatomice în Ti (1)–Si este în jur de 2,69Å, care este mai mică decât lungimea legăturii interplanar van der Waals în grafit (3,40Å). Datorită lungimii mai mici a legăturii, rezistența la legătură este de așteptat să fie mai mare în Ti₃SiC₂ decât în alte solide lamelare (MoS₂, grafit), iar acest lucru determină dificultatea alunecării în rețeaua Ti – C – Ti – C – Ti – Si. Acest lucru contribuie, de asemenea, la un COF rezonabil mai mare (0,5-0,6) al Ti₃SiC₂. Se poate menționa aici că mica, având o structură lamelară caracteristică, nu se deformează ușor sub forța de forfecare și Ti₃SiC₂ prezintă, de asemenea, COF mai mare decât alți lubrifianți solizi (WS2, grafit, MoS₂ și politetrafluoretilenă [PTFE]) ^[28]. În ceea ce privește caracteristicile comportamentului la uzură Ti₃SiC₂ sunt în cauză,

abraziunea severă pe Ti₃SiC₂, chiar și la cea mai mică sarcină (1N), se datorează în primul rând diferenței de duritate între contrafațele de împerechere. La sarcini intermediare (4 și 6 N), crăparea stratului strat este semnificativă, iar caracterul neprotector al stratului stratificativ creste uzura Ti₃SiC₂. O schimbare a mecanismului de uzură este înregistrată la sarcini mari (8-10 N). Trebuie remarcat aici că, deși uzura tribochimică rămâne un mecanism de uzură activ la sarcină > 6 N, deformarea plastică pare a fi semnificativă. La încărcarea 8-N, deformarea plastică severă contribuie la creșterea ratei de uzură. Deformarea Ti₃SiC₂, așa cum este explicată în literatura existentă ^[2, 4, 8, 12], poate fi utilizată pentru a elucida uzura indusă de deformare observată. În Ti $_3$ SiC $_2$, două lanțuri de legături covalente adiacente ale Ti – C – Ti – C - Ti - Si formează un cuplu de lanț cu lungimea egală cu dimensiunea celulei în direcția c (vezi figurile 12.3 și 12.4). Lanțurile sunt legate împreună cu straturi metalice puternice de Ti, care s-au dovedit a fi neomogene în distribuțiile de densitate a sarcinii libere de-a lungul axei c. Prin urmare, deformarea Ti₃SiC₂ la suprafețele uzate poate fi, de asemenea, de așteptat din natura metalică a legăturilor sale. De asemenea, interacțiunea dintre planurile Ti este mediată de straturi hexagonale de atomi de C și Si. Investigațiile anterioare au raportat că interacțiunea Ti (1, 2) -C are o natură p-d covalentă mai puternică în comparație cu interacțiunea Ti (1) -Si. Cu toate acestea, există o interacțiune rigidă între atomii de Si – Si din interiorul monostraturilor de Si ^[8, 12]. În plus, caracterul polar al legătura direcțională relevă prezența legăturii ionice în interacțiunile Ti-C și Ti-Si. Această anizotropie a legăturii metalice-covalente-ionice a fost considerată a fi responsabilă pentru plasticitatea Ti₃SiC₂. Este demn de remarcat aici faptul că, deși modulul lui Young (E) al Ti₃SiC₂ policristalin investigat este destul de ridicat (316 GPa), raportul dintre modul și duritate (~ 63) se află în regimul materialelor ductile.12 Potrivit lui Barsoum și co- muncitori, deformarea plastică a Ti₃SiC₂ a fost atribuită delaminării și formării benzii de îndoire la temperaturi de peste 1200° C și la temperatura camerei, dacă grăunții sunt orientati. De asemenea, deformarea plastică care apare doar la o sarcină mai mare (8 N) indică faptul că plasticitatea structurii asemănătoare lanțului sub mișcare de frecare necesită o presiune critică de contact. Presiunea de contact hertziană calculată la o sarcină de 8 N este de aproximativ 800 MPa. De asemenea, o fracțiune considerabilă de energie de frecare este disipată ca energie termică, care este partiționată la contactul de frecare dintre două solide de împerechere. Acest lucru crește evident temperatura de contact. Prin urmare, efectul combinat al presiunii de contact ridicate (la sarcină ≥ 8 N) și a temperaturii ridicate are ca rezultat plasticitatea observată pe suprafețele uzate ale Ti₃SiC₂.

12.5 OBSERVAȚII ȘI CONCLUZII

Rezumând discuția acestui capitol, este clar că carburile ternare, cum ar fi Ti₃SiC₂, sunt, probabil, printre putinele ceramice monolitice (cum ar fi SiAlONs) care pot prezenta o rezistentă puternică la cresterea fisurilor. S-a argumentat că structura stratificată caracteristică a Ti₃SiC₂ este originea comportamentului ascendent al curbei R. Acesta a fost confirmat în continuare de protecția vârfului fisurii prin punerea granulelor în trezire. Interesant este faptul că Ti₃SiC₂ prezintă un comportament tribologic interesant la sarcini variabile sub contactele de frecare. O tranziție în frecarea și frecvența uzurii de frecare este observată în mod critic în regiunea cu sarcină redusă (< 10N). O astfel de tranziție este rezultatul interacțiunii dintre abraziune (două corpuri vs. trei corpuri), reacții tribochimice și uzura de deformare. Introducerea specială a evaluării rezistenței și a proprietăților tribologice ale fazelor MAX este esentială ca sectiune separată, deoarece esecul lor este mai mult în forma laminată (cum ar fi compresia unui pachet de cărți de-a lungul direcției sale longitudinale), oferindu-le un anumit grad de rezistență. Această natură de placare a fazelor MAX le separă de alte ceramice, deoarece își păstrează rezistența ridicată la uzură și abraziune, demonstrând în același timp o rezistență mai mare. În plus, prelucrarea fazelor MAX s-a dovedit a fi destul de ușoară, după cum a raportat grupul Barsoum ceramică pentru anumite aplicații.

BIBLIOGRAFIE

[1] M. W. Barsoum, D. Brodkin and T. El-Raghy, *Layered machinable ceramics for high temperature applications*, Scrip. Met. Mater. 36 (1997), 535–541.

[2] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti3SiC2*, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996), 1953–1956.

[3] M. W. Barsoum and T. E. Raghy, *The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials*, Am. Sci. 89 (2001), 334–343.

[4] B. Manoun, S. K. Saxena, G. Hug, A. Ganguly, E. N. Hoffman and M. W. Barsoum, *Synthesis and compressibility of Ti3(Al,Sn0.2)C2 and Ti3Al(C0.5,N0.5)2*, J. Appl. Phys. 101 (2007), 113523.

[5] M. W. Barsoum, The MN+1AXN phases: *A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates*, Prog. Solid State Chem. 28 (2000), 201–281.

[6] I. M. Low, S. K. Lee, B. R. Lawn and M. W. Barsoum, *Contact damage accumulation in Ti3SiC2*, J. Am. Ceram. Soc. 81(1) (1998), 225–228.

[7] D. Sarkar, B. Basu, M. C. Chu and S. J. Cho, *R-curve behavior of Ti3SiC2*, Ceram. Int. 33 (2007), 789–793.

[8] S. Amini, M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *Synthesis and mechanical properties of fully dense Ti2SC*, J. Am. Ceram. Soc. 90(12) (2007), 3953–3958.

[9] H. Tada, *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, 2nd ed. Paris Productions Inc, St Louis, MO, 1985.

[10] Standard test methods for the determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperatures. ASTM Provisional Standard Designation No. PS070-97. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

[11] B. R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, 2nd. Edition. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998.

[12] D. Chen, K. Shirato, M. W. Barsoum, T. El-Raghy and R. O. Ritchie, *Cyclic fatigue-crack growth and fracture properties in Ti3SiC2 ceramics at elevated temperatures*, J. Am. Ceram. Soc. 84(12) (2001), 2914–2920.

[13] M. W. Barsoum, L. Farber, T. El-Raghy and I. Levin, *Dislocations, kink bands and room temperature plasticity of Ti3SiC2*, Metall. Mater. Trans. A 30 (1999), 1727–1738.

[14] S. Myhra, J. W. B. Summers and E. H. Kisi, *Ti3SiC2—A layered ceramic exhibiting ultralow friction*, Mater. Lett. 39 (1999), 6–11. [15] T. E. Raghy, P. Blau and M. W. *Barsoum, Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti3SiC2*, Wear 238 (2000), 125–130.

[16] Y. Zhang, G. P. Ding, Y. C. Zhou and B. C. Cai, *Ti3SiC2—A self-lubricating ceramic*, Mater. Lett. 55 (2002), 285–289.

[17] M. Chen, K. Kato and K. Adachi, *Friction and wear of selfmated SiC and Si3N4 sliding in water*, Wear 250 (2001), 246–255.

[18] S. Gupta, D. Filimonov, V. Zaitsev, T. Palanisamy and M. W. Barsoum, *Ambient and* 550°C tribological behavior of select MAX phases against Ni-based superalloys, Wear 264 (2008), 270–278.

[19] U. Serincan, G. Kartopu, A. Guennes, T. G. Finstad, R. Turan, Y. Ekinci and S. C. Bayliss, *Characterization of Ge nanocrystals embedded in SiO2 by Raman spectroscopy*, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004), 247–251.

[20] D. Sarkar, B. V. M. Kumar and B. Basu, *Understanding the fretting wear of Ti3SiC2*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006), 2441–2452.

[21] S. C. Tjong, *Electron microscope and Raman characterization of the surface oxides formed* on the Fe–Cr alloys at 400–850°C, Mater. Character. 26 (1991), 29.

[22] M. W. Barsoum, T. E. Raghy and L. Ogbuji, *Oxidation of Ti3SiC2 in Air*, J. Electrochem. Soc. 144 (1997), 2508–2516.

[23] T. E. Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum and S. R. Kalidindi, *Damage mechanisms around hardness indentation in Ti3SiC2*, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997), 513–516.

[24] J. Etzkorn, M. Ade, D. Kotzott, M. Kleczek and H. Hillebrecht, *Ti2GaC*, *Ti4GaC3 and Cr2GaC*—*Synthesis*, *crystal growth and structure analysis of Ga-containing MAX-phases Mn+1GaCn with M ¹/₄ Ti*, *Cr and n ¹/₄ 1.3*, J. Solid State Chem. 182 (2009), 995–1002.

[25] A. Onodera, H. Hirano, T. Yuasa, N. F. Gao and Y. Miyamoto, *Static compression of Ti3SiC2 to 61 GPa*, Appl. Phys. Lett. 74 (1999), 3782–3784.

[26] R. Deacon, Lubrication by lamellar solids, Proc. Roy. Soc. 243A (1957), 464–482.

[27] N. I. Medvedeva, D. L. Novikov, A. L. Ivanovsky, M. V. Kuznetsov and A. J. Freeman, *Electronic properties of Ti3SiC2-based solid solutions*, Phys. Rev. B, 58 (1998), 16042–16050.
28 B. Bhushan, *Principles and Applications of Tribology*, John Wiley & Sons 1999, 413.

SECȚIUNEA CINCI

MATERIALE CERAMICE PENTRU TEMPERATURI RIDICATE

CAPITOLUL 13. PREZENTARE GENERALĂ: CERAMICĂ LA TEMPERATURI RIDICATE

Ultimele decenii au asistat la dezvoltarea diverselor materiale pe bază de boruri și eforturi atât de largi se datorează în special combinației lor de proprietăți, care includ duritate ridicată, modul elastic, rezistență la abraziune și conductivitate termică și electrică superioară. Aplicațiile vizate includ temperatură înaltă materiale structurale, unelte de tăiat, material de armură, materiale pentru electrozi în topirea metalelor și piese de uzură. În acest capitol de prezentare generală, este prezentată o revizuire a stării actuale a cunoștințelor în dezvoltarea materialelor pe bază de boruri în vrac, cu accent deosebit pe relațiile de consolidare - microstructură - proprietate.

13.1. INTRODUCERE

Ceramica structurală pe bază de boruri, datorită refractarității și rezistenței la temperatură ridicată, sunt potrivite pentru aplicații la temperatură ridicată.1 Dintre ceramica structurală, diborura de titan (TiB₂) este considerată ca material de bază pentru o gamă de aplicații de înaltă tehnologie ^[2, 3]. TiB₂ este un material refractar cu o combinație de proprietăți atractive, inclusiv duritate excepțională (\approx 25-35 GPa la temperatura camerei, de peste trei ori mai dură decât oțelul structural întărit complet), care este păstrată până la temperaturi ridicate. Are un punct de topire ridicat (> 3000° C), o bună rezistență la fluaj, o conductivitate termică bună (\sim 65 W/m·K), o conductivitate electrică ridicată și o stabilitate chimică considerabilă. TiB2 are, de asemenea, proprietățil saile, și anume duritatea, conductivitatea termică, conductivitate a electrică și rezistența la oxidare, sunt mai bune decât cele ale TiC ^[4-7]. Combinația unică de proprietăți permite TiB2 va fi un material candidat pentru aplicații de uzură grele, în special la temperaturi ridicate.

În ceea ce privește stabilitatea chimică, relevantă în aplicațiile de prelucrare la temperaturi ridicate, TiB₂ este mai stabil în contact cu fierul pur decât sunt WC și Si₃N₄ și, prin urmare, materialele pe bază de TiB₂ pot fi preferate față de materialele pe bază de WC pentru

aplicații la temperaturi ridicate. Conductivitatea electrică bună a TiB₂ (rezistivitatea electrică \approx $13 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) îl face un candidat excelent pentru aplicații electrice speciale, de exemplu, catodii utilizați în electro-topire aluminiu sau elemente de vaporizare pentru instalațiile de depunere a metalelor în vid. rezistența la rupere a TiB₂ monolitic (\approx 5MPa·m^{1/2}) este blocaiul pentru aplicatiile ingineresti^[9]. Acesta a fost un factor major pentru eforturile considerabile de cercetare pentru îmbunătățirea atât a durității, cât și a sinterizabilității este folosit pentru a obține materiale voluminoase dense ^[12-14]. De exemplu, cermetele pe bază de TiB₂ conțin de obicei o fază de liant metalic (Co, Ni) (teoretic, toate materialele ceramice cu un liant metalic sunt clasificate ca cermete, inclusiv carburi cimentate. Cu toate acestea, industria sculelor de tăiere consideră că numai materialele pe bază de TiC-, Ti (C, N) - și TiB2 sunt cermete, în timp ce materialele pe bază de WC sunt clasificate drept carburi cimentate). Borurile cimentate sunt dezvoltate în sistemul TiB₂ – Fe^[15]. Aceste materiale ar putea fi un nou substitut de densitate mai mică (având o duritate potențial mai mare) pentru sistemul WC / Co. Într-o abordare diferită, adăugarea TiB₂ la o matrice Al₂O₃ sau Si₃N₄ crește considerabil duritatea, rezistența, rezistența la rupere și conductivitatea electrică ^[16, 17]. Astfel de compozite au găsit aplicații ca piese de uzură, unelte de tăiere și schimbătoare de căldură. În plus, aceste ceramice întărite electroconductiv pot fi modelate în mod adecvat prin prelucrarea electrodescărcării (EDM) pentru a obține componente de formă complexă, crescând mult numărul aplicațiilor industriale ale acestor materiale ceramice.

13.2. DIAGRAMA DE FAZE ȘI STRUCTURA CRISTALELOR MATERIALELOR CERAMICE PENTRU TEMPERATURI ÎNALTE

Diborura de titan este un compus intermetalic stabil în sistemul Ti-B (vezi Fig. 13.1). Sistemul binar Ti – B este caracterizat prin trei faze intermetalice: TiB ortorombic; Ti₃B₄ ortorombic; și TiB₂ hexagonal, care are un domeniu de compoziție stoichiometrică de 28,5–30,0% greutate bor.



Figura 13.1. Diagrama fazei de echilibru binar Ti – B, indicând posibilitatea formării a trei compuși intermetalici, adică TiB, Ti₃B₄ și TiB₂. Rețineți că TiB₂ are cel mai înalt punct de topire (3225° C) și o variație compozițională puțin stoichiometrică.

Datorită stabilității și a punctului de topire ridicat, TiB₂ este un material candidat pentru aplicații structurale la temperaturi ridicate. Într-o rețea TiB₂, atomii de Ti formează o structură hexagonală închisă (HCP) în TiB₂. Celula unitară hexagonală din TiB₂ monocristal, având grupul de spațiu P6 / mmm (a = b = 3.029Å, c = 3,229 Å; $\alpha = \beta = 90$ °, $\gamma = 120$ °) este ilustrată în Figura 13.2a. Atomii de bor (B) sunt localizați interstițial între straturile A, ducând la o structură puternică a rețelei (vezi Fig. 13.2b). Duritatea ridicată și modulul elastic al TiB₂, precum și rezistența sa chimică se datorează în primul rând structurii sale cristaline inerente și legăturii atomice.



Figura 13.2. (a) Celula unitară hexagonală a cristalului unic TiB₂, $a = b \neq c$ (a = b = 3.029 Å, c = 3.229Å), $\alpha = \beta = 900$, $\gamma = 1200$, 1 unitate de formulă pe celulă la (0,0,0) și B la (1 / 3,2 / 3,1 / 2) și (2 / 3,1 / 3,1 / 2). (b) Ilustrația rețelei hexagonale de atomi de bor; atomii de Ti sunt situați la jumătatea axei c deasupra și sub rețeaua de bor. Axa c este perpendiculară pe hârtie

Tabelul 13.1. rezumă proprietățile fizice și mecanice importante ale diferitelor ceramice tehnice cu cele ale TiB₂. Din tabelul 13.1, TiB₂ este superior altor ceramice structurale avansate, cum ar fi Al₂O₃, B₄C și SiC, în ceea ce privește duritatea și rezistența mai bune și conductivitatea electrică și termică.

Tabelul 13.1. Rezumatul proprietăților fizice și mecanice importante ale TiB₂ și ale altor ceramice importante

Proprietate	TiB2	ZrB ₂	B ₄ C	SiC	WC	TiC	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	MoSi ₂
Structura cristalină	Hex	Hex	Romb	Hex	Hex	Fcc	Hex	Hex	Tet
Punct de topire (°C)	3225	3000	2450	2200	2600	3067	1900	2043	2050
Densitatea (g/cm ³)	4,52	6.1	2.52	3.2	15.7	4.93	3.44	3.99	6.3
Coef. de exp. term. lin., α (10 ⁻⁶ /K),	α _a 6.6	6,83	4.5	5.68	5.2-7.3	7.42	2.4	8.0	8.4
-	α _c 8,6								
Conductivitate termică (W/m·K)	60-120	23.03	27,63	15-155	29-121	17-32	20-24	30.1	50-221
Electrical resistivity $(10^{-6} \Omega \cdot \text{cm})$	10-30	9.2	10 6	>10 ⁵	17	52	1018	10^{20}	21
Rigid. la fracturare, KIC (MPa·m ^{1/2})	5-7	-	3-3,5	2.5-6	-	4	4-6	2.5-4	2-2.5
Modul de elasticitate (GPa)	560	350	450	480	720	400	210	400	384
Duritate (GPa)	25-35	22-26	37-47	20-35	20-24	24-32	14-25	18-21	13
Rez. la flexare în trei puncte (MPa)	700-1k	-	300	300-800	480-830	240-270	1k-1200	323	-
Entalpia (kJ/m)	324.1	326,6	72	71.6	35.2	183.8	750.5	1580	108.9
Rezistența la oxidare (°C)	1100	1100	1100	1400	800	1200	1200	>1700	1700

În special, în ceea ce privește duritatea, TiB₂ (35 GPa) este mai bun decât TiC (32 GPa), WC (24 GPa) și Si₃N₄ (25 GPa), cu excepția B₄C (47 GPa). Deoarece densificarea TiB₂ rămâne o provocare majoră, sinterizarea borurilor monolitice va fi discutată în secțiunea următoare.

13.3. PRELUCRAREA, MICROSTRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE BULK TiB₂

13.3.1. Pregătirea pulberii TiB2

Pulberea de diborură de titan poate fi sintetizată folosind o varietate de metode la temperaturi ridicate, cum ar fi reacțiile directe ale titanului sau ale oxizilor sau hidrurilor acestuia, cu bor elementar peste 1000° C; reducerea carbotermică a oxidului de titan și a oxidului de bor; sau reducerea hidrogenului halogenurilor de bor în prezența metalului sau a halogenurilor acestuia. Printre diversele căi de sinteză, sinteza electrochimică și reacțiile în stare solidă18 sunt utilizate pe scară largă pentru a obține diborură de titan mai fină în cantitate mare. Un exemplu de reacție în stare solidă este reducerea borotermică:

$$2TiO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2TiB_2 + 4CO$$
13.1

Conținutul tipic de oxigen și carbon al TiB₂ sintetizat optim este de aproximativ 0,5 și respectiv 0,6% în greutate. Pulberile sintetizate TiB₂ sunt caracterizate de dimensiuni mai fine, cu D50 în jur de 1,1 μ m (vezi Fig. 13.3).



c)

Figura 13.3. (a) Imaginea TEM și (b) modelul de difracție a zonei selectate (SADP) al pulberilor nanocristaline TiB₂, sintetizate prin reacție între TiCl₄ și NaBH₄ timp de 12 ore la 600°C. (c) Imagine cu microscopie electronică de scanare (SEM) a pulberilor TiB₂ de dimensiuni micronice, produse prin reacție borotermică între TiO₂, B₄C și C ^[1].

Este important de menționat că este posibil să se producă cantități mari (scară în kilograme) de pulberi de TiB₂ cu fază pură, atât la scară de laborator, cât și la scară comercială,

utilizând procesul de reducere borotermică. Cu toate acestea, căile de sinteză menționate mai sus nu pot produce pulberi nanosized. Bates și colegii ^[19] au produs TiB₂ nanocristalin de dimensiuni 5–100nm folosind o reacție în fază soluție de NaBH₄ și TiCl₄, urmată de recoacerea precursorului amorf obținut la 900–1100° C. Axelbaum și colab. a raportat un proces de combustie în fază gazoasă care a produs în mod direct nanoparticule de TiB₂ neaglomerate, cu conținut scăzut de oxigen, prin reacția vaporilor de sodiu cu TiCl₄ și BCl₃ ^[20]. Cu toate acestea, pulberile as-sintetizate au fost raportate ca fiind contaminate cu titan metalic și oxid de titan. O altă abordare de sinteză pentru obținerea pulberii de TiB₂ de dimensiuni submicrometrice este alierea mecanică a amestecului de pulberi elementare de Ti și B ^[21]. Nu se produce amorfizare în timpul procesului, din cauza căldurii negative de formare a TiB₂. S-a raportat că dimensiunea metalului de tranziție și căldura de formare a borurilor au influențat timpul de aliere mecanică, producând în același timp TiB₂ de dimensiuni mai fine. Pulberea ultrafină TiB₂ ar putea fi, de asemenea, produsă utilizând un proces de sinteză cu auto-propagare a temperaturii înalte (SHS), care implică adăugarea unor cantități variabile de NaCl. Adaos de NaCl. Temperatura de aprindere pentru amestecul stoichiometric de TiO₂, H₃BO₃ și Mg a fost de până la 685° C.

Într-un efort de a sintetiza diborură de titan nanocristalin, Gu și colegii săi ^[23] au folosit reacția solvotermică a sodiului metalic cu pulbere de bor amorf și TiCl₄ la 400° C. O astfel de cale de sinteză poate fi descrisă prin următoarea reacție:

$$TiCl_4 + 2B + 4Na \xrightarrow{Benzene at 400 \,^{\circ}\text{C}} TiB_2 + 4NaCl \qquad 13.2$$

Benzenul este utilizat ca mediu de reacție pentru a controla viteza de reacție și mărimea particulelor. Chen și colab. ^[24] au pregătit, de asemenea, TiB₂ nanocristalin prin reacția TiCl₄ cu NaBH₄ la 500-700° C timp de 12 ore într-o autoclavă. Așa cum se arată în Figura 13.3, nanocristalinul TiB₂ avea un interval de dimensiuni de 10-20 nm. Din discuția precedentă, ar trebui să fie evident că sunt disponibile câteva căi de sinteză la scară de laborator pentru a sintetiza pulberi de TiB₂ de dimensiuni micronice sau submicronice. Din punct de vedere al sinterizării-consolidării, este necesar să se obțină pulberi TiB₂ mai fine, cu o distribuție de dimensiuni înguste, precum și cu aglomerare limitată. Din legea de scalare clasică a lui Herring, se poate prezice teoretic că o scădere a dimensiunii particulelor cu un ordin de mărime poate reduce timpul de sinterizare cu trei până la patru ordine de mărime. Prezența aglomeratelor determină o scădere a sinterizabilității împreună cu microfisurile și macrofisurile. Pe lângă dimensiunea pulberilor de pornire TiB₂, puritatea lor, în ceea ce privește conținutul de oxigen, controlează în mare măsură sinterizarea. De exemplu, pulberile TiB₂ care conțin $\geq 1\%$ în greutate oxigen pot fi sinterizate până la 90% din densitatea teoretică (pth), chiar și la o temperatură mai mare de sinterizare ^[25].

13.3.2 Densificarea și microstructura materialului ceramic TiB2 obținut fără liant

Se poate reitera aici că densificarea ceramicii în fază pură a borurilor metalelor de tranziție, cum ar fi TiB2, este inerent dificilă din cauza a trei caracteristici ale acestor compuşi: punct de topire ridicat, coeficient redus de auto-difuzie și presiunea de vapori relativ ridicată a constituenții. Pentru a obține o densificare optimă, în timpul consolidării se aplică temperaturi de sinterizare care depășesc 70% din temperatura de topire (în Kelvin). Acest lucru implică faptul că TiB₂ (Tm ~ 3250° C) necesită temperaturi de sinterizare de 1800–2300° C, astfel încât limita de grăunți apreciabilă și transportul materialului indus de difuzia volumului pot permite atingerea a peste 95% densitate teoretică. Cu toate acestea, borurile suferă o creștere anormală a granulelor la temperaturi ridicate ^[2]. Chiar și la temperaturi relativ mai scăzute, evaporarea-condensarea induce creșterea cristalelor fațetate. Apariția microfisurării la limitele grăunților este favorizată odată cu creșterea dimensiunii grăunților. Astfel, este extrem de dificil să se obțină TiB₂ dens neîmpărțit prin sinterizare fără presiune, deoarece nu există acomodare de formă în absența presiunii externe și porii mari tind să se înrăutățească în timpul sinterizării la temperaturi ridicate ^[2].

S-a menționat mai devreme că oxigenul din pulberile de pornire TiB₂ este un factor important în ceea ce privește sinterizarea lor. S-a raportat că un strat subțire bogat în oxigen (în principal TiO₂ și B₂O₃) este prezent pe suprafața pulberii TiB₂, indiferent de calea de sinteză a pulberii. Baik și Becher ^[25] au investigat efectul advers al contaminarea cu oxigen, care se introduce în timpul sintezei și / sau procesării ulterioare, pe densificarea TiB₂. Pentru a obține o densitate mai mare în timp ce inhibă creșterea anormală a grăunților, s-a sugerat că conținutul total de oxigen al pulberii trebuie limitat la mai puțin de 0,5% în greutate sau trebuie folosiți aditivi puternic reducători pentru a îndepărta TiO_x sub 1600° C.

Tabelul 13.2 rezumă datele privind densitatea sinterului și proprietățile materialului, obținute cu TiB₂ monolitic (fără nici un aditiv de sinterizare). O variație a stării de sinterizare poate produce în mod evident proprietăți materiale variabile. Cu excepția B₄C, alte ceramice au o duritate mai mică decât TiB₂. De asemenea, rezistența la rupere a TiB₂ este comparabilă cu sau mai bună decât alte ceramice la temperatură înaltă, cu excepția WC-ului. Din tabelul 13.2, este clar că, în timp ce presarea la cald la 1800° C sau mai mare poate produce mai mult de 95% densitate teoretică, presarea izostatică la cald (HIPing) la 1500–1600° C permite obținerea

unei densități similare cu proprietăți mecanice bune (duritatea ~26 GPa și rezistența la flexiune în trei puncte ~450 MPa). În plus, sinterizarea la presiune înaltă (HPS) la o temperatură mai mare de 1900° C și la o presiune de 3 GPa și-a demonstrat capacitatea de a produce 95% sau densitate mai mare TiB₂ cu o duritate bună (vezi Tabelul 13.2). După cum se menționează în Tabelul 13.2, amestecul de pulbere elementară de Ti și B în raport de greutate 1:2 poate fi utilizat pentru a obține densitate teoretică de 95% sau mai mare printr-o cale de sinteză de autocombustie la presiune înaltă (HPCS) cu adaos de carbon.

Tabelul 13.2. Rezumatul proprietăților ceramicii pe bază de TiB₂, sinterizate fără niciun aditiv de sinterizare în diferite condiții de procesare

Compoziția materialului (wt%)	Condiții de procesare	Densitatea sinterizatului (%)	Faze micro- structurale	Microduritate (GPa)	Rigiditate la rupere K1C (MPa∙m1/2)	Rezistență la încovoiere (MPa)
TiB ₂ 0%	PS la 2150 °C, Ar	93.1	TiB2	-	5.4	-
Sinterizare	HIP la 1500 °C,	97.6	Gr. echi. de 1,8µm	-	37	650
aditivă	196MPa, 2 ore, Ar					450
	HIP la 1600 °C, 200	-	creșterea gr. de la 2	26	35	
	MPa, 2 ore, Ar		la 4 µm	-		
	HP,1600 °C,1h, Ar	91	gr. echi. de 4.8µm	-	4.1	305
	HP,1700 °C, 1h, Ar	95	gr. echi. de 5µm	-	4.3	498
	HP,1800 °C, 0.5h, Ar	96	gr. echi. de 5.3µm	-	5.3	545
	HP,1800 °C, 1h, Ar	97	gr. echi. de 8.1µm	-	5.7	558
	HP,1800 °C, 1.5h, Ar	-	gr. de 10.5µm	-	6.3	538
	HP,1800 °C, 2h, Ar	-	gr. de 12.7µm	-	6.8	475

Figura 13.4. ilustrează influența temperaturii de sinterizare asupra densității relative și a mărimii grăuntelui de TiB₂. Odată cu creșterea temperaturii de sinterizare, densitatea crește rapid la densitatea teoretică la 2173 K.



Figura 13.4. Grafic care prezintă influența temperaturii de sinterizare asupra densității relative și a mărimii medii a grăuntelui de TiB₂ monolitic, sinterizat fără nici un aditiv de sinterizare ^[1].

La temperatura ridicată de sinterizare, grăunților de TiB_2 cresc rapid. O ilustrare a creșterii mărimii grăuntelui de TiB_2 cu creșterea timpului de presare la cald este prezentată în Figura 13.5.



Figura 13.5. Cinetica densificării şi creşterii grăuntelui TiB₂ monolitic (fără niciun ajutor de sinterizare) în funcție de timpul de sinterizare la 1700 şi 1800 ° C. Se poate observa aici că mărimea granulelor > 15µm poate promova apariția microfisurării în timpul răcirii postfabricare ^[1].

Datele experimentale din Figura 13.5 indică faptul că temperatura de sinterizare mai scăzută în combinație cu un timp de sinterizare mai scurt poate fi utilizată pentru a limita creșterea grăuntelui de TiB₂. Fluxul de plastic și fluajul de difuzie sunt principalele mecanisme de sinterizare în etapele inițiale și, respectiv, finale ale sinterizării. Parametrii de presare la cald trebuie adaptați pentru a preveni creșterea anormală a grăunților [26]. Într-o lucrare importantă, Baumgartner și Steiger ^[27] au raportat densificarea aproape completă (99% pth) a pulberii de

diborură de titan prin sinterizare fără presiune. Pulberea de diborură de titan de dimensiuni micronice de înaltă puritate a fost sintetizată în prezența excesului de hidrogen în încălzirea cu plasmă cu arc, conform următoarei reacții:

$$TiCl_4(g) + 2BCl_3(g) + 5H_2(g) - TiB_2(s) + 10HCl(g)$$
 13.3

Se poate menționa aici că dificultățile de realizare a diborurii de titan complet dense prin sinterizarea fără presiune a pulberii carbotermice sunt atribuite creșterii rapide a granulelor (energie de activare ~1,02 MJ/mol, adică 244 kcal/mol) înainte de densificarea completă.

13.4 UTILIZAREA ADITIVILOR METALICI DE SINTERIZARE PENTRU DENSIFICARE ȘI PROPRIETĂȚI

În această secțiune, este discutată influența lianților metalici asupra densificării și proprietăților TiB₂. Materiale pe bază de TiB₂. Este evident din Tabelul 13.3 că TiB₂ cu densitate mare (> 99% ρ_{th}) poate fi sinterizat cu utilizarea unor cantități mai mici (1-2% în greutate sau chiar cantități mai mici) de lianți metalici, cum ar fi Fe, Cr și Ni. De asemenea, duritatea foarte mare (23-31 GPa) poate fi atinsă în combinație cu o duritate moderată (4-6 MPa $\cdot m^{1/2}$).

Tabelul 13.3. Rezumat general care ilustrează influența aditivilor metalici asupra microstructurii și a proprietăților mecanice

Compoziția materialului (în wt%)	Condiții de procesare	Dens. de sinterizare (%)	Microstructură	Duritatea Vickers, Hv (GPa)	Duritatea indentării (MPa m1 / 2)	Rezistență la încovoiere (MPa)
TiB ₂ -(0.014%)Ni	HP,225°C,30MPa,20	97.9	$TiB_2 cu$	23.3	5.8	716
$\begin{array}{l} TiB_{2}-(0.7\%)Ni\\ TiB_{2}-(1.4\%)Ni\\ TiB_{2}-(7.9\%)Ni\\ TiB_{2}-(0.017\%)Fe\\ TiB_{2}-(0.5\%)Fe-(0.5\%)Cr\\ TiB_{2}-(0.5\%)Fe-(0.5\%)Cr\\ TiB_{2}-Ti\\ TiB_{2}-Ti\\ TiB_{2}-(14.4\%)Fe-(6.1\%)\\ \end{array}$	min HP, 1550°C, 1h, vid HP la 1425 °C HP la 1425 °C HP la 1700 °C, 1h, Ar PS la 1800°C, 2h, Ar PS la 1900°C, 2h, Ar HP la 1900°C, 2h, Ar Sinter-HIP la 1500°C, Ar	97.9 >99 99 97.6 98.6 99.6 -	Ni ₄ B ₃ , Ni ₃ B - - TiB ₂ (6.4 μ m) - - Fibre ace TiB ₂ TiB ₂ (5 μ m)	23.3 - - 27 31.3 19 17.8	5.1 6.4 4 6.6 6.2 5.9 4.5 9.2	716 670 420 520 506 262 360 1019
Ni-(8%)TiAl3 ZrB2-(4.0%)Ni WC-(6.5%)Co TiC-(10%)Mo ₂ C-(25%)Ni TiC-(10%)TiN-(10%) Mo ₂ C-(25%)Ni	HP la 1850°C, 30min PS la 1550°C, 4h PS la 1550°C, 4h PS la 1550°C, 4h PS la 1550°C, 4h	98 - - -	- 2.5 μm 4.2 μm 2.4 μm	14.4 15.8 15.1 12.7	2.8 10 6.1 10	371 - - -

În plus, trebuie remarcat faptul că o valoare modestă a rezistenței la flexiune în patru puncte (> 500 MPa) a fost măsurată pentru TiB₂ dens, sinterizat utilizând un liant metalic; în comparație cu cermetele, duritatea TiB₂ (sinterizată cu aditiv metalic) este mai bună decât 18 GPa, în timp ce duritatea materialelor pe bază de ZrB₂-, TiC- și WC este modestă (14 GPa sau mai mică). De asemenea, un cermet bazat pe TiB₂ are rezistență ridicată de 9,2 MPa · m^{1/2}, care este comparabilă cu cermetele pe bază de TiC.

Experimentele anterioare de sinterizare, folosind aditivi metalici precum nichel, fier, cobalt, oțel inoxidabil și mangan, au indicat că 99% din densitatea teoretică poate fi atinsă prin sinterizarea în fază lichidă (LPS). Mai mult de 99% densitate teoretică a fost obținută în TiB₂ – Ni pe o cale de presare la cald (1425° C). S-a propus ca metalele de tranziție (Ni, Co, Cr) să reacționeze cu TiB₂, formând diverse boruri metalice cu un punct de topire scăzut (aproximativ 900–1100° C) și aceste boruri prezintă, de asemenea, un comportament bun de umectare. În cazul TiB₂ legat de Ni, se formează o Ni₂₁Ti₂B₆ în fază τ ternară prin dizolvarea TiB₂. Conținutul tipic de metal utilizat pentru a obține LPS optim de TiB₂ este de 5-25% în greutate (2-12%) fie din Ni, fie din Co. În utilizarea aditivilor metalici, temperaturile de sinterizare au scăzut de la 2100 la 1400° C.

În LPSed TiB₂, particulele de borură formează un schelet rigid de cristale fațetate, ca rezultat al reacției cu materiale de sinterizare, cum ar fi fierul, nichelul sau cobaltul. aproape de joncțiuni triple. Mai mult decât atât, evaporarea Fe-, Co- sau Ni-boruri are ca rezultat porii de gaz prinși. Prin urmare, presarea la cald este necesară pentru o distribuție omogenă a fazei lichide, rearanjarea particulelor și îndepărtarea completă a porozității reziduale. Spre deosebire de metalele dure bazate pe Co, faza matricială este fragilă; de exemplu, K_{IC-ul} Ni₃B este de 1,4-1,9 MPa · m^{1/2}, ^[2] și, prin urmare, rezistența borurilor, sinterizate folosind aditivi metalici, rămâne inferioară.

Au fost de asemenea încercate experimente de sinterizare fără presiune cu nichel, borură de nichel și aditivi de fier. Adăugările relativ mici (1-5% în greutate) de nichel, borură de nichel (NiB) și fier au facilitat LPS de diborură de titan (TiB₂). Densitatea mare (> 94% din densitatea teoretică) a fost înregistrată la temperaturi mai mari sau egale cu 1500° C. Creșterea exagerată a grăunților a fost observată în TiB₂ sinterizat cu lianți precum Ni, NiB și Fe în timpul sinterizării la 1700° C și acest lucru a fost strâns legat de conținutul de oxigen al probelor și de temperatura de sinterizare. Un exemplu de microstructură LPSed (TiB₂–(1,5 % în greutate) Ni) este prezentat în Figura 13.6a. Deși grăunții de TiB₂ sunt în jur de 4-5 µm sau mai grosiere, majoritatea buzunarelor triple par să conțină reziduuri lichide de sinterizare.





Figura 13.6. (a) Imagine TEM cu câmp luminos (BF) care arată comportamentul de udare a fazei lichide în TiB₂- (1,5% în greutate) Ni, sinterizat fără presiune la 1700° C timp de 1 oră în atmosferă de argon;
(b) Imaginea SEM a TiB₂- (0,5% în greutate) Fe- (0,5% în greutate) Cr, sinterizată fără presiune la 1800° C timp de 2 ore; şi (c) imaginea BF TEM împreună cu analiza de spectrometrie cu raze X (EDS) cu dispersie energetică care relevă prezența Fe, Cr în sinterizarea reziduurilor lichide la buzunarul triplu într-un TiB₂ sinterizat (0,5%) Fe- (0,5%) Cr ^[1]

Într-o abordare diferită, adăugarea simultană de 0,5% în greutate Cr și Fe ar putea spori densificarea TiB₂ până la 98,8% ^[29]. Microstructura tipică a TiB₂– (0,5%) Cr– (0,5%) Fe prezintă morfologie a grăuntelui echiaxată cu dimensiuni TiB₂ între 2 și 10 µm (vezi Fig. 13.6b). În Figura 13.6c, o imagine de microscopie electronică cu transmisie de înaltă rezoluție (TEM) relevă existența unui lichid de sinterizare bogat în (Fe, Cr). În cazul adăugării de B₄C împreună cu 0,5% în greutate Fe, creșterea anormală a granulelor a fost restrânsă remarcabil și a fost înregistrată o creștere a densității sinterizate până la 95% ^[30]. Observațiile microstructurale au relevat existența fazei bogate în Fe la joncțiunea triplă și la limitele dintre grăunți. Din perspectiva aplicațiilor la temperaturi ridicate, aditivii nemetalici sunt preferați pentru îmbunătățirea sinterizabilității TiB₂ fără a promova creșterea granulelor.

13.5. INFLUENȚA ADDITIVILOR NEMETALLICI PE DENSIFICARE ȘI PROPRIETĂȚI

Diferenți aditivi nemetalici, cum ar fi nitrura de aluminiu (AIN), SiC, Si₃N₄, CrB₂, B₄C și TaC, au fost folosiți ca ajutor de sinterizare pentru a atinge densificarea TiB₂ cu proprietăți mecanice bune ^[31-49]. Tabelul 13.4 prezintă un rezumat al literaturii rezultatele pentru a arăta influența unor cantități minore de aditivi nemetalici asupra densificării și a proprietăților mecanice. O comparație critică a tabelelor 13.3 și 13.4 indică faptul că o cantitate relativ mai mare de aditiv nemetalic, mai mare de 5-10% în greutate, este de obicei adăugată pentru densificarea TiB₂, în timp ce o cantitate mult mai mică de aditiv metalic, chiar mai mică de 2% în greutate, este folosită pentru obțineți TiB₂ dens. O astfel de comparație relevă, de asemenea, că, similar cu utilizarea liantului metalic, se poate realiza o combinație de duritate ridicată (~ 20-27 GPa) și rezistență moderată (~ 4-7MPa · m^{1/2}) cu utilizarea unei mari varietăți de materiale nemetalice sinter-aditiv (adăugat într-o cantitate adecvată). Se poate observa în Figura 13.7a că vracul monolitic TiB₂, fără nici un sinteradditiv, se caracterizează prin grăunți grosieri de aproximativ 10 µm. Porii au dimensiuni reduse cu adăugarea a 2,5% în greutate Si₃N₄ (Fig. 13.7b).









c)

Figura 13.7. Imagini SEM ale probelor TiB₂, presate la cald la 1800° C timp de 1 oră conținând (a) 0% în greutate sinter-aditiv, (b) 2,5% în greutate Si₃N₄ și (c) imagine BF-TEM care dezvăluie prezența fazei BN, formată datorită reacției de sinterizare, când se adaugă 5%wt AlN ca element de sinterizare-aditivă pentru densificarea TiB₂^[1].

S-a raportat o microstructură aproape complet densă cu mărimi mai fine de grăunți de TiB₂ de 5 μ m sau mai puțin atunci când AIN a fost utilizat ca sinter-aditiv, cu o cantitate optimă de% în greutate (Fig. 13.7c). În mod similar, Torizuka și colab. ^[33,34] au raportat formarea fazei lichide de graniță a granulelor (SiO₂ amorf), când SiC a fost utilizat ca aditiv. Conform Murata

și colab.^[37], TaC și TaN pot fi destul de eficiente pentru densificarea TiB₂. În munca lor, (Ti, Ta) B₂ și (Ta, Ti) Soluțiile solide (C, N) au fost identificate în microstructuri sinterizate după presare la cald la 2000° C, când TaC a fost adăugat la TiB₂.

Tabelul 13.4. Rezumatul rezultatelor cercetării care ilustrează efectul diferiților sinteraditivi nemetalici asupra microstructurii și a proprietăților mecanice ale TiB₂

		Dens.			Duritatea	Rezistentă
Compoziția	Conditii de procesare			Duritatea		
materialului		de	Microstructură	Vickers	indentarii	la
materialaria	Contații de procesare	sint.	when osti uctur a	vienci s,	(MPa	încovoiere
(în wt%)		(%)		Hv (GPa)	$m^{1/2}$)	(MPa)
		(, , ,			,	
TiB_2 -(0%)AIN	HP,1800°C,1h,30MPa, Ar	89	doar TiB_2	12.5	4.5	360
$T_{1}B_{2}$ -(2.5%)AIN	HP,1800°C,1h,30MPa, Ar	94	TiB ₂ ,BN,TiN	16.1	5	500
T_1B_2 -(5.0%)AIN	HP,1800°C,1h,30MPa, Ar	98	T_1B_2 , BN, T_1N	22	6.8	650
T_1B_2 -(10.0%)AIN	HP,1800°C,1h,30MPa, Ar	88,5	TiB ₂ ,BN,TiN	14	5.2	500
T_1B_2 -(20.0%)AIN	HP,1800°C,1h,30MPa, Ar	87,5	TiB_2 , BN, TiN	12	4.6	400
TiB_2 –(0%)SiC	PS, 1700°C, Vid	62	Doar TiB_2	-	3.3	450
TiB_2 -(2.5%)SiC	PS, 1700°C, Vid	99	SiO_2 amorf	-	4.3	660
TiB ₂ –(5.0%)SiC	PS, 1700°C, Vid	93	TiB ₂ , SiC, TiC	-	4.9	850
TiB ₂ -(0%)TaC	HP la 2000 °C, 0.5h	90	-	96	-	-
TiB ₂ -(1.0%)TaC	HP la 2000 °C, 1h	98	(Ti, Ta)B ₂ ss	97.8	-	-
TiB ₂ -(5.0%)TaC	HP la 2000 °C, 0.5h	99,4	(Ti,Ta)B ₂ ss	98,2	-	-
TiB_2 -(0%) Si_3N_4	HP la 1800 °C, 1h, Ar	90	Gr TiB ₂ (3-7 μ m)	23	5.8	380
TiB_2 -(2.5%) Si_3N_4	HP la 1800 °C, 1h, Ar	99	TiB ₂ ,TiN,BN	27	5.1	810
TiB ₂ -(5.0%)Si ₃ N ₄	HP la 1800 °C, 1h, Ar	97,5	TiB2,TiN,BN	21	4.8	510
TiB ₂ -(5.0%)Si ₃ N ₄	HP la 2000 °C, 0.5h, Ar	86	-	87	4.4	400
TiB2-(10.0%)Si3N4	HP la 1800 °C, 1h, Ar	96	TiB ₂ ,TiN,BN	20	-	-
TiB ₂ -(0%) sinter-additive	HP la 2000 °C, 0.5h, Ar	90	-	96	-	-
TiB2-(5.0%)TaN	HP la 2000 °C, 0.5h, Ar	96,8	-	98,2	-	-
TiB2-(5.0%)TiC	HP la 2000 °C, 0.5h, Ar	96,5	-	98	-	-
TiB ₂ -(5.0%)WC	HP la 2000 °C, 0.5h, Ar	95,9	-	94,3	-	-
TiB ₂ -(10.0)	PS la 2000 °C, 0.5h, Ar	95	-	5,5	-	-
B ₄ C- (0.5)Fe TiB2	HP la 1850°C, 1h	96,8	-	24,4	5,4	-
TiB_2 -(10vol%)	HP la 1600°C, 15 min	97,9	-	19,3	6,2	-
TiB_2 -(20vol%)	HP la 1600°C, 20 min	97,9	-	27,7	6,4	-
TiB_2 -(10vol%)	HP la 1650°C, 1h	95.6	-	15.9	5.7	-
B ₄ C-(10 vol%) 2Y-						
ZrO_2 -(0.7vol%)						
TiB_2 -(10vol%)	HP la 1750°C, 20 min	97	-	15	6.8	-
$B_4C-(10vol\%)2Y-$,					
ZrO_{2} -(1.2vol%)						
TiB_{2} -(5.0%)TiN	HP la 2000 °C, 0.5h,	95	-	98.1	-	-
TiB_2 -(5.0%)ZrN	HP la 2000 °C, 0.5h,	83.9	-	92.8	-	-
TiB_{2} (5.0%) ZrB ₂	HP la 2000 °C, 1h,	79.6	-	88.4	-	-
$TiB_2 - (5\%)ZrO_2$	HIP la 1600 °C	98	SiC inhibator	23.1	5.2	1280
TiB_{2} (3%) CrB_{2}	MW, 1900°C, 0.5h, Ar	95	-	28.9	6.2	-
$TiB_2-(3\%)CrB_2$	MW, 2100°C, 0.5h, Ar	98	-	27	6.1	-

HP, presare la cald; HIP, presare izostatică la cald; HPCS, sinteză de auto-combustie de înaltă presiune; HPS, sinterizare de înaltă presiune; MW, sinterizare cu microunde; 4-P, îndoire în patru puncte; 3-P, îndoire în trei puncte; HV, duritate Vickers; RN, Rockwell superficial (scara N); Ar, atmosferă de argon (preluată din ^[1]).

Influența conținutului sinter-aditiv asupra densității relative, mărimii granulelor și proprietăților mecanice (duritate, rezistență la rupere și rezistență la flexiune) este demonstrată în figurile 13.8-13.10. În cele ce urmează, sunt sintetizate observațiile experimentale importante. Prezența diferiților produse de reacție, cum ar fi TiN și BN, a fost raportată pentru

sistemul compozit TiB₂ – Si₃N₄ ^[38]. Densitatea relativă a TiB₂ pur a fost de numai 90% ρ_{th} cu mărimea medie a granulelor de ~7 μ m, așa cum se arată în Figura 13.8a.



Figura 13.8. Grafic care dezvăluie influența diferiților aditivi de sinterizare, în cantități variabile, asupra (a) densității sinterizate și (b) dimensiunii granulelor ceramicii TiB₂ presate la cald.

Densitatea sinterizată a crescut remarcabil la > 99% ρ_{th} și s-a înregistrat microstructură fină (~ 3µm), când s-a adăugat 2,5% în greutate Si₃N₄. Duritatea TiB₂ poate fi crescută cu adăugarea a 2,5% în greutate Si₃N₄, așa cum se arată în Figura 13.9a. Spre deosebire de rezistență sau duritate, rezistența la fracturare a scăzut constant cu o creștere a cantității de Si₃N₄ (Fig. 13.9b). În special, s-a raportat că devierea fisurilor de-a lungul limitelor granulelor contribuie la rezistența ridicată la fracturare.



Figura 13.9. Variația proprietăților mecanice la temperatura camerei a TiB₂ presat la cald cu aditivi de sinterizare: (a) Duritatea Vickers; (b) rezistența la fractură

Într-o altă lucrare, Park și colab. ^[38] au investigat efectul temperaturii de presare la cald (1500-1800° C) în cazul compoziției de TiB₂– (2,5% în greutate) Si₃N₄. Spre deosebire de densitate, mărimea medie a grăuntelui a crescut constant odată cu temperatura de sinterizare. În densificarea TiB₂, îndepărtarea stratului de oxid de suprafață este necesară și formarea unei faze lichide în timpul sinterizării este extrem de importantă.



Figura 13.10. (a) Rezistența la flexiune la temperatura camerei a ceramicii TiB₂ presate la cald conținând diferite cantități de aditivi de sinterizare și (b) Duritatea Vickers și rezistența la rupere - ambele măsurate la temperatura camerei - ale ceramicii TiB₂– (2,5) Si₃N₄ (% în greutate), presat la cald la diferite temperaturi ^[1]

Duritatea și rezistența la rupere a eșantioanelor, prezentate în Figura 13.10b, ilustrează faptul că TiB₂ cu o combinație bună de proprietăți mecanice poate fi densificat la temperaturi de până la 1600° C, cu adăugarea unei cantități mici de sinter-aditiv Si₃N₄. AlN ^[32] un alt aditiv sinter nemetalic, atunci când este adăugat într-o cantitate mică ($\leq 5\%$ în greutate), a eliminat faza rutilă (TiO₂), prezentă pe pulberile TiB₂, prin următoarea reacție cu AlN pentru a forma TiN și Al₂O₃:

$$3TiO_2(s) + 4AlN(s) \rightarrow 3TiN(s) + 2Al_2O_3(s) + (1/2)N_2(g)$$
 13.4

$$TiB_2(s) + (3/2)N_2(g) \to TiN(s) + 2BN(s)$$
 13.5

Eliminarea TiO₂ a sporit sinterizarea și, în consecință, proprietățile mecanice ale TiB₂. Dovada formării BN la buzunarele triple de grăunți este prezentată în Figura 13.7c. Cu toate acestea, când s-a adăugat o cantitate mare de AlN (\geq 10% în greutate), sinterabilitatea și proprietățile mecanice s-au degradat, aparent din cauza rămânerii AlN nereacționate. Efectul SiC și ZrO_2 asupra proprietăților mecanice ale nitrurii de titan, carbonitrurii de titan și diborurii de titan a fost raportat de Torizuka și colab. densitate. De exemplu, densitatea TiB₂– (19,5%) ZrO_2 – (2,5%) SiC a fost de 97% ρ_{th} . S-a raportat că TiO₂ reacționează cu SiC și a format TiC și SiO₂, în conformitate cu următoarea reacție:

$$TiO_2 + SiC \rightarrow TiC + SiO_2$$
 13.6

În cazul TiB₂– (2,5% în greutate) SiC compacte sinterizate, s-a raportat că s-au format aproximativ 3,5% din volumul de SiO₂ ca urmare a reacției 13.6. Existența fazei amorfe de SiO₂ în microstructură sugerează că densificarea este îmbunătățită de LPS ^[44].

Pe lângă presarea la cald și sinterizarea fără presiune, s-au investit eforturi limitate în utilizarea tehnicilor de sinterizare avansate, cum ar fi sinterizarea cu microunde ^[41]. Folosind un cuptor cu microunde de 2,45 GHz, 6 kW adaptat pentru sinterizarea gazelor inerte, diborura de titan (TiB₂) a fost rapid sinterizată > 90% densitate teoretică la 1900–2100° C cu timp de înmuiere de 30 minute sau mai puțin. O comparație cu sinterizarea convențională a arătat că sinterizarea cu microunde a TiB₂– (3% în greutate) CrB₂ a avut loc la o temperatură mai scăzută cu 200° C și a dat un material cu duritate semnificativ îmbunătățită, mărimea grăuntelui și rezistența la rupere.

13.6. APLICAȚII IMPORTANTE A MATERIALELOR BAZATE PE TiB2

Cerințele de proprietate pentru aplicațiile de blindaj includ densitate redusă, duritate superioară și rezistență ridicată la compresiune, care permit "înfrângerea proiectilelor". rezistență ridicată la fractură și raport ridicat al lui Poisson. Rezistența la spall a unui material de armură poate fi definită în moduri diferite. Stresul sau tensiunea la care o creștere suplimentară a stresului sau tensiunii determină materialul să se deformeze inelastic este limita elastică Hugoniot (HEL), o măsură a rezistenței la spall. Alternativ, rezistența la spall poate fi descrisă ca stresul la care un material își pierde coeziunea atunci când este plasat sub tensiune indusă de șoc.

Din 1980, a fost studiată performanța balistică a diferitelor ceramice (AlN, Al₂O₃, B₄C, SiC, TiB₂, WC și ZrO₂). pentru tranziția locuință-penetrare și întărirea indusă de deformare. Dandekar și colab.^[51] au raportat proprietățile de rezistență ale TiB₂ sub încărcarea undelor de șoc plane în ceea ce privește pragul său de scădere și tensiunea de forfecare sub aplicarea unei solicitări de compresie de șoc de 60 GPa. Valoarea HEL pentru TiB₂ este de 13–17 GPa.

Rezistența la scăpare a TiB₂ scade odată cu creșterea stresului de impact și devine neglijabilă la HEL. Mai recent, au fost dezvoltate ceramice în două faze ale diborurii și aluminei de titan. ^[52]. Pentru aplicații de blindaj, aceste materiale au prezentat o gamă largă de valori de rezistență la rupere, mai mari decât monolitic TiB₂/Al₂O₃.

În ceea ce privește alte aplicații, TiB₂ este un material atractiv pentru industria aluminiului, datorită umectabilității sale mai ușoare și a solubilității scăzute în aluminiu topit, precum și a conductivității electrice bune ^[55-57] Watson și Toguri ^[58] au raportat umectabilitatea TiB₂ pur și TiB₂/compozite de carbon de aluminiu în topituri criolitice. Umectabilitatea materialului compozit a crescut odată cu conținutul de TiB₂. TiB₂ presat la cald a fost raportat a fi complet ud de aluminiu cu unghi de contact zero într-o topitură de criolit la 980° C. Fang și Knodler ^[59] electrozi TiB₂ porosi fabricați pentru convertorul termoelectric din metale alcaline (AMTEC). Performanța electrică a acestor noi electrozi a fost superioară celei altor electrozi, cum ar fi

TiN sau Mo. Au fost raportate și alte aplicații importante ale TiB₂, de exemplu, ca barieră electrică de contact pentru Si în industria semiconductoarelor ^[60]. Cu toate acestea, difuzia borului din TiB₂ în siliciu subiacent a fost observată la peste 1000° C, restricționând aplicarea sa mai largă.

13.7. CONCLUZII PARȚIALE

Ca o concluzie finală, în Figura 13.11 este prezentat un rezumat al diferitelor aspecte și aspecte referitoare la dezvoltarea ceramicii ultra-ridicate. În timp ce stabilitatea microstructurală este o problemă majoră în ceea ce privește asigurarea unei bune combinații de rezistență la temperaturi ridicate și proprietăți de duritate, oxidarea rezistența controlează performanța la temperatură ridicată.



Figura 13.11. Diverse aspecte ale procesării și proprietățile ceramicii la temperaturi ultra-ridicate.

Tipul și cantitatea de sinterizare, în combinație cu adaptarea parametrilor de sinterizare, trebuie luate în considerare în timpul dezvoltării ceramicii bazate pe boruri, la temperatură înaltă. Ar trebui să fie evident din discuțiile din acest capitol că s-a investit o activitate extinsă de cercetare în utilizarea mai multor aditivi de sinterizare și optimizarea condițiilor de sinterizare pentru a îmbunătăți sinterizarea și proprietățile mecanice ale TiB₂ în vrac. Densificarea TiB₂, cu peste 99% densitate teoretică (ρ_{th}), a fost realizată de LPS în prezența ajutorului de sinterizare metalic. Mai multe ajutoare de sinterizare ceramice, cum ar fi AlN, SiC, Si₃N₄, CrB₂, B₄C și TaC, au fost de asemenea utilizate pentru a obține TiB₂ dens cu proprietăți mecanice mai bune. În ceea ce privește căile de fabricație, s-a observat că presarea la cald și sinterizarea fără presiune sunt utilizate pentru densificarea borurilor. Lucrările viitoare pot fi urmărite pentru a utiliza tehnici avansate de procesare, cum ar fi sinterizarea cu scânteie cu plasmă (SPS) pentru a dezvolta materiale pe bază de TiB₂ cu microstructură rafinată și proprietăți îmbunătățite. Ar fi interesant să se evalueze influența sinterizării asistate de câmp electric asupra creșterii grăunților ceramicii conductoare, cum ar fi TiB₂.

Având în vedere oxidarea la temperatură ridicată, rezistența la oxidare a TiB₂ ar putea fi îmbunătățită prin acoperirea unui strat protector de SiO₂ amorf pe suprafața borurilor ^[61]. Deoarece materialele TiB₂ pot experimenta cicluri termice în timpul temperaturii ridicate. Aplicații, viitoarele studii ar trebui să se concentreze asupra comportamentului rezistenței la oxidare în ceea ce privește stabilitatea și protecția scării oxidului în timpul comportamentului de oxidare ciclic Studiul comportamentului de coroziune apoasă a TiB₂ necesită, de asemenea, atenție. Deși ceramica este în general cunoscută a fi rezistentă la coroziune, prezența unui liant metalic poate degrada proprietățile de rezistență la coroziune ale TiB₂. Pentru a produce materiale cu formă aproape netă, EDM poate fi utilizat pentru a produce forme complexe și complicate de TiB₂. Deși TiB₂ în vrac cu puțin sinter-aditiv are potențialul de a fi utilizat ca instrument de electrozi în EDM, trebuie efectuat un studiu suplimentar de EDM pentru a evalua rata de îndepărtare a materialului (MRR), procentul de uzură a instrumentului (TWR) și rugozitatea suprafeței (R_a) de instrumente EDMed. Ar trebui subliniat aici că rezultatele unui astfel de studiu ar lărgi domeniul de aplicare al unui TiB₂ EDMable mai bun în diferite dimensiuni și forme.

BIBLIOGRAFIE

[1] B. Basu, G. B. Raju and A. K. Suri, *Processing and properties of TiB2-based materials: A review*, Int. Mater. Rev. 51(6) (2006), 352–374.

[2] R. Telle, Boride and carbide ceramics, in Materials Science and Technology, Vol. 11, R.

W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer (Eds.). Structure and Properties of Ceramics. Ed. M. Swain. VCH, Weinheim, Germany, 1994, 175.

[3] G. V. D. Goor, P. Sägesser and K. Berroth, *Electrically conductive ceramic composites*, Solid State Ionics 101–103 (1997), 1163–1170.

[4] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer and K. Dreyer, *Ti*(*C*,*N*) *cermets—Metallurgy and properties*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 13 (1995), 343–351.

[5] G. E. D'Errico, S. Bugliosi and E. Gugliemi, *Tool-life reliability of cermet inserts in milling tests*, J. Mater. Proc. Technol. 77 (1998), 337–343.

[6] D. Moskowitz and M. Humenik Jr., *Cemented titanium carbide cutting tools*, Mod. Dev. Powder Metall. 3 (1966), 83–94.

[7] S. Put, J. Vleugels, G. Anne and O. Van Der Biest, *Functionally graded ceramic and ceramic– metal composites shaped by electrophoretic deposition*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 222(1–3) (2003), 223–232.

[8] Y. Liu, X. Liao, F. Tang and Z. Chen, *Observations on the operating of TiB2-coated cathode reduction cells*, in Light Metals, E. Cutshall (Ed.). The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1991, 427–429.

[9] F. De Mestral and F. Thevenot, *Ceramic composites: TiB2–TiC-SiC—Part I properties and microstructures in the ternary system*, J. Mater. Sci. 26 (1991), 5547–5560.

[10] (a) B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Toughness tailoring of yttria-doped zirconia ceramics*, Mater. Sci. Eng. A 380 (2004), 215–221.

[10] (b) B. Basu, J.-H. Lee and D.-Y. Kim, *Development of nanocrystalline wear resistant Y-TZP ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 87(9) (2004), 1771–1774.

[11] (a) B. Basu, *Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics*, Int. Mater. Rev. 50(4) (2005), 239–256.

[11] (b) B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Processing and mechanical properties of ZrO2-TiB2 composites*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005), 3629–3637.

[12] S. Zang, *Titanium carbonitride–based cermets: Processes and properties*, Mater. Sci. Eng. A 163 (1993), 141–148.

[13] W. D. Schubert, A. Bock and B. Lux, *General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 13 (1995), 281–296.

[14] T. Yamamoto, A. Jaroenworaluck, Y. Ikuhara and T. Sakuma, *Nanoprobe analysis of core–rim structure of carbides in TiC–20 wt% Mo2C–20 wt% Ni cermet*, J. Mater. Res. 14 (1999), (11)4129–4131.

[15] L. S. Siegl and K. A. Schwetz, TiB2-based cemented borides. A new generation of hardmetals, Powder Metall. Int. 23 (1991), 221.

[16] A. Bellosi, G. De Portu and S. Guicciardi, *Preparation and properties of electroconductive Al2O3- based composites*, J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992), 307–315.

[17] A. H. Jones, C. Trueman, R. S. Dobedoe, J. Huddleston and M. H. Lewis, *Production and EDM of Si3N4-TiB2 ceramic composites*, Br. Ceram. Trans. 100(2) (2001), 49–54.

[18] L. Rao, E. G. Gillan and R. B. Kaner, *Synthesis of refractory ceramics via rapid metathesis reactions between solid state precursors*, J. Mater. Res. 10 (1995), 333.

[19] S. E. Bates, W. E. Buhro, C. A. Frey, S. M. L. Sastry and K. F. Kelton, *Synthesis of titanium boride (TiB2) nanocrystallites by solution phase processing*, J. Mater. Res. 10 (1995), 2599.

[20] R. L. Axelbaum, D. P. DuFaux, C. A. Frey, K. F. Kelton, S. A. Lawton, L. J. Rosen and S. M. L. Sastry, *Gas-phase combustion synthesis of titanium boride [TiB2] nanocrystallites*, J. Mater. Res. 11 (1996), 948–954.

[21] A. Y. Hwang and J. K. Lee, *Preparation of TiB2 powders by mechanical alloying*, Mater. Lett. 54 (2002), 1–7.

[22] A. K. Khanra, L. C. Pathak, S. K. Mishra and M. M. Godkhindi, *Effect of NaCl on the synthesis of TiB2 powder by a SHS technique*, Mater. Lett. 58 (2004), 733–738.

[23] Y. Gu, Y. Qian, L. Chen and F. Zhou, *A mild solvothermal route to nanocrystalline titanium diboride*, J. Alloys Compd. 352 (2003), 325–327.

[24] L. Chen, Y. Gu, Y. Qian, L. Shi, Z. Yang and J. Ma, *A facile one-step route to nanocrystalline TiB2 powders*, Mater. Res. Bull. 39 (2004), 609–613.

[25] S. Baik and P. F. Becher, *Effect of oxygen contamination on densification of TiB2*, J. Am. Ceram. Soc. 70(8) (1987), 527–530.

[26] W. Wang, Z. Fu, H. Wang and R. Yuan, *Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB2 ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 1045–1049.

[27] H. R. Baumgartner and R. A. Steiger, *Effects of the sintering atmosphere and Ni content on the liquid-phase sintering of TiB2-Ni*, J. Am. Ceram. Soc. 67(3) (1984), 207–212.

[28] S. H. Kang, D. J. Kim, E. S. Kang and S. S. Baek, *Pressureless sintering and properties of titanium diboride ceramics containing chromium and iron*, J. Am. Ceram. Soc. 84(4) (2001), 893–895.

[29] E. S. Kang, C. W. Jang, C. H. Lee, C. H. Kim and D. K. Kim, *Effect of iron and boron carbide on the densification and mechanical properties of titanium Di-boride ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989), (10)1868–1872.

[30] M. Einarsrud, E. Hagen, G. Pettersen and T. Grande, *Pressureless sintering of titanium boride (TiB2) with nickel, nickel boride and iron additives*, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997), (12)3013–3020.

[31] L. H. Li, H. E. Kim and E. S. Kang, *Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminum nitride as a sintering aid*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 973–977.

[32] S. Torizuka and T. Kishi, *Effect of SiC on sinterability and mechanical properties of titanium nitride, titanium carbide and titanium diboride*, Mater. Trans. JIM 37 (1996), 782–787.

[33] S. Torizuka, K. Sato, J. Harada, H. Yamamoto and H. Nishio, *Microstructure and sintering mechanism of TiB2-ZrO2-SiC composite*, J. Ceram. Soc. Jpn. 100 (1992), 392–397.

[34] R. Telle, S. Meyer, G. Petzow and E. D. Franz, *Sintering behaviour and phase reactions* of *TiB2 with ZrO2 additives*, Mater. Sci. Eng. A 105/106 (1988), 125–129.

[35] S. Torizuka, J. Harada and H. Nishio, *High strength TiB2*, Ceram. Eng. Sci. 11 (1989), 1454–1457.

[36] Y. Murata, H. P. Julien and E. D. Whitney, *Densification and wear resistance of ceramic systems: I. Titanium diboride*, Ceram. Bull. 46(7) (1967), 643–648.

[37] J. H. Park, Y. H. Koh, H. E. Kim, C. S. Hwang and E. Kong, *Densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as sintering aid*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), (11)3037–3042.

[38] J. H. Park, Y. H. Lee, Y. H. Koh, H. E. Kim and S. S. Baek, *Effect of hot-pressing temperature on densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering aid*, J. Am. Ceram. Soc. 83(6) (2000), 1542–1544.

[39] Y. Muraoka, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi, *Hot isostatic pressing of TiB2-ZrO2(2â•)mol% Y2O3) composite powders*, Mater. Res. Bull. 31(7) (1996), 787–792.

[40] C. E. Holcombe and N. L. Dykes, *Microwave sintering of titanium diboride*, J. Mater. Sci. 26 (1991), 3730–3738.

[41] H. Itoh, S. Naka, T. Matsudaira and H. Hamamoto, *Preparation of TiB2 sintered compacts* by hot pressing, J. Mater. Sci. 25 (1990), 533–536.

[42] T. Graziani and A. Bellosi, *Sintering and characterization of TiB2-B4C-ZrO2 composites*, Mater. Manuf. Process. 9(4) (1994), 767–780.

[43] S. Torizuka, K. Sato, H. Nishio and T. Kishi, *Effect of SiC on interface reaction and sintering mechanism of TiB2*, J. Am. Ceram. Soc. 78(6) (1995), 1606–1610.

[44] E. S. Kang and C. H. Kim, Improvements in mechanical properties of TiB2 by the dispersion of B4C particles, J. Mater. Sci. 25 (1990), 580–584.

[45] S. K. Bhaumik, C. Diwakar, A. K. Singh and G. S. Upadhyaya, *Synthesis and sintering of TiB2 and TiB2–TiC composite under high pressure*, Mater. Sci. Eng. A 279 (2000), 275–281.

[46] H. J. Kim, H. J. Choi and J. G. Lee, *Mechanochemical synthesis and pressureless sintering* of *TiB2–AIN composite*, J. Am. Ceram. Soc. 85(4) (2002), 1022–1024.

[47] A. S. Nakane, Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi, *Fabrication and mechanical properties of titanium boride ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 82(6) (1999), 1627–1628.

[48] G. Ivaldi, S. Tuffe, J. Dubois, G. Fantozzi and G. Barbier, *Densification, microstructure and mechanical properties of TiB2–B4C based composites*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 14 (1996), 305–310.

[49] (a) T. S. R. Ch. Murthy, B. Basu, R. Balasubramaniam, A. K. Suri, C. Subramonian and R. K. Fotedar, *Processing and properties of TiB2 with MoSi2 sinter-additive: A first report*, J. Am. Ceram. Soc. 89(1) (2006), 131–138.

[49] (b) K. Biswas, B. Basu, A. K. Suri and K. Chattopadhyay, A TEM study on TiB2–20% MoSi2 composite: Microstructure development and densification mechanisms, Scr. Mater. 54 (2006), 1363–1368.

[50] G. Kennedy, L. Ferranti, M. Zhou and N. Thadhani, *Dynamic high-strain-rate mechanical behavior of microstructurally biased two-phase TIB2â*•⁻+*â*•⁻*AL2O3 ceramics*, J. Appl. Phys. 91(4) (2002), 1921–1927.

[51] D. P. Dandekar and D. C. Benfanti, *Strength of titanium diboride under shock wave loading*, J. Appl. Phys. 73(2) (1993), 673–679.

[52] A. R. Keller and M. Zhou, *Effect of microstructure on dynamic failure resistance of titanium diboride/alumina ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 86(3) (2003), 449–457.

[53] C. Roberson and P. J. Hazell, *Resistance of four different ceramic materials to penetration by a tungsten carbide cored projectile*, Ceramic Armor Materials by Design (Ceramic Transactions, Volume 151) Edited by Eugen Medvedovski. The American Ceramic Society, Nashville, TN, 2003. [54] A. Krell and E. Strassburger, *High-purity submicron* α-*Al2O3 armor ceramics—design, manufacture and ballistic performance*, Ceramic Armor Materials by Design (Ceramic Transactions, Volume 134) Edited by W. McCauley, A. Crowson, W.A. Gooch Jr., A. M. Rajendra, S. J. Bless, K. V. Logan, M. Normandia and S. Wax. The American Ceramic Society, Nashville, TN, 2002.

[55] M. Dionne, G. L'esperance and A. Mirchi, *Microscopic characterization of a TiB2-carbon material composite: Raw materials and composite characterization*, Metall. Mater. Trans. A 32 (2001), 2649–2656.

[56] E. W. Dewing, *The solubility of titanium diboride in aluminum*, Metall. Mater. Trans. A 20 (1989), 2185–2187.

[57] A. A. Abdel-Hamid and F. Durand, *Discussion of "the grain refining of aluminum and phase relationships in the Al-Ti-B system"*, Metall. Mater. Trans. A 17 (1986), 349–351.

58 K. D. Watson and J. M. Toguri, *The wettability of carbon/TiB2 composite materials by aluminum in cryolite metals*, Metall. Mater. Trans. B 22 (1991), 617–621.

[59] Q. Fang and R. Knodler, Porous TiB2 electrodes for the alkali metal thermoelectric convertor, J. Mater. Sci. 27 (1992), 6725–6729.

[60] C. S. Choi, Q. Wang, C. M. Osburn, G. A. Ruggles and A. S. Shah, *Electrical characteristics of TiB2 ULSI applications*, IEEE Trans. Electron Devices 39 (1992), (10)2341–2345.

[61] Y. H. Koh, H. W. Kim and H. E. Kim, *Improvement in oxidation resistance of TiB2 by formation of protective SiO2 layer on surface*, J. Mater. Res. 16(1) (2001), 132–137.

CAPITOLUL 14. PRELUCRAREA ȘI PROPRIETĂȚILE TIB2 ȘI ZRB2 CU SINTER-ADDITIVES

În cazul ceramicii neoxidice, cum ar fi diborura de titan (TiB₂), tipul și cantitatea de sinter ajută la dezvoltarea microstructurală și, în consecință, la proprietățile mecanice. În acest capitol sunt rezumate rezultatele experimentale obținute cu ajutorul sinterizării silicidei către TiB₂. Este ilustrat modul în care adăugarea MoSi₂ duce la formarea TiSi₂ prin reacții de sinterizare și modul în care acest lucru i-a motivat pe cercetători să evalueze dacă adăugarea TiSi₂ poate reduce în continuare temperatura de sinterizare pentru a obține TiB₂ dens. Acest capitol arată, de asemenea, modul în care adăugarea proprietăților materialelor pe bază de TiB₂. Spre sfârșitul capitolului, sunt discutate rezultatele sinterizării cu scânteie cu plasmă (SPS) la optimizarea densificării și proprietăților mecanice ale compozitelor ceramice ZrB₂–18SiC – XTiSi₂ (X = 0, 2,5, 5).

14.1. INTRODUCERE

Din perspectiva aplicațiilor la temperatură ridicată, diferite boruri metalice de tranziție cu puncte de topire mai mari de 3000° C au atras atenția mai largă pentru o gamă largă de aplicații tehnologice. sunt cunoscute sub numele de ceramică ultra-înaltă temperatură (UHTC) ^[6,7]. A existat un interes tot mai mare pentru UHTC, datorită cererii tot mai mari de vehicule aerospatiale hipersonice și vehicule de intrare atmosferică reutilizabile pentru aplicații spațiale, care necesită capacități de temperatură mai mari de 1800° C. a metalelor de tranziție, cum ar fi zirconiul, titanul și hafniul, sunt materiale candidate pentru diverse aplicații structurale, inclusiv elemente de cuptor, electrozi la temperatură înaltă, căptușeli refractare, microelectronică și unelte de tăiere, pe lângă aplicațiile aerospațiale ^[1,2,8-11]. Dintre UHTC, diborura de zirconiu (ZrB₂) este un material promițător datorită combinației de rezistență la temperaturi ridicate și o bună rezistență la oxidare și coroziune. Dintre boruri, diborura de titan (TiB₂) este unul dintre materialele preferate pentru catodii din electro-topirea aluminiului, componentele de armură, uneltele de tăiere, piesele rezistente la uzură și alte aplicații la temperaturi ridicate. de TiB2 este limitat din cauza dificultăților în obținerea densității totale. TiB2 este dificil de sinterizat, în principal datorită legăturii covalente și a coeficientului redus de autodifuziune ^[1, 6]. În general, sunt necesare sinterizarea asistată sub presiune și temperaturi ridicate de sinterizare (≥ 1800° C) pentru a atinge densificarea completă a borurilor monolitice (TiB2, ZrB2 , etc.)^[6]. Prin urmare, utilizarea ajutoarelor de sinterizare este necesară pentru a depăși sinterizarea intrinsec scăzută a ceramicii ZrB₂. Aditivii metalici și tehnicile de sinterizare în fază lichidă (LPS) au fost utilizate pentru a spori densificarea. Cu toate acestea, fazele secundare reziduale degradează proprietățile borurilor. Începând cu anul 2000, s-au încercat utilizarea diferiților aditivi nemetalici (cum ar fi SiC, ZrC, HfN, AlN, Y₂O₃, TaSi₂, Si₃N₄ și MoSi₂), adesea în combinație cu tehnici avansate, cum ar fi SPS și presarea reactivă la cald (HP) ^[14–32].

Prima parte a acestui capitol arată cum optimizarea temperaturilor HP și a conținutului sinter-aditiv poate duce la dezvoltarea TiB₂ dens. Rezultatele experimentale publicate în altă parte sunt rezumate ^[27-31]. În a doua parte, sunt prezentate rezultatele experimentelor SPS pe materiale bazate pe ZrB₂. Un studiu al literaturii existente indică faptul că compozitele ZrB₂ – SiC au proprietăți bune de oxidare la temperaturi ridicate ^[7,11–13]. Cu toate acestea, duritatea, rezistența și rezistența compozitelor ZrB₂-SiC necesită îmbunătățiri. La dezvoltarea ceramicii bazate pe TiB₂ cu proprietăți mai bune ^[32], s-a demonstrat că TiSi₂ ar putea fi utilizat ca un instrument de sinterizare eficient pentru TiB₂. Având în vedere acest lucru, o cantitate mică de TiSi₂ (0-5% în greutate), pe lângă 18% în greutate SiC, a fost adăugată la ZrB₂ pentru a spori densificarea la temperaturi mai mici de sinterizare și timp de sinterizare mai scurt utilizând SPS.

14.2. PRELUCRAREA MATERIALELOR

Toate compozițiile TiB₂ – TiSi₂ și TiB₂ – MoSi₂ au fost presate la cald în intervalul de temperatură 1400–1800° C timp de 1 oră. Pulberea TiB₂ a fost caracterizată printr-o dimensiune mediană a particulelor (D50) de 1,2 μ m și o suprafață specifică 1,49 m²/g. Pulberea MoSi₂ a fost utilizată ca ajutor de sinterizare și pulberile au avut D50 de 3,4 μ m și o suprafață de 0,29 m² / g. Pulberile disponibile în comerț de ZrB₂, SiC și TiSi₂ au fost utilizate ca materii prime în dezvoltarea compozitelor pe bază de ZrB₂, care au fost sinterizate folosind SPS la o temperatură de 1600 °C timp de 10 minute, cu o presiune aplicată de 50MPa, la un vid de 6 Pa . Selecția acestor condiții SPS sa bazat pe lucrările noastre anterioare, unde am demonstrat o bună densificare a cermetelor de ZrB₂– (6% în greutate) cu procesate la 1600° C timp de 10 minute ^[33]. Deoarece punctul de topire al aditivului de sinterizare TiSi₂ este de aproximativ 1540° C , temperatura SPS selectată de 1600° C era de așteptat să provoace topirea TiSi₂ în compozite ZrB₂.

14.3. SISTEMUL TiB₂ – MoSi₂
14.3.1. Densificarea, microstructura și reacțiile de sinterizare

Datele privind densitatea sinterului TiB_2 în funcție de temperatură și conținutul de MoSi₂ sunt reprezentate grafic în Figura 14.1a.



Figura 14.1. (a) Densitatea relativă a probelor de TiB₂ în funcție de conținutul de MoSi₂ la diferite temperaturi după presarea la cald timp de 1 oră, în vid; (b) modelele XRD ale probelor TiB2 – MoSi₂ presate la cald la 1700 ° C timp de 1 oră ^[31].

La 1700° C, densitatea relativă scăzută (~ 91% ρ_{th}) a fost înregistrată cu TiB₂ monolitic, în timp ce ~ 98% ρ th a putut fi atinsă prin creșterea temperaturii de presare la 1800 °C. În schimb, densificarea aproape completă (> 99% ρ_{th}) a fost atinsă la o temperatură de presare la cald de 1700° C pentru compozitele TiB₂ care conțin 2,5% în greutate MoSi₂ sinteraditiv. Aceasta implică faptul că o cantitate mică de ajutor de sinterizare MoSi₂ mărește densificarea TiB₂ la temperatura de presare la cald mai mică, în comparație cu TiB₂ fără liant. Cu toate acestea, adăugarea suplimentară de MoSi₂ (> 5% în greutate) scade densitatea datorită fracției de volum crescut a diferitelor faze secundare (Mo₅Si₃ și Ti₅Si₃). Din observațiile cu difracție de raze X (XRD), creșterea observabilă a intensităților relative ale vârfului de raze X ale fazelor Ti₅Si₃ și Mo₅Si₃ cu o creștere a cantității de MoSi₂ este indicativă a creșterii concomitente a fracției de volum a fazelor secundare (a se vedea figura 14.1 b). Imaginea microscopului electronic de transmisie cu scanare cu câmp luminos (STEM) a TiS₂ presat la cald (10% în greutate) MoSi₂ relevă prezența grăunților poligonali de TiB₂ (contrast mai întunecat) și a grăunților de MoSi₂ (contrastul gri) (vezi Fig. 14.2a).



Figura 14.2. Imaginea cu câmp luminos STEM (a) și imaginea convențională cu câmp luminos TEM (b) prezintă ansamblul de fază și structura grăuntelui TiB₂- (10% în greutate) MoSi₂ presat la cald la 1700° C timp de 1 oră. Săgețile cu un singur cap indică fazele de limitare a granulelor ^[31]

Mărimea grăuntelui de TiB₂ variază în intervalul 1,0-1,5 µm, în timp ce cea a MoSi₂ variază în intervalul 3-4-4 µm. Figura 14.2b ilustrează o micrografie convențională cu microscopie electronică cu transmisie în câmp luminos (TEM) și analiza modelelor de difracție a zonei selectate (SAD) confirmă prezența Mo₅Si₃ și Ti₅Si₃ la joncțiunea triplă. Posibilele căi de reacție care pot explica produsele de reacție sinterizate sunt după cum urmează:

$$5TiO_2 + 5.714MoSi_2 \rightarrow 1.143Mo_5Si_3 + Ti_5Si_3 + 5SiO_2$$
 14.1

$$2.5Ti_3O_2 + 5MoSi_2 \to Mo_5Si_3 + 1.5Ti_5Si_3 + 2.5SiO_2$$
 14.2

Calculele termodinamice estimează că modificările de energie liberă (ΔG°) sunt -53,67 kcal și -76,17 kcal la 1700° C (temperatura de presare la cald) pentru reacțiile 14.1 și respectiv 14.2, 34, indicând astfel fe zabilitatea lor termodinamică la sau sub 1700° C . Un alt motiv posibil pentru îmbunătățirea densificării poate fi corelat cu activitatea de dislocare (Fig. 14.2a), deoarece luxațiile pot acționa ca căi de difuzie de scurtcircuit pentru transportul de masă în timpul sinterizării.

14.3.2. Proprietăți mecanice

O comparație a durității pe care o posedă ceramica pe bază de TiB₂ este prezentată în Figura 14.3a. Important, adăugarea de MoSi₂, în comparație cu alți aditivi de sinterizare ceramică, are ca rezultat o duritate considerabil mai mare a ceramicii pe bază de TiB₂. Un grafic care arată variația durității cu sarcina de indentare este prezentat în Figura 14.3b. Se poate observa că compozițiile pe bază de TiB₂ monolit (HP, 1800° C) și compozițiile pe bază de TiB₂ întărite cu MoSi₂ (HP, 1700° C) prezintă o duritate relativ mai mare.



Figura 14.3. (a) Variația durității Vickers a ceramicii pe bază de TiB₂ durificată cu o cantitate variabilă de diferiți aditivi de sinterizare ceramică.12 (b) Variația durității Vickers cu sarcină de indentare pentru TiB₂ monolitic (HP, 1800° C), precum și TiB₂ monolitic și Ceramică pe bază de TiB₂, întărită cu diferite cantități de MoSi₂ (HP, 1700 °C) ^[29]

Cu toate acestea, TiB₂ monolitic, presat la cald la 1700° C, se măsoară cu duritate scăzută la toate sarcinile de indentare. Astfel de observații interesante împreună cu rezultatele instrumentate de indentare (Fig. 14.4) sunt analizate critic într-o secțiune ulterioară.



Figura 14.4. (a) Ploturi de sarcină versus adâncime de penetrare (P-d), înregistrate pentru compozite monolitice TiB₂ (HP, 1800° C) și TiB₂ (HP, 1700° C) în timpul indentării Vickers instrumentate la o sarcină maximă de 2N (vezi inserția de culoare). (b) Zonele corespunzătoare muncii elastice recuperabile (W_e) și masei plastice reziduale (W_p) efectuate în timpul indentării instrumentate sunt indicate într-un grafic tipic P-d ^[29]

Rezultatele rezistenței la fractură, obținute printr-o metodă de fisurare scurtă ^[24], din ceramica pe bază de TiB₂ sunt prezentate în Figura 14.5.



Figura 14.5. Comparație între rezistența la rupere obținută la utilizarea cantităților variate de MoSi₂ și a altor aditivi ceramici ca întăriri pentru TiB₂^[12]

S-a obținut o creștere modestă a rezistenței la rupere (până la MP6MPa·m^{1/2}) a ceramicii TiB2 nominal fragile cu o cantitate mică de MoSi₂ adăugat (2,5% în greutate). Cu toate acestea, rezistența la fractură se reduce odată cu creșterea suplimentară a conținutului de MoSi₂. Comparând aceste valori de rezistență la rupere cu cele obținute anterior folosind alți aditivi ceramici ^[7,14-17], s-a observat că îmbunătățirea rezistenței poate fi realizată la un conținut optim de armare, dincolo de care rezistența se deteriorează în general, indiferent de sinter-aditiv.

14.3.3. Indentare instrumentată de detectare a adâncimii

Răspuns O analiză critică a răspunsului la indentare poate fi extrasă din măsurătorile sarcinii versus adâncimea de penetrare, utilizând un indenter Vickers instrumentat (vezi Fig. 14.4a). În cazul materialelor TiB₂, variația adâncimilor de indentare reziduală, după finalizarea ciclului de descărcare, se corelează bine cu variația durității măsurate cu conținutul de MoSi₂. În mod convențional, duritatea este o indicație a cantității de deformare plastică din volumul indentat la o anumită sarcină de indentare. Prin urmare, folosind curbele de încărcare versus penetrare (curbele P – d), corelația dintre valorile de duritate Vickers determinate experimental ($H_{v0.2}$); se poate face măsurarea lungimilor diagonalei de liniuță și a lucrărilor plastice estimate realizate. În urma lucrărilor efectuate de Chollacoop și colegii săi ^[35], zona de sub curba de încărcare este definită ca lucrarea totală efectuată în timpul indentării (W_t), zona de sub curba de descărcare fiind munca elastică recuperată (W_e). La orice sarcină de indentare dată, lucrarea plastică netă (W_p) poate fi obținută ca:

$$W_p = W_t - W_e \tag{14.3}$$

Zonele caracteristice corespunzătoare W_e și W_p sunt prezentate în Figura 14.4b, iar valorile corespunzătoare pentru ceramica bazată pe TiB₂ sunt raportate în Tabelul 14.1. Valorile modulelor elastice (E), derivate din modulul sistemului estimat prin măsurarea pantei părții inițiale a curbelor de descărcare (Oliver și Pharr^[36,37]) sunt rezumate în Tabelul 14.1, presupunând un raport Poisson de 0,2 pentru TiB₂- pe bază de ceramică. Valoarea modulului elastic de ~500 GPa, estimată din datele de indentare instrumentate, pentru TiB2 monolitic (HP, 1800° C), este de acord cu valorile raportate anterior folosind tehnici mai convenționale ^[2,17,26]. Mai mult, modulul E scade odată cu sinterul-aditiv MoSi₂, ceea ce poate fi așteptat în lumina rigidității mai mici a MoSi₂ și a celorlalte faze secundare, comparativ cu TiB₂^[2].

14.3.4. Proprietăți provocate de tulpini reziduale

Degradare Din Tabelul 14.1, se poate observa că, odată cu adăugarea MoSi₂, munca totală efectuată (W_t ; estimată din curbele de încărcare versus penetrare) în timpul indentării crește. Acest lucru poate fi atribuit rigidității și durității mai mici a fazelor secundare (MoSi₂, Mo₅Si₃ și Ti₅Si₃), care ajută la creșterea elasticității, respectiv a deformării plastice. Cu toate acestea, Tabelul 14.1 arată că cantitatea de lucru plastic permanent (W_p) este mai mică pentru compozitele MoSi₂ TiB₂– (2,5%) MoSi₂ sau TiB₂– (5%) MoSi₂ decât pentru TiB₂ monolitic.

Tabelul 14.1. Valorile lucrului realizat (W_t , W_e și W_p), duritatea ($H_{v0,2}$) și modulul elastic (E), ale ceramicii densificate pe bază de TiB₂, determinate din experimentele de indentare instrumentate, efectuate la o sarcină maximă de 2 N^[29]

Compoziția	Temperatura de presare la cald (°C)	Lucru mecanic rezidual (Wp)(×10–6J)	Lucrul mecanic recuperat (We) (×10–6J)	Lucru mecanic total (Wt) (×10–6J)	Duritatea (Hv0.2) (GPa)	Modul de elasticitate (E) (GPa)
TiB ₂	1800	0,701	0,688	1,369	32,44	497
TiB ₂ -(2.5)MoSi2	1700	0,664	0,721	1,385	32,89	486
TiB ₂ -(5)MoSi2	1700	0,688	0,727	1,415	32,63	479
TiB ₂ -(7.5)MoSi2	1700	0,789	0,728	1,516	30,55	464
TiB ₂ -(10)MoSi2	1700	0,894	0,731	1,625	24,61	459

Astfel de observații sunt proporționale cu îmbunătățirea densificării și durității la armare cu cantități mici (2,5 și 5,0% în greutate) de MoSi₂. Dimpotrivă, o cantitate semnificativ mai mare de lucrări plastice efectuate a fost înregistrată în timpul indentării compozitelor cu armături mai mari de MoSi₂ (> 5% în greutate). Un alt motiv pentru deformarea permanentă în

compozite cu un conținut mai mare de MoSi₂ ar putea fi o fracțiune mai mare a fazelor fragile ale produsului de reacție (Ti₅Si₃ și Mo₅Si₃), care ar fi putut duce la eliberarea unei cantități considerabile de energie elastică a deformării prin fractură fragilă (microcracking) în zona de deformare. Acest lucru ar restricționa recuperarea elastică la eliberarea sarcinii de indentare, ceea ce ar contribui la creșterea semnificativă a masei plastice reziduale măsurate și, prin urmare, la reducerea durității (H_v), pentru astfel de materiale. Degradarea proprietății cu adaos mare de MoSi₂ poate fi explicată după cum urmează. Tulpina diferențială (ϵ_{gb}) stabilită lângă o limită a grăuntelui poate fi exprimată ca ^[38]

$$\varepsilon_{gb} = \Delta \alpha T / (1 - v) \tag{14.4}$$

unde ΔT este intervalul de temperatură peste care se dezvoltă tulpina și v este raportul lui Poisson (~ 0.2). În cazul sistemului TiB₂ – MoSi₂, $\Delta \alpha$ între TiB₂ și Ti₅Si₃ este ~12 × 10⁻⁶ K ⁻¹ și cel dintre TiB₂ și Mo₅Si₃ este ~ 5x10⁻⁶ K ⁻¹; tulpinile elastice dezvoltate la interfețele respective sunt ~24.9 × 10–3 și ~10.4 × 10⁻³. De asemenea, $\Delta \alpha$ între TiB₂ și MoSi₂ este ~2 × 10⁻⁶ K ⁻¹, ceea ce duce la dezvoltarea unei tulpini comparativ mai mici (~4.2 × 10⁻³) la interfața dintre TiB₂ și MoSi₂. Urmând modelul propus de Clarke ^[39], tulpina elastică critică (ϵ_{gbc}), stabilită lângă o graniță a grăuntelui, rezultând fracturi spontane este dată de

$$\varepsilon_{gbc} = \left(24\gamma_{gb}/El_b\right)^{1/2}$$
14.5

unde γ_{gb} este energia de fractură a graniței, E este modulul elastic, iar l_b este lungimea interfeței comune dintre cele două faze. La o observare atentă a diferitelor micrografii care prezintă asamblarea fazelor în compozite bazate pe TiB₂, scala lungimii medii (l_b) a interfeței comune dintre fazele TiB₂ și Ti₅Si₃/Mo₅Si₃ sau MoSi₂ este de aproape ~1µm. Presupunând γ_{gb} a fi ~1 J/m², ε_{gbc} poate fi aproximativ estimat a fi ~7,2 × 10⁻³, care este mai mic decât tulpinile elastice posibil dezvoltate la interfețele TiB₂/Ti₅Si₃ și TiB₂/Mo₅Si₃. Prin urmare, tulpinile reziduale relativ mai mari de-a lungul interfețelor TiB₂ / Ti₅Si₃ și TiB₂/Mo₅Si₃ pot duce la microfisurare, în special la câmpul de stres de indentare. Astfel de fisuri interfaciale vor avea o influență considerabilă asupra comportamentului mecanic al compozitelor pe bază de TiB₂ – MoSi₂.

14.3.5. Relația dintre indentarea realizată și asamblarea fazelor

Valorile durității Vickers măsurate experimental cu sarcini de indentare variabile (2-100 N) au relevat variații considerabile cu sarcina de indentare pentru toate materialele (vezi Fig. 14.3b). Scăderea durității odată cu creșterea încărcăturii de indentare sugerează un "efect de mărime a indentării". Astfel de efecte dimensiune versus sarcină pentru diferite materiale ceramice au fost raportate mai devreme, [40-42] și astfel de observații au fost atribuite apariției procesului mai usor de multiplicare a unui număr suficient de elemente preexistente de plasticitate (luxații, gemeni) la sarcini mai mari. Deși nu este prezentat aici, cu excepția fisurilor radiale care provin din coltul unor astfel de linii, nu se poate observa nici o fisurare suplimentară în vecinătatea regiunii deformate "plastic". Cu toate acestea, pe lângă astfel de crăpături radiale, s-au observat o serie concentrică de crăpături în crestături (la fețe) obținute la o sarcină de indentare de 100 N. Mai mult, crăparea laterală care duce la așchiere a materialului a fost observată în unele dintre crestături obtinută la cea mai mare sarcină de 100 N. Observatiile precedente indică severitatea crescută a crăpăturii de la suprafață și a suprafeței cu creșterea încărcăturii de indentare. Trebuie remarcat faptul că astfel de deschideri considerabile de fisuri (la fețele de indentare) duc la deplasări suplimentare, iar acest lucru se manifestă la nivel macroscopic ca o deformare permanentă (plastică). De asemenea, trebuie menționat aici că Richter și Ruthendorf^[42] au făcut o observație similară la sarcini mai mari cu carburi metalice de tranziție.

14.4. SISTEMUL TiB₂ – TiSi₂

14.4.1. Reacții de sinterizare și mecanisme de densificare

Datele de densificare a ceramicii presate la cald TiB_2 - $TiSi_2$ sunt furnizate în Tabelul 14.2. Observația critică a datelor prezentate în tabelul 14.2 relevă faptul că densitatea de sinterizare crește odată cu cantitatea de sinterizare-aditiv $TiSi_2$ și maximul de ~99,6% ρ_{th} poate fi obținut cu adaos de $TiSi_2$ (5-10% în greutate) atunci când toate probele sunt presate la cald la 1650° C.

Tabelul 14.2. Date de densificare și propriet	ăți ale materialelor ceramice dezvoltate, care
au fost presate la cald timp de 1 oră în Argon [29–31]

Compoziție	Procesare	Densitate relativă (% pth)	Modul de elasticitate (GPa)	Duritate Vickers Hv (GPa)	Rigiditate la indentare (<i>K</i> IC), MPa·m ^{1/2}	Rezistența la flexiune în patru
------------	-----------	----------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	---	---------------------------------------

						puncte
						(GPa)
TiB ₂ -(2.5)TiSi2	HP 1600°C	95,52	-	22,8	-	-
TiB2-(5.0)TiSi2	HP 1600°C	95,58	-	22,1	-	-
TiB ₂	HP 1650°C	94,45	434,9	18,3	3,8	365
TiB ₂ -(2.5)TiSi2	HP 1650°C	98,77	509,2	24,8	4,3	380,9
TiB2-(5.0)TiSi2	HP 1650°C	99,61	517,9	25,2	5,8	425,7
TiB2-(10.0)TiSi2	HP 1650°C	99,60	470,3	23,5	4,2	337,9
TiB ₂	HP 1800°C	97,50	-	26	5,1	-
TiB ₂	HP 1700°C	88,1	-	-	-	-
TiB ₂ -(10)MoSi2	HP 1700°C	99,30	-	27	4,0	-

Din aceste observații, ar trebui să fie clar că, prin optimizarea "ferestrei de procesare și compoziție", se poate obține o densitate ridicată a sinterului de 99% p_{th} prin calea de presare la cald. Rezultatele XRD (neafișate) au indicat formarea TiSi₃ când 5% sau mai mult TiSi₂ a fost adăugat la TiB₂. În Figura 14.6a, o imagine TEM cu câmp negru inelar cu unghi înalt (HAADF) relevă existența diferitelor faze în TiB2– (10% în greutate) TiSi₂.



Figura 14.6. (a) Imaginea reprezentativă HAADF TEM dezvăluie diferite faze contrastante în ceramica TiB₂-(10% în greutate) TiSi₂ presată la cald. (b) O imagine convențională cu câmp luminos TEM care arată morfologia granulelor diferitelor faze constitutive

Prezența diferitelor faze, adică TiB₂, TiSi₂ și Ti₅Si₃, a fost confirmată prin analiza modelelor de difracție a zonei selectate (SADP). Dimensiunea medie a grăunților de TiB₂ a variat între 2 și 3 μ m, în timp ce dimensiunea grăunților de Ti₅Si₃ a variat de la 100 la 150 nm. O imagine TEM convențională cu câmp luminos, așa cum se arată în Figura 14.6b, arată că faza Ti₅Si₃ se observă a fi localizată la buzunarul triplu și înconjurată de grăunții de TiB₂ și TiSi₂.

Morfologia grăunților de Ti₅Si₃ în punctele triple este o semnătură clară a sinterizării în fază lichidă. Obținerea densității mari a sinterului în TiB₂ întărit cu TiSi₂ la o temperatură atât de scăzută de presare la cald poate fi atribuită LPS, deoarece experimentele de presare la cald au fost efectuate peste punctul de topire (1540° C) al TiSi₂.

Pe lângă reacția directă dintre TiB_2 și $TiSi_2$, căile de reacție care explică formarea Ti_5Si_3 ar putea fi următoarele:

$$3TiB_2 + 2TiSi_2 \quad Ti_5Si_3 + SiB_6 \tag{14.6}$$

$$2TiO_2 + TiB_2 + 2TiSi_2 \quad Ti_5Si_3 + SiO_2 + B_2Oi_2$$
 14.7

$$7TiO_2 + 8TiSi_2 \quad 3Ti_5Si_3 + 7SiO_2$$
 14.8

$$5TiO_2 + 5TiSi_2 + 2C$$
 $2Ti_5Si_3 + 4SiO_2 + 2CO(g)$ 14.9

$$Ti_3O_2 + 2TiSi_2 \quad Ti_5Si_3 + SiO_2$$
 14.10

$$2.8TiO + 2TiSi_2_Ti_5Si_3 + 1.4SiO_2$$
 14.11

În acest set de reacții, TiO₂ și diferiți suboxizi, TiO_x, sunt considerați prezenți, deoarece particulele de TiB₂ sunt cunoscute a fi acoperite cu oxizi de suprafață. Important, calculele termodinamice arată că schimbarea energiei libere nete pentru a treia reacție posibilă (ec. 14.8), adică ΔG_3 , este negativă într-un interval larg de temperatură (până la temperatura de sinterizare). De exemplu, ΔG_3 este -74.727 kcal/mol la 1923 K. Energia liberă a reacției Gibbs este pozitivă până la 1323 K și devine negativă ($\Delta G4 = -56.95$ kcal/mol) la 1923 K. ΔG_5 este relativ moderată (-30.24 kcal/mol) și ΔG_6 este foarte scăzut (-4,49 kcal/mol) la 1923 K. Din analiza termodinamică detaliată, se realizează că reacțiile 14.8–14.10 sunt căi de reacție mai probabile pentru formarea Ti₅Si₃.

14.4.2. Proprietăți mecanice

Tabelul 14.2. arată că adăugarea a 2,5% în greutate TiSi₂ nu a cauzat o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la temperatura camerei, în timp ce adăugarea a 5% în greutate TiSi₂ a crescut rezistența la ~ 426 MPa datorită densificării ridicate și a microstructurii uniforme cu grăunți mai fini de TiB₂. Cea mai mică rezistență (~ 338 MPa), totuși, a fost înregistrată cu TiB₂– (10% în greutate) TiSi₂, din cauza cantității mari de formare a doua fază. Similar

rezistenței la flexiune, modulul E maxim de ~ 518 GPa a fost măsurat cu compozitul TiB2– (5% în greutate) TiSi₂. În mod similar, TiB₂– (5% în greutate) TiSi₂ a prezentat o duritate ridicată de 25 GPa. Cu toate acestea, adăugarea suplimentară de TiSi₂ a redus duritatea la 23,5 GPa în compozite TiSi₂ TiB₂– (10% în greutate). Se poate observa aici că au fost raportate valori ridicate ale durității de 19, 22-23 și 28 GPa pentru TiB₂– (10% vol.) B₄C, ^[15] TiB₂– (15% greutate) TiC, ^[17] și TiB₂– (3% în greutate) CrB₂ ^[19] respectiv. Rezistența măsurată a materialelor investigate variază în intervalul 3,8 - 5,8 MPa · m^{1/2}. Datele privind proprietățile mecanice implică faptul că adăugarea TiSi₂ la TiB₂ trebuie limitată la 5% în greutate și orice adăugare suplimentară degradează proprietățile.

14.4.3. Tensiunile reziduale sau solicitările și proprietatea de degradare

Din Tabelul 14.2., este clar că adăugarea TiSi2 are o influență evidentă asupra proprietăților mecanice ale materialelor TiB₂. În diverse ceramice necubice (cum ar fi TiB₂), dependența de mărimea granulelor a rezistenței la fractură este corelată cu stresul rezidual, introdus de anizotropia coeficientului de expansiune termică (CTE). -TiSi2. Se știe că tulpina reziduală poate fi generată datorită modulului elastic și / sau nepotrivirii de expansiune termică între matrice și a doua fază, precum și a anizotropiei de expansiune termică în materiale necubice. Prin urmare, tensiunile radiale sau compresive rezultate în jurul unei particule se pot dezvolta printr-o alegere adecvată a matricei cu expansiune redusă și un aditiv cu expansiune ridicată. S-a observat că devierea fisurilor apare din cauza unui câmp rezidual de deformare. În calcularea tensiunii reziduale, coeficientul de expansiune termică de-a lungul axelor cristalografice a și c pentru TiB₂ este $\alpha a = 6.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ și $\alpha c = 9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ și modulul elastic al TiB₂ este ~ 565 GPa ^[3]; pentru Ti₅Si₃, au fost luate în considerare $\alpha a = 5,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ¹, $\alpha c = 22.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ și modulul elastic ~156 GPa ^[30]. Sunt disponibile mai multe modele pentru calcularea eforturilor reziduale din compozite ceramice armate cu particule ^[43-45]. Tulpina reziduală din compozitele TiB₂ – TiSi₂ este estimată dintr-un model propus de Taya și colab ^[44]:

$$\alpha_1^* = \int_{T_p}^{T_R} (\alpha_p - \alpha_m) \delta dT$$
 14.12

unde α_p și αm sunt CTE ale fazelor particulelor și respectiv ale matricei, δ este tensorul izotrop (delta Kronecker), iar T_p este temperatura de sinterizare de la care compozitul ceramic

este răcit la T_R, temperatura camerei. Câmpurile izotropi de solicitare medie din particule și din matrice sunt date de $\langle \sigma \rangle$ p și $\langle \sigma \rangle$ m, pentru o fracție dată de volum de particule (fp):

$$\frac{\langle \sigma \rangle_p}{E_m} = \frac{-2(1-f_p)\beta \alpha_1^*}{A}$$
 14.13

și:

$$\frac{\langle \sigma \rangle_m}{E_m} = \frac{2f_p \beta \,\alpha_1^*}{A} \tag{14.14}$$

unde:

$$A = (1 - f_p)(\beta + 2)(1 + v_m) + 3\beta f_p(1 - v_m)$$
 14.15

si

$$\beta = \left(\frac{1+\nu_m}{1+\nu_p}\right) \left(\frac{E_p}{E_m}\right) \tag{14.16}$$

 v_m și v_p sunt raportul lui Poisson dintre matrice și particule, iar E_m și E_p sunt modulul elastic al matricei și, respectiv, al particulelor. Pe baza setului precedent de ecuații, tulpina nepotrivită (α_1 *) din particule este estimată a fi în jur de -5,645 × 10⁻³ și $\langle \sigma \rangle = -112,2$ MPa și $\langle \sigma \rangle p = 1444,6$ MPa. Kang și colab. ^[46] au raportat stresul la interfața dintre particulele B₄C și TiB₂ ca -260 MPa. Blugan și colab. ^[47] au estimat $\langle \sigma \rangle m = -490$ MPa și $\langle \sigma \rangle p =$ 1080 MPa pentru compusul Ti₃N₄- (30% în greutate) TiN. În cazul compozitelor TiB₂ – TiSi₂, dacă tensiunea ridicată la tracțiune depășește rezistența de legătură a interfeței matriceparticule, atunci interfața va fi dezactivată. Stresul rezidual de compresiune din matricea TiB₂ poate duce la o creștere a rezistenței compozitelor TiB₂ – TiSi₂.

14.5. COMPOZITE ZrB₂ – SiC – TiSi₂

Densitatea și proprietățile mecanice ale probelor SPSed $ZrB_2 - SiC - TiSi_2$ sunt prezentate în Tabelul 14.3. Se poate observa că densitatea $ZrB_2 - SiC$ crește de la 97,8% p_{th} la ~100% p_{th} cu adăugarea TiSi₂ până la 5% în greutate, atunci când toate sunt plasmă sinterizată la 1600° C, timp de 10 minute, la 50 MPa. Se poate observa atât de sus temperaturile de sinterizare (peste 1800° C) sunt imperative pentru densificarea completă (> 99% ρ_{th}) a ZrB₂ în ciuda utilizării diferitelor căi de procesare. Prin urmare, aceste rezultate indică faptul că TiSi₂ ajută la îmbunătățirea sinterizabilității ZrB₂-SiC. Acest lucru poate fi atribuit LPS ceramicii ZrB₂ în prezența TiSi₂. Wang și colab. ^[48] au raportat că ajutoarele de sinterizare joacă un rol vital în îmbunătățirea densificării ZrB₂.

	Tabelul 14.3.	Rezumatul j	proprietăților	mecanice ale Zi	rB2 sinterizat c	u diferiți <i>î</i>	nditivi de
sinteriz	are						

Compoziția materialului (wt%)	Procesare	Densitatea relativă (%pth)	Duritate Vickers Hv (GPa)	Rigiditate la indentare (Kıc), MPa·m1/2	Bibl.
ZrB2	PS, 2150 °C, 9h	98	14,5	-	23
ZrB2-(20)MoSi2	PS, 1850 °C, 0.5h	99,1	16,1	2,3	24
ZrB2–(30)SiC	RHP, 1800 °C	99	27	2,1	25
ZrB2–(15)TaSi2	HP, 1900 °C	99	17,8	3,8	26
ZrB2–(18.5)	HP, 1760 °C, 10 min	98	14,2	4,6	9
SiC - (3.7)Si3N4 - (1)					
ZrB2-(25.2)SiC	SPS, 1400 °C, 30MPa, 12 min	98.3	17.3	5.3	52
ZrB2–(40)ZrC–(12)SiC	SPS,1800 °C, 20MPa, 10 min	99,5	16,9	5,9	53
ZrB2–(60)SiC	SPS, 2100 °C, 20MPa, 3 min	99	26,8	3,5	54
ZrB2–(6)Cu	SPS,1500 °C, 15min	95	19,1	7,4	33
ZrB2-(18)SiC-(0)TiSi2	-	97,8	21	3,2	55
ZrB2-(18)SiC-(2.5)TiSi2	-	98,2	25,6	4,1	55
ZrB2-(18)SiC-(5)	-	100	26,4	5,1	55
TiSi2					

HP, presare la cald; PS, sinterizare fără presiune; RHP, presare reactivă la cald; SPS, sinterizare cu scânteie în plasmă.

Guo și colab. ^[49] a raportat că rata de contracție crește cu creșterea ratei de încălzire a ZrB₂. În timpul încălzirii, vârful ratei de contracție este mutat la o temperatură mai scăzută și crește odată cu creșterea ratei de încălzire. Având în vedere astfel de observații, este posibil ca rata ridicată de încălzire în SPS să fi dus la realizarea densificării complete la temperaturi mai mici de sinterizare. Pentru a evalua potențialul materialelor $ZrB_2 - SiC - TiSi_2$ nou dezvoltate, detaliile de procesare, împreună cu datele privind densitatea sinterului și proprietățile mecanice ale diferitelor materiale ZrB₂ sunt rezumate în Tabelul 14.3. Se poate observa că densificarea completă a materialelor pe bază de ZrB₂ printr-o cale de presare la cald este posibilă numai la temperatura $\geq 1800^{\circ}$ C. Duritatea materialelor ZrB₂ dezvoltate anterior variază de la 14 la 27

GPa și rezistența la indentare de la 2,1 la 7,4MPa · m^{1/2}. O observație interesantă este că materialele care prezintă cea mai mare duritate (27 GPa) au fost măsurate pentru a avea o rezistență redusă la fractură (aproximativ 2 MPa \cdot m^{1/2}). Compusul dens ZrB₂- (18) SiC- (5) TiSi₂ procesat cu SPS a prezentat, de asemenea, o combinatie excelentă de proprietăți cu duritate maximă de 26,4 GPa și rezistență la rupere de indentare de .15,1 MPa \cdot m^{1/2}. Măsurătorile de rezistentă la încovoiere arată o rezistentă moderată de 497 MPa pentru ZrB₂-(18) SiC- (5) TiSi₂ și 373 MPa pentru ZrB₂- (18) SiC- (0) TiSi₂ compozite. O astfel de îmbunătățire modestă a rezistenței poate fi atribuită fie densității mai bune, adică absenței defectelor sau porilor care inițiază fisuri, fie adaosului de silicură. Valorile de rezistență măsurate ale materialelor ZrB₂ investigate au variat în intervalul 3.2-5.1 MPa·m^{1/2} (vezi Tabelul 14.3). Într-o recenzie recentă, Guo și colab. a raportat că rezistența la fractură (măsurată prin indentare) a sistemelor ZrB₂ – SiC – MoSi₂ si ZrB₂– ZrSi₂ 50,51 a variat în intervalul 2,6– 3,7MPa \cdot m^{1/2} și respectiv 3,8–4,8MPa \cdot m^{1/2}. Din aceste rezultate, adăugarea TiSi₂ pare să aibă efecte benefice în îmbunătățirea proprietăților de rezistență. O rezistență mai bună în ZrB2 -SiC – TiSi₂ se datorează în principal deformării fisurilor în câmpul de solicitare reziduală (vezi Fig. 14.7). Crăpătura indusă de indentare pare să se propage de-a lungul grăunților de ZrB₂ și s-a observat, de asemenea, punerea fisurilor. Tensiunea reziduală din interfețele compozite și / sau matrice slabă - a doua fază, așa cum am menționat mai devreme, poate duce la devierea fisurilor. În compozitele ZrB₂, deformarea reziduală poate fi generată din cauza modulului elastic și / sau a nepotrivirii de dilatare termică între matricea ZrB₂ și fazele secundare (SiC și TiSi₂).

14.6. CONCLUZII FINALE

Ca o concluzie finală, rezultatele experimentale rezumate în acest capitol consolidează ideea că reacțiile de sinterizare joacă un rol important în determinarea comportamentului de densificare și a proprietăților materiale ale ceramicii neoxidice. Pe baza experimentelor de presare la cald pe sistemele $TiB_2 - MoSi_2$ și $TiB_2 - TiSi_2$, se realizează că, chiar și în situații în care LPS poate fi promovat la temperatură mai mică, densificarea completă a TiB_2 necesită în continuare o temperatură de presare la cald, care depășește 1600° C. Un alt mesaj interesant este că adăugarea ajutorului de sinterizare trebuie optimizată într-o fereastră închisă și chiar și adăugările mici ($\leq 5\%$ în greutate) pot promova reacții de sinterizare în cazul materialelor pe bază de TiB_2 . Având în vedere proprietățile favorabile la temperaturi ridicate ale Ti_5Si_3 , prezența Ti_5Si_3 în ceramica $TiB_2 - TiSi_2$ ar fi cu siguranță benefică pentru aplicațiile la

temperaturi ridicate, deoarece Ti_5Si_3 are un punct de topire relativ ridicat (2130° C) și proprietăți mecanice mai bune. Se observă că combinația de proprietăți mecanice obținută cu $ZrB_2-(18)$ SiC-(5) TiSi₂ este mult mai bună decât pentru materialele bazate pe ZrB_2 dezvoltate anterior. Cu toate acestea, corelația structură-proprietate în acest sistem material trebuie stabilită.

BIBLIOGRAFIE

[1] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski, *Refractory diborides of zirconium and hafnium*, J. Am. Ceram. Soc. 90(5) (2007), 1347–1364.

[2] J. R. Ramberg and W. S. Williams, *High temperature deformation of titanium diboride*, J. Mater. Sci. 22 (1987), 1815–1826.

[3] J. J. Melendez-Martinez, A. Dominguez-Rodriguez, F. Monteverde, C. Melandri and G. de Portu, *Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 2543–2549.

[4] F. Peng and R. F. Speyer, Oxidation resistance of fully dense ZrB2 with SiC, TaB2 and TaSi2 additives, J. Am. Ceram. Soc. 91(5) (2008), 1489–1494.

[5] R. A. Cutler, *Engineering Properties of Borides*, Engineering Materials Handbook, Ceramic and Glasses, ASM International, Vol. 4, Metals Park, OH, 1991, 787–803.

[6] F. Monteverde and L. Scatteia, *Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides–SiC ceramics for aerospace application*, J. Am. Ceram. Soc. 90(4) (2007), 1130–1138.

[7] R. G. Munro, *Material properties of titanium diboride*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 105(5) (2000), 709–720.

[8] A. K. Kuriakose and J. L. Margrave, *The oxidation kinetics of zirconium diboride and zirconium carbide at high temperatures*, J. Electrochem. Soc. 111(7) (1964), 827–831.

[9] F. Monteverde, S. Guicciardi and A. Bellosi, *Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics*, Mater. Sci. Eng. A 346 (2003), 310–319.

[10] Y. Yan, Z. Huang, S. Dong and D. Jiang, *Pressureless sintering of high-density ZrB2-SiC ceramic composites*, J. Am. Ceram. Soc. 89(11) (2006), 3589–3592.

[11] F. Monteverde, C. Melandri and S. Guicciardi, *Microstructure and mechanical properties* of an $HfB2\hat{a} \cdot + \hat{a} \cdot 30\hat{a} \cdot vol\%$ SiC composite consolidated by spark plasma sintering, Mater. Chem. Phys. 100 (2006), 513–519.

[12] B. Basu, G. B. Raju and A. K. Suri, *Processing and properties of monolithic TiB2 based materials*, Int. Mater. Rev. 51 (2006), 352–374.

[13] W. Wang, Z. Fu, H. Wang and R. Yuan, *Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB2 ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 1045–1049.

[14] J. J. Melendez-Martinez, A. Dominguez-Rodriguez, F. Monteverde, C. Melandri and G. de Portu, *Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium diboride-based materials*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 2543–2549.

[15] F. Monteverde and A. Bellosi, *Effect of the addition of silicon nitride on sintering behavior and microstructure of zirconium diboride*, Scr. Mater. 46 (2002), 223–228.

[16] F. Monteverde and A. Bellosi, *Beneficial effects of AIN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB2*, Adv. Eng. Mater. 5 (2003), 508–512.

[17] F. Monteverde and A. Bellosi, *Efficacy of HFN as sintering aid in the manufacturing of ultra high temperature metal diboride-matrix ceramics*, J. Mater. Res. 19 (2004), 3576–3585.

[18] F. Monteverde and A. Bellosi, *Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates*, Solid State Sci. 7 (2005), 622–630.

[19] S. S. Hwang, A. L. Vasiliev and N. P. Padture, *Improved processing and oxidation resistance of ZrB2 ultra-high temperature ceramics containing SiC nanodispersoids*, Mater. Sci. Eng. A 464 (2007), 216–224.

[20] S. Zhu, W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, *Influence of silicon carbide particles size on the microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-silicon carbide ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007), 2077–2083.

[21] L. Rangaraj, C. Divakar and V. Jayaram, *Fabrication and mechanisms of densification of ZrB2-based ultra high temperature ceramics by reactive hot pressing*, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010), 129–138.

[22] Z. Wang, S. Wang, X. Zhang, P. Hu, W. Han and C. Hong, *Effect of graphite flake on microstructure as well as mechanical properties and thermal shock resistance of ZrB2–SiC matrix ultrahigh temperature ceramics*, J. Alloys and Comp. 484 (2009), 390–394.

[23] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, *Pressureless sintering of zirconium diboride*, J. Am. Ceram. Soc. 89(2) (2006), 450–456.

[24] D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi and G. Pezzotti, *Properties of a pressureless-sintered ZrB2-MoSi2 cermic composite*, J. Am. Ceram. Soc. 89(7) (2006), 2320–2322.

[25] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, *Low-temperature densification of zirconium diboride ceramics by reactive hot pressing*, J. Am. Ceram. Soc. 89(12) (2006), 3638–3645.

[26] D. Sciti, L. Silvestroni, G. Celotti, C. Melandri and S. Guicciardi, *Sintering and mechanical properties of ZrB2-TaSi2 and HfB2-TaSi2 ceramic composites*, J. Am. Ceram. Soc. 91(10) (2008), 3285–3291.

[27] G. Brahma Raju and B. Basu, *Thermal and electrical properties of TiB2-MoSi2*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 28 (2010), 174–179.

[28] G. Brahma Raju, K. Biswas and B. Basu, *Microstructural characterization and isothermal oxidation behavior of hot-pressed TiB2-10â•>wt% TiSi2 composite*, Scr. Mater. 61 (2009), 674–677.

[29] A. Mukhopadhyay, G. B. Raju, A. K. Suri and B. Basu, *Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB2-based ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009), 505–516.

[30] G. Brahma Raju and B. Basu, *Densification, sintering reactions, and properties of titanium diboride with titanium disilicide as a sintering aid*, J. Am. Ceram. Soc. 90(11) (2007), 3415–3423.

[31] G. Brahma Raju, K. Biswas, A. Mukhopadhyay and B. Basu, *Densification and high temperature mechanical properties of hot pressed TiB2-(0–10â•>wt. %) MoSi2 composites*, Scr. Mater. 61 (2009), 674–677.

[32] G. Brahma Raju, B. Basu, N. H. Tak and S. J. Cho, *Temperature dependent hardness and strength properties of TiB2 with TiSi2 sinter-aid*, J. Eur. Ceram. Soc. 29(10) (2009), 2119–2128.

[33] T. Venkateswaran, B. Basu, G. B. Raju and D.-Y. Kim, *Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006), 2431–2440.

[34] A. Roine, *Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database*, Outokumpu HSC Chemistry for Windows (version 5.1). Pori, Finland.

[35] N. Chollacoop, M. Dao and S. Suresh, *Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters*, Acta Mater. 51 (2003), 3713–3729.

[36] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, J. Mater. Res. 7(6) (1992), 1564–1583.

[37] G. M. Pharr, W. C. Oliver and F. R. Brotzen, *On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation*, J. Mater. Res. 7(3) (1992), 613–617.

[38] R. W. Davidge, *Mechanical behaviour of ceramics*, In Cambridge Solid State Science Series, ed. R. W. Cahn, M. W. Thompson and I. M. Ward. University Press, Cambridge, UK, 1979.

[39] F. J. P. Clarke, *Residual strain and the fracture stress-grain size relationship in brittle solids*, Acta Metall. 12 (1964), 139–143.

[40] A. Krell, A new look at grain size and load effects in the hardness of ceramics, Mater. Sci.Eng. A. 245 (1998), 277–284.

[41] A. Carpinetri and S. Puzzi, *A fractal approach to indentation size effect*, Eng. Fract. Mech. 73(15) (2006), 2110–2122.

[42] V. Ritcher and M. V. Ruthendorf, *On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials*, Int. J. Ref. Met. Hard. Mater. 17 (1999), 141–152.

[43] A. G. Evans and K. T. Faber, *Toughening of ceramics by circumferential microcracking*,J. Am. Ceram. Soc. 64 (7) (1981), 394–398.

[44] M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayashi and H. S. Yoon, *Toughening of a particulatereinforced ceramic–matrix composite by thermal residual stress*, J. Am. Ceram. Soc. 73(6) (1990), 1382–1391.

[45] K. T. Faber and A. G. Evans, *Crack deflection processes I. Theory*, Acta Metall. 31(4) (1983), 565–576.

[46] S. H. Kang, D. J. Kim, E. S. Kang and S. S. Baek, *Pressureless sintering and properties of titanium diboride ceramics containing chromium and iron*, J. Am. Ceram. Soc. 84(4) (2001), 893–895.

[47] G. Blugan, M. Hadad, J. Janczak-Rusch, J. Kuebler and T. Graule, *Fractography, mechanical properties, and microstructure of commercial silicon nitride–titanium nitride composites*, J. Am. Ceram. Soc. 88(4) (2005), 926–933.

[48] H. Wang, C. A. Wang, X. Yao and D. Fang, *Processing and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering*, J. Am. Ceram. Soc. 90(7) (2007), 1992–1997.

[49] S. Q. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa and J. M. Yang, *Spark plasma sintering of zirconium diborides*, J. Am. Ceram. Soc. 91(9) (2008), 2848–2855.

[50] S. Q. Guo, Y. Kagawa and T. Nishimura, *Mechanical behavior of two step hot-pressed ZrB2-based composites with ZrSi2*, J. Eur. Ceram. Soc. 29(4) (2009), 787–794.

[51] S. Q. Guo, T. Nishimura, T. Mizuguchi and Y. Kagawa, *Mechanical properties of hot*pressed ZrB2–MoSi2–SiC composites, J. Eur. Ceram. Soc. 28(9) (2008), 1891–1898.

[52] Y. Zhao, L. J. Wang, G. J. Zhang, W. Jiang and L. D. Chen, *Effect of holding time and pressure on properties of ZrB2–SiC composite fabricated by the spark plasma sintering reactive synthesis method*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 27 (2009), 177–180.

[53] R. Licheri, R. Orru, C. Musa and G. Cao, *Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense ZrB2-ZrC-SiC composites*, Mater. Lett. 62(3) (2008), 432–435.

[54] I. Akin, M. Hotta, F. C. Sahin, O. Yucel, G. Goller and T. Goto, *Microstructure and densification of ZrB2–SiC composites prepared by spark plasma sintering*, J. Eur. Ceram. Soc. 29(2009), 2379–2385.

[55] K. Pavani, K. Madhav Reddy and B. Basu, Unpublished work, 2010.

CAPITOLUL 15. PROPRIETĂȚI MECANICE ȘI DE OXIDARE LA TEMPERATURI RIDICATE

Acest capitol discută influența adăugării TiSi₂ / MoSi₂ (până la 10% în greutate) și a temperaturii asupra durității și rezistenței TiB₂. Un alt aspect important al discuției din acest capitol este de a evalua modul în care prezența sinterului ajută la rezistența la oxidare. Rezultatele testelor de oxidare izotermă pe compozitele TiB₂– (x% în greutate) MoSi₂ / TiSi₂ ($x \le 10$) sunt de asemenea analizate în acest scop.

15.1 INTRODUCERE

Se poate reafirma aici că ceramica din ultimele decenii a apărut ca materiale de înaltă temperatură pentru industria aerospațială și alte aplicații structurale. În acest context, sunt disponibile foarte puține rapoarte cu privire la proprietățile mecanice la temperaturi ridicate ale materialelor TiB₂ ^{[1].} Sunt necesare măsurători ale durității la cald pentru a evalua comportamentul mecanic la temperatură ridicată a diferitelor ceramice, inclusiv boruri ^{[1-5].} Proprietăți de rezistență mecanică la temperatură ridicată unele dintre compozitele ceramice avansate sunt, de asemenea, investigate ^{[1, 6-19].} Proprietățile de rezistență la temperaturi ridicate sunt sensibile la asamblarea fazelor microstructurale sau la conținutul sinter-aditiv. În ceea ce privește, majoritatea investigațiilor cu privire la proprietățile la temperatură ridicată ale TiB₂ sunt legate de TiB₂ monolitic. În capitolele precedente, este discutată dezvoltarea compozitelor TiB₂ – silicid. Acest capitol prezintă duritatea la temperaturi ridicate și proprietățile de rezistență ale acestor materiale.

Un alt domeniu de discuție în acest capitol este proprietățile de oxidare ale ceramicii de înaltă temperatură. Oxidarea la temperaturi ridicate este o formă de coroziune care nu necesită prezența unui electrolit lichid și, prin urmare, este cunoscută sub numele de coroziune uscată sau detartraj. Tabelul 15.1 compară proprietățile de oxidare ale diferitelor ceramice potențiale la temperatură ridicată. Deși constanta ratei de oxidare a materialelor pe bază de TiB₂ este comparabil cu cel al altor ceramice, expunerea prelungită a TiB₂ peste 1000 °C în aer degradează rezistența la oxidare, în timp ce SiC și MoSi₂ au o bună rezistență la oxidare datorită formării scării de oxid de protecție.

Tabelul 15.1. Rezumatul rezultatelor cercetării care ilustrează efectul temperaturii asupra rezistenței la flexiune a ceramicii TiB2 – MoSi₂ / TiSi₂

	Conditii de Dens.		Dim		Rezistența la			
Compoziția	sinterizare	relativă	Dini. Grău	Condițiile testului	înco	Dof		
wt%	(°C, min, MPa)	(% ρth)	(μm)	de încovoiere	тс	500	1000	Kii.
						°C	°C	
TiB2–(0)MoSi2	HP, 1800, 60, 30	98	1.5	4-P,aer, $3 \times 4 \times 40$ mm ³	387	422	546	28
TiB2-(2.5)MoSi2	HP, 1700, 60, 30	99	1.2	4-P,aer,3×4×40mm ³	391	442	503	28
TiB2-(10.0)MoSi2	HP, 1700, 60, 30	97	1.3	4-P,aer,3×4×40mm ³	268	312	261	28
TiB2-(2.5)TiSi2	HP, 1650, 60, 30	99	2.3	4-P,aer,3×4×40mm ³	381	-	433	31
TiB2-(5.0)TiSi2	HP, 1650, 60, 30	99	3	4-P,aer,3×4×40mm ³	426	479	314	31
TiB2-(10.0)TiSi2	HP, 1650, 60, 30	99	3.5	4-P,aer, $3 \times 4 \times 40$ mm ³	345	375	325	31

Investigațiile experimentale au arătat că mecanismul de oxidare al TiB₂ a fost influențat de presiunea parțială a oxigenului, timpul de expunere, porozitatea și natura aditivilor de sinterizare. Kulpa și Trocszynski ^[20] au raportat că oxidarea pulberii TiB₂ începe sub 400° C odată cu formarea TiBO₃. Au propus următoarele reacții:

$$4TiB_2 + 9O_2 - 4TiBO_3 + 2B_2O_3$$
 (< 400 °C and 0.05 ppm of O_2) 15.1

$$4TiBO_3 + O_2 - 4TiO_2 + 2B_2O_3$$
 (< 400 - 900 °C and 10 ppm of O_2) 15.2

S-a observat experimental că ambele reacții de oxidare pot avea loc concomitent în intervalul de temperatură de 400-900° C. O comparație a rezistenței la oxidare a diferitelor materiale pe bază de TiB₂ indică faptul că TiB₂ monolitic (fără sinter-aditiv) are o rezistență slabă la oxidare, comparativ cu compozitele din TiB₂ cu aditivii de sinterizare pe bază de Si sau Al. Acești aditivi pot facilita formarea de un strat de SiO₂ ^[21] sau Al₂O₃ ^[22] pe suprafața compozită. Koh și colab ^[23] au raportat rezistența îmbunătățită la oxidare a TiB₂ datorită acoperirii stratului de SiO₂ amorf protector pe suprafață.

Într-un efort de a evalua caracteristicile de oxidare, constantele ratei de oxidare la diferite temperaturi pentru materialele pe bază de TiB₂ și TiB₂ monolitice sunt rezumate în Figura 15.1. Până la 900° C, toate materialele, cu excepția cermetului TiB₂, au prezentat o cinetică controlată prin difuzie, adică o lege a ratei parabolice: $(\Delta W/s)^2 \approx K_{pt}$, unde K_p este constanta ratei de oxidare parabolică, ΔW este creșterea în greutate după timpul t = t, și s este suprafața materialului expus mediului oxidant.



Figura 15.1. Constanta ratei de oxidare în diferite regiuni de temperatură, înregistrată pentru TiB₂ monolitic (sinterizat fără nici un ajutor de sinterizare), TiB₂ sinterizat cu sinter-aditiv nemetalic (Si₃N₄) și TiB₂ sinterizat cu liant metalic (10,54 % Fe) .[1]

O creștere notabilă a valorilor K_P a fost măsurată experimental la T > 900° C. În intervalul de temperatură de 800–1000° C, oxidarea urmează un comportament liniar (ΔW / s $\approx K_{Lt}$), unde K_L este constantă a ratei de oxidare liniară. Un comportament similar de oxidare liniară a fost de asemenea înregistrat cu TiB₂ monolitic. Interesant este faptul că comportamentul de oxidare parabolică a fost înregistrat și cu materiale TiB₂–(2,5% în greutate) Si₃N₄ până la 1200° C. S-a raportat că TiB₂ începe să se oxideze în aer la 400-500° C și procesul de oxidare a fost controlat de un mecanism controlat prin difuzie până la 900° C ^{[24].}

Koh și colab. ^[25] au studiat comportamentul de oxidare al TiB₂– (2,5% în greutate) Si₃N₄ la 800–1200° C timp de până la 10 ore în aer. Au raportat că TiB₂– (2,5% în greutate) Si₃N₄ ar putea prezenta o rezistență mai bună la oxidare la temperaturi ridicate (sub 1000° C) datorită formării unui strat de oxid de protecție la suprafață. La temperaturi sub 1000° C, creșterile în greutate parabolice au fost măsurate ca urmare a formării TiO₂ și B2O₃ (*l*) la suprafață. La temperaturi peste 1000° C, s-a observat TiO₂ cristalin împreună cu B₂O₃ volatil și suprafața a fost acoperită doar cu un strat gros de TiO₂ cristalin. Graziani și colab. a raportat cinetica de oxidare parabolică a HP TiB₂– (12,1% în greutate) B₄C – (2,1% în greutate) material Ni. ^[26]. În ceea ce privește cinetica, s-a observat inițial formarea produsului oxidic B₂O₃, din cauza razei mici a atomului de bor ^[27]. Difuzia borului la suprafață este mai intensă decât difuzia atomului metalic al borurii și acest lucru are ca rezultat formarea unor cantități mari de B₂O₃. Natura sticloasă a filmului B₂O₃ prezintă o barieră de difuzie suplimentară pentru oxigenul atmosferic în timpul oxidării. În timp ce au fost efectuate studii de oxidare pe câteva materiale pe bază de TiB₂, s-au făcut câteva încercări de îmbunătățire a rezistenței la oxidare. Într-o abordare inovatoare, materialele TiB₂ au fost acoperite cu un strat de SiO₂ prin plasarea lor într-un pat de pulbere de SiC în H₂ care curge conținând 0,1% H₂O la 1450 ° C timp de 2 ore ^[23]. Stratul de acoperire sa dovedit a fi eficient în limitarea oxidării de TiB₂. Rata de oxidare a TiB₂ acoperit a scăzut cu aproximativ un factor de 10, în primul rând din cauza transportului redus de oxigen prin stratul de acoperire, precum și a consumului de oxigen prin reacția cu Ti2O₃ pentru a forma TiO₂. Oxidarea TiB₂ poate exercita o influență negativă asupra performanței mecanice a componentelor. S-a măsurat rezistența la flexiune a probelor TiB₂ fără și cu stratul de acoperire (după tratament într-un pat de pulbere de SiC) ^[23], iar datele sunt rezumate în Figura 15.2.



Figura 15.2. Rezistența la îndoire a probelor TiB₂ după oxidarea în aer timp de 10 ore la diferite temperaturi
(A) fără și (B) cu strat de acoperire ^[23]. Scăderea mult mai mică a rezistenței cu TiB₂ acoperit arată o rezistență mai bună la degradarea proprietății materialului indusă de oxidare.

Fără stratul de acoperire, rezistența a fost redusă remarcabil după oxidare la 1000° C timp de 10 ore. S-a observat că formarea unui strat gros de oxid și prezența fisurilor au contribuit la o reducere a rezistenței. Cu toate acestea, când specimenul TiB₂ a fost acoperit cu un strat de SiO₂, rezistența a scăzut într-o măsură mai mică și acest lucru s-a datorat tocirii fisurilor de suprafață cu stratul de acoperire.

De fapt, când specimenul acoperit a fost oxidat la 800° C timp de 10 ore, reducerea rezistenței a fost minimă. În acest capitol, sunt rezumate proprietățile mecanice la temperatură ridicată, precum și proprietățile de oxidare ale materialelor $TiB_2 - MoSi_2$ și $TiB_2 - TiSi_2$ ^[28–31]. O comparație cu rezultatele publicate este de asemenea furnizată pentru a ilustra performanța relativă a acestor materiale nou dezvoltate.

15.2. MĂSURĂTORI ALE PROPRIETĂȚILOR LA TEMPERATURI ÎNALTE

Prelucrarea TiB₂ – MoSi₂ / TiB₂ – TiSi₂ este descrisă în Capitolul 14, iar datele de densificare a probelor HP sunt prezentate în Tabelul 15.2. Se știe că anizotropia structurii cristaline hexagonale are ca rezultat tensiuni interne dăunătoare și apariția microfisurării spontane în timpul răcirii, dacă mărimea grăuntelui de TiB₂ depășește dimensiunea critică a grăuntelui de 15 μ m [9]. TiB₂ – TiSi₂ (\leq 3,6 μ m) este mult sub dimensiunea critică a grăunților. Probele (5 mm × 5 mm × 10 mm) pentru măsurarea durității la cald au fost indentate la temperatura camerei (RT, 23° C) și la 300, 600 și 900° C cu o sarcină de 9,8 N folosind un tester de duritate la temperatură ridicată într-un vid mai mic de 5 × 10⁻³Pa.

Motorials (wt%)		Dof					
Water fais (wt 70)	23	200	300	600	800	900	. KCI.
TiB ₂ –(0)MoSi ₂	25.6	-	15.1	11.5	-	8.5	28
TiB_2 -(2.5)MoSi ₂	27.6	-	18.9	13.6	-	10.5	28
TiB_2 -(2.5) $TiSi_2$	27	-	15.1	11.5	-	8.9	31
TiB ₂	25	14.7	12.8	-	5.3	-	31
TiB ₂ -(5)TiSi ₂	27	-	13.3	11		7	31
TiB ₂ -(10)TiSi ₂	24	-	13	10		5	31
TiB ₂	28	24	18	14	8	7	56
ZrB ₂	20	-	12	9	7	7	56
HfB_2	27	26	16	10	9	6	56

Tabelul 15.2. Valori de duritate la cald ale ceramicii TiB₂ – MoSi₂ / TiSi₂

Eșantioanele pentru măsurători de rezistență au fost obținute de pe discurile HP și prelucrate în forme de bare cu dimensiuni de $3 \times 4 \times 40$ mm. Rezistența la flexiune a fost înregistrată pe o configurație de îndoire în patru puncte utilizând un dispozitiv de fixare din carbură de siliciu, cu o viteză a capului încrucișat de 0,5mm/min și întinderile interioare și exterioare de 10 și respectiv 30 mm. Au fost efectuate teste de oxidare pe termen scurt (12 ore)

pe cupoane ceramice de $3 \times 4 \times 10$ mm la 1200° C în atmosferă de aer uscat cu o rată de încălzire de 30° C/min.

15.3. PROPRIETĂȚILE MECANICE LA TEMPERATURI ÎNALTE

15.3.1. Rezistența la încovoiere la temperaturi ridicate

Rezistența la flexiune la temperatură ridicată a probelor HP TiB2 - MoSi2 este prezentată în Tabelul 15.1. La RT, valorile rezistenței la flexiune în patru puncte ale compoziției MoSi₂ monolitice TiB₂ și TiB₂– (2,5% în greutate) au fost măsurate pentru a fi ~ 390 MPa. De obicei, rezistența la flexiune a HP TiB₂, așa cum a raportat alții, a variat în intervalul 300 - 400 MPa^[5]. Adăugarea de 2,5% în greutate MoSi₂ nu degradează proprietățile de rezistență ale TiB₂. Cu toate acestea, rezistența cea mai mică (~268 MPa) a fost înregistrată cu compozitul pe bază de TiB₂ densificat folosind 10% în greutate MoSi₂ sinter-aditiv. Rezistența la rupere a TiB₂, indiferent de continutul de MoSi₂, creste cu temperatura de până la 500 ° C. Într-un studiu anterior, Baumgartner și Steiger [32] au raportat o creștere a rezistenței monolitului TiB2 cu temperatura și au atribuit-o ușurării tensiunilor interne reziduale. De fapt, proprietățile de rezistență măsurate cu TiB₂– (x) MoSi₂ (x \leq 2,5% în greutate) sunt relativ ridicate, comparativ cu alte TiB₂ (vezi Tabelul 15.1). Rezistența ridicată a ceramicii TiB₂ - MoSi₂ se datorează mărimii mai fine a grăuntelui de TiB₂. La 1000° C, rezistența la flexiune a compozitului TiB₂ cu 10% în greutate MoSi₂ sinter-aditiv este redusă (~261MPa), comparativ cu rezistența la 500° C (~312MPa). Compozitele cu conținut mai mare de MoSi₂ ar putea păstra puterea RT până la 1000° C. Dintre toate compozițiile TiB₂ – TiSi₂, TiB₂– (5% în greutate) TiSi₂ a prezentat cea mai mare rezistență la temperatura camerei (~426 MPa; vezi Tabelul 15.1). Până la 500° C, rezistenta la fractură crește pentru toate compozițiile TiB₂, care au fost densificate la peste 97% din densitatea teoretică (ρ th). Atât ceramica TiB₂ monolitică de bază, cât și TiB₂- (2,5% în greutate), ceramica TiSi₂ ar putea păstra rezistenta la flexiune mai mare de 400 MPa până la 1000° C, în timp ce rezistența la flexiune a celorlalte eșantioane monolitice de TiB₂ (HP la 1650° C) și TiB₂ cu TiSi₂ conținutul de 5% în greutate sau mai mult a scăzut odată cu creșterea temperaturii. Cu toate acestea, a fost măsurată o rezistență RT de minimum 79% pentru toate compozițiile TiB2-TiSi2.

La 1000° C, se observă că rezistența la flexiune a referinței TiB_2 este mai mare decât toate compozițiile $TiB_2 - TiSi_2$. Aceasta implică faptul că la o temperatură ridicată, limita granulei alunecând la interfețele TiB_2 / Ti_5Si_3 și $TiB_2 / TiSi_2$ are ca rezultat fracturarea la sarcini reduse pentru compozitele TiB_2 . Deoarece temperatura de tranziție fragilă-ductilă a $TiSi_2$ este

de 800° C și se situează în intervalul 1000–1200° C pentru Ti₅Si₃, aceste faze ar putea prezintă plasticitate la 800 °C sau peste cu aplicarea sarcinii ^[33–37]. Prin urmare, deformarea plastică a TiSi₂ și Ti₅Si₃ la temperatură ridicată poate duce la degradarea rezistenței în compozițiile TiB₂.

Discuția anterioară implică faptul că este avantajos să utilizați TiSi₂ / MoSi₂ ca ajutor de sinterizare pentru a păstra rezistența la temperaturi ridicate și proprietățile de duritate. Pentru a obține densitate mare (> 97% pth) cu TiB₂ monolitic, este necesară o temperatură ridicată de presare la cald de 1800° C. S-ar putea atinge densitatea maximă de 99% pth la o temperatură mai mică de presare la cald de 1650° C cu utilizarea TiSi₂ ca ajutor de sinterizare. De asemenea, reținerea rezistenței la temperaturi ridicate este posibilă numai cu o densitate mai bună și o cantitate minimă de sinter-aditiv. Compozitul TiB₂– (2,5% în greutate) TiSi₂ a prezentat o combinație mai bună de duritate și valori de rezistență la temperaturi ridicate.

15.3.2. Proprietatea duritate la cald a materialelor ceramice

Pentru măsurătorile de duritate la cald, a fost selectat compusul TiB₂– (2,5% în greutate) MoSi₂ care posedă densitatea maximă a sinterului între compozitele HP la 1700° C, împreună cu TiB₂ monolitic (HP, 1800° C). Valorile măsurate ale durității la cald sunt furnizate în Tabelul 15.2. Duritatea TiB₂ a scăzut de la ~ 26 GPa la RT la ~ 8.5 GPa la 900° C, în timp ce duritatea măsurată a scăzut de la ~ 28 GPa la RT la ~ 10.5 GPa la 900° C pentru compoziția MoSi₂ TiB₂– (2,5% în greutate). Se știe că materialele fragile pot fi deformate plastic chiar și la temperaturi sub 0,5 T_{mp} (temperatura de topire) ^[38]. Cu toate acestea, duritatea maximă a compozitului TiB₂ poate fi atribuită unei densități mai bune a sinterului (~ 99% ρ th). Chiar dacă MoSi₂ este mai moale (Hv ~ 9 GPa) în comparație cu TiB₂, adăugarea unor cantități mici de MoSi₂ la TiB₂ nu a avut niciun efect negativ asupra durității ^[14].

S-a raportat în literatură că duritatea cermetelor TiB₂ este mult mai mică decât atât monolitic TiB₂, cât și TiB₂ armat cu aditivi ceramici. Duritatea cermetelor pe bază de TiB₂ a variat între 7,3 GPa (pentru TiB₂– (5%%) [Fe-Fe₂B]) și 4,8 GPa (pentru TiB₂– (20%%) [Fe-Cr-Ni-Fe₂B]) la 800° C ^[39]. De asemenea, TiB₂ monolitic ar putea păstra duritatea maximă de \pm 5 GPa la 800° C ^[7]. În comparație cu valorile raportate anterior, materialele TiB₂ – MoSi₂ au avut valori de duritate mai mari de peste 10 GPa la 900° C.

Dintre toate probele TiB₂ – TiSi₂, duritatea a variat de la 27 GPa la RT la 8,9 GPa la 900° C pentru TiB₂– (2,5% în greutate) TiSi₂ (vezi Tabelul 15.2). La RT, TiB₂ monolitic (HP la 1800°C) prezintă o duritate puțin mai mică decât TiB₂– (5% în greutate) TiSi₂. Cu toate acestea, duritatea TiB₂ monolitic este comparabilă cu alte probe de TiB₂ (conținând \geq 5% în

greutate TiSi₂) la temperaturi ridicate. De exemplu, duritatea TiB2 și TiB₂– (5% în greutate) TiSi₂ monolit au fost înregistrate ca 8,2 și respectiv 7,8 GPa la 900° C.

Duritatea RT a ceramicii TiB₂ – TiSi₂ variază de la 21 la 27 GPa (vezi Tabelul 15.2). O astfel de variație de duritate poate fi atribuită diferențelor în densitatea sinterului și cantitatea de sinter-aditiv. Duritatea a crescut odată cu adăugarea TiSi₂ (până la 5% în greutate TiSi₂), creșterea suplimentară a conținutului de TiSi₂ la 10% în greutate scade duritatea (24 GPa) a TiB₂ în ciuda densificării sale complete (99,6% ρ_{th}). Deși compozitele TiB₂ constau din faze relativ mai moi, cum ar fi TiSi₂ (8.7 GPa) și Ti₅Si₃ (9.8 GPa), ^[40] adăugarea unor cantități mici de TiSi₂ (\leq 5% în greutate) nu degradează duritatea TiB₂.

15.4. COMPORTAMENTUL la OXIDARE A TiB2 – MoSi2

Rezultatele testului de oxidare, adică variația creșterii în greutate pe unitate de suprafață ($\Delta W / s$) cu timpul t au fost analizate pentru a determina parametrii cinetici, și anume, exponentul de oxidare (n), constanta de rată (k) și parabolica constantă de rată (k_p) conform următoarei expresii:

$$(\Delta W/s)n = k_p t \tag{15.3}$$

Constanta ratei parabolice (k_p) este, în general, determinată de panta liniei de regresie liniară ($\Delta W/s$)²-versus grafice (nu este prezentată). Tabelul 15.3 arată că adăugarea MoSi₂ (până la 10% în greutate) la TiB₂ scade cinetica oxidării.

Tabelul 15.3. Comparația creșterii în greutate, a grosimii stratului de oxid și a ratei de oxidare constantă a diferitelor materiale pe bază de TiB₂-, ZrB₂- și HfB₂ la temperatură ultraînaltă (din referința 30)

Compoziția materialului (wt%)	Condiții de oxidare (°C, timp)	Masa adăugată (mg/cm²)	Grosimea stratului de oxid (µm)	Viteza de oxidare parabolică kp (mg ² /cm ⁴ ·s)
TiB ₂	1100°C, 15 ore	8.8	_	-
TiB ₂ -(20)B ₄ C-(1)Ni	1300°C, 30 ore	34	-	-
$TiB_2-(2.5)Si_3N_4$	1200°C, 10 hours	11	-	-
ZrB ₂ -(20)MoSi ₂	1200°C, 30 hours	0.7	< câțiva µm	0.95x10 ⁻⁵
ZrB_2 -(20)MoSi ₂	1300°C, 30 hours	2.5	100	0.67x10 ⁻⁵

ZrB ₂ -(41)TiB ₂ -(4)Ni	1000°C, 30 hours	20	-	—
ZrB ₂ (15)SiC	1450°C, 20 hours	3.4	50	—
ZrB_2	1300°C, 2 hours	10	160	—
ZrB_2 -(5) Si_3N_4	1300°C, 2 hours	15	140	-
ZrB2-(15)Ti5Si3	1400°C, 2 hours	8	115	-
HfB ₂ -(19)SiC-(5.8)Si ₃ N ₄	1250°C, 1 hours	0.5	-	0.69x10 ⁻⁴
HfB ₂ -(22.1)SiC-(5.9)HfC	1450°C, 20 hours	1.5	20	-
TiB ₂ (0)MoSi ₂	1200°C for 12 hours	45	286	4.9x10 ⁻²
TiB_2 –(2.5) $MoSi_2$	1200°C for 12 hours	44.1	273	4.6x10 ⁻²
TiB_2 -(10)MoSi ₂	1200°C for 12 hours	28.8	235	2.1x10 ⁻²

S-a analizat suprafața oxidată a probelor de TiB₂, expuse la 1200° C în aer timp de 12 ore folosind difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de scanare cu spectrometrie de raze X dispersivă cu energie (SEM-EDS) și cartografiere cu raze X. Figura 15.3a prezintă caracteristicile scalei de oxid pe TiB₂– (0%) MoSi₂ și grosimea sa este măsurată la aproximativ 286 μ m.



a)



b)

Figura 15.3. (a) Imagine SEM din secțiunea transversală a probei TM0 (TiB₂- (0%) MoSi₂) după oxidare la 1200° C timp de 12 ore. (b) Imaginea mărită a stratului de oxid arată cristalele de TiO₂ foarte texturate.
Modelele de spectrometrie cu raze X dispersive din punct de vedere energetic (EDS) înregistrate din diferitele faze microstructurale corespund (1) materialului de bază neoxidat și (2) scării de oxid (reprodus din [30]).

Măsurătorile grosimii stratului de oxid ale altor probe de TiB₂ sunt prezentate în Tabelul 15.3. Cristalele de TiO₂ foarte texturate pot fi văzute în scara de oxid (Fig. 15.3b). Apoi, comportamentul de oxidare este discutat cu referire la rezultatele din literatură. Tampieri și Bellosi au raportat cinetica de oxidare a TiB₂ monolitic, atunci când au fost testate la T \geq 1100° C [24]. Când TiB₂ este oxidat în aer la temperaturi ridicate, se așteaptă să apară următoarele reacții:

$$TiB_2 + (5/2)O_2 \to TiO_2 + B_2O_3$$
 15.4

$$B_2 O_3 \to B_2 O_3(g) \tag{15.5}$$

La 800° C, scara de oxid a TiB₂ este raportată a fi formată atât din fazele TiO₂, cât și din fazele B₂O₃ [24]. Coeficientul de difuzie al oxigenului în B₂O₃ la 900° C este de aproximativ 10^{-11} m² / s; în timp ce pentru TiO₂, difuzivitatea oxigenului la 1000° C este de 10^{-18} m²/s. La temperaturi ridicate (1000–1200° C), B₂O₃ se evaporă datorită volatilității mari [23–25]. La peste 1000° C, oxidarea TiB₂ este controlată prin următoarea reacție:

$$TiB_{2}(s) + (5/2)O_{2(g)} \to TiO_{2(s)} + B_{2}O_{3(g)}\left(\Delta G = -288.12\frac{kcal}{mol}at\ 1200^{\circ}C\right)$$
 15.6

Din imaginea de microscopie electronică cu scanare în secțiune transversală (SEM), se constată că la suprafață se formează o scală groasă de oxid dens de ~ 286 μ m (vezi Fig. 15.3a). Koh și colab. de asemenea, a observat un strat gros de oxid (~ 170 μ m) pe suprafața TiB₂ după oxidarea în aer la 1200° C timp de 10 ore [23, 25]. Când un eșantion TiB₂– (2,5% în greutate) Si₃N₄ a fost testat la 1200° C timp de 2 ore a fost înregistrat un singur strat de oxid de TiO₂ de 100 μ m [25]. Morfologia scării de oxid pe TiB₂ constă din cristale de rutil cu textură înaltă (Fig. 15.3b). Caracteristici similare ale cristalelor de rutil texturate au fost observate și de Tampieri și colab., Și este atribuită creșterii epitaxiale a cristalelor de rutil în direcțiile [2 1 1] și [1 0 1] [24]. TiO₂ este, de asemenea, predispus la oxidare prin difuzia atât a cationilor, cât și a anionilor [25]. Prin urmare, se observă o scală groasă de oxid de TiO₂ împreună cu cinetica de oxidare parabolică. Următoarele reacții de oxidare pot avea loc și în cazul TiB₂ – TiSi₂ / TiB₂ – MoSi₂:

$$5MoSi_2 + 7O_2 Mo_5Si_3 + 7SiO_2 (G = -1029.43 \, kcal/mol \, at \, 1200^{\circ}C)$$
 15.7

$$2Mo_5Si_3 + 21O_2 \ 10MoO_3 + 6SiO_2 \ (G = -1728.88 \ kcal/mol \ at \ 1200^{\circ}C)$$
 15.8

$$Ti_5Si_3 + 8O_2 \ 5TiO_2 + 3SiO_2 \ (G = -1135.96 \ kcal/mol \ at \ 1200^{\circ}C)$$
 15.9

La 1200° C, reacțiile 15.6–15.9 sunt fezabile termodinamic în conformitate cu calculele energiilor libere prin software HSC [41]. De asemenea, TiO₂, B₂O₃, MoO₃ și SiO₂ sunt produsele de oxidare așteptate; cu toate acestea, fazele B₂O₃ și MoO₃ se pot evapora la temperaturi peste 1000° C. Din tabelul 15.3, creșterea în greutate, grosimea stratului de oxid și valorile constante ale ratei parabolice scad toate odată cu creșterea cantității de sinter-aditiv MoSi₂. De asemenea, o scădere a ratei de oxidare a TiB₂– (10%) MoSi₂ poate fi atribuită formării unui strat protector de SiO₂ în plus față de TiO₂, care acționează ca o barieră pentru difuzia oxigenului. Se pare că este necesar cel puțin 10% MoSi₂ pentru a forma SiO₂ protector pentru îmbunătățirea rezistenței la oxidare a TiB₂.

Proprietățile de oxidare ale diferitelor ceramice ultra-ridicate, în special diborurile metalelor de tranziție, sunt rezumate în Tabelul 15.3 în vederea comparării performanței materialelor $TiB_2 - MoSi_2$ cu alte materiale concurente. Se poate observa că materialele pe bază de TiB_2 au o rezistență slabă la oxidare (valori ale ordinii de mărime mai mari k_p , vezi Tabelul

15.3), comparativ cu ZrB₂ si HfB₂ la temperaturi ridicate. În general, materialele TiB₂ experimentează câștiguri de masă mari, grosimea stratului de oxid și o rată parabolică ridicată, reflectând astfel proprietățile lor slabe de oxidare. Kaufman și Clougherty au raportat că rezistenta la oxidare creste în ordinea $TiB_2 > ZrB_2 > HfB_2$ [42]. Formarea produselor de oxidare (ZrO₂, HfO₂ și B₂O₃) poate oferi o bună rezistență la oxidare la ZrB₂ pur și HfB₂ până la 1200° C^[43]. Efort mult mai mare de cercetare a fost, de asemenea, îndreptat spre studiul proprietăților de oxidare la temperaturi ridicate ale acestor boruri [1, 2, 7, 44-50]. În general, aditivii de sinterizare modifică compoziția chimică a stratului de oxid și scad difuzia spre interior a oxigenului la temperaturi foarte ridicate. Din Tabelul 15.3, este clar că cantităti mai mari (15-25 % din volumul) de aditivi de sinterizare pe bază de siliciu ar trebui utilizate cu ceramica ZrB₂ și HfB₂. Astfel de cantități mari de aditivi de sinterizare formează silice de protecție bună sau straturi de sticlă oxid de borosilicat pentru a asigura rezistența la oxidare. De exemplu, prezența particulelor de SiC are ca rezultat formarea unei acoperiri sticloase de borosilicat de protectie în compusul HfB₂- (19 % vol) SiC- (5,8 vol%) Si₃N₄ la 1400° C [51]. Pentru ZrB₂ sinterizat fără presiune (20 vol%) MoSi2 compozit, Sciti și colab. a comentat că silica rezultată din MoSi₂ a facilitat rezistența la oxidare la 1200° C^[51]. Aceste compozite ZrB₂ ar putea păstra rezistența la flexiune în patru puncte de 500 MPa până la 1500° C [51].

15.5. COMPORTAMENTUL LA OXIDARE A CERAMICELOR TiB2 – TiSi2

15.5.1. Cinetica oxidării

În această secțiune, rezultatele oxidării sunt discutate pentru a ilustra influența adăugării TiSi₂ asupra rezistenței la oxidare a TiB₂. Figura 15.4a oferă un grafic tipic care arată variația creșterii în greutate (Δ W) per unitate de suprafață (S) în funcție de temperatură (T). Pentru comparație, datele despre creșterea în greutate a TiB₂ monolitic (HP, 1800° C timp de 1 oră) sunt, de asemenea, reprezentate grafic în Figura 15.4a, b. Analiza datelor privind modificarea greutății produce n = 1,8 pentru TiB₂ monolitic și n = 1,9 pentru TiB₂– (10% în greutate) TiSi₂.



d)

e)

Figura 15.4. Date termogravimetrice ale TiB₂ monolitic (presat la cald la 1800° C timp de 1 oră) şi TiB₂–
(10% în greutate) TiSi₂ compozit (presat la cald la 1650° C timp de 1 oră): (a) schimbarea greutății pe unitatea de suprafață (ΔW/s) versus temperatură și (b) schimbarea greutății pe unitate de suprafață (ΔW/s) în funcție de timp (c) Analiza XRD a suprafeței oxidate a probei compozite TiB₂– (10% în greutate) TiSi₂ arată prezența fazei cristaline de TiO₂ (rutilă). Imaginea SEM preluată din secțiunea transversală a compozitului TiB₂– (10% în greutate) TiSi₂ după oxidare la 1200° C timp de 12 ore (d) și o imagine mărită a stratului de oxid prezintă cristalele TiO₂ (e) foarte bine texturate. Modelul EDS (e, inserat) înregistrat de la scara oxidului prezintă dovezi ale prezenței Ti și O (reprodus din Ref. [29]).

Prin urmare, constanta ratei parabolice $k_p \sim 4.9 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$ pentru TiB₂ monolitic și $k_p \sim 2.9 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{s}$ pentru TiB₂– (10% în greutate) TiSi₂ compozit) poate fi determinată din panta liniei de regresie liniară ajustată a graficului ($\Delta W/\text{s}$) ² versus timp. La 1200° C, este interesant de observat că cinetica de oxidare a TiB₂– (10%) TiSi₂ este relativ mai mică decât cea a TiB₂ monolitic. Creșterea în greutate a compozitului TiB₂– (10% în greutate) TiSi₂ este relativ mai mică decât TiB₂ monolitic. În general, creșterea în greutate arată o tendință de creștere odată cu temperatura. Oxidarea lentă peste 750° C se datorează în principal formării de B₂O₃ topit, care inhibă difuzia oxigenului. Cu toate acestea, o creștere accentuată a oxidării peste 1000° C este atribuită unei creșteri rapide a ratei de evaporare a B_2O_3 . S-a raportat pe scară largă că oxidarea Ti B_2 este guvernată în principal de un mecanism de difuzie până la 900° C [24, 52, 53]. Din punct de vedere mecanic, oxidarea Ti B_2 depinde fie de difuzia interioară a ionilor O_2 –, fie de difuzia exterioară a ionilor Mnⁿ⁺.

Tampieri și colab. a raportat că cinetica de oxidare a TiB₂ a fost controlată prin difuzia oxigenului la 1100° C până la aproximativ 500 de minute și printr-o lege liniară la temperatură mai mare ^[22]. Rata parabolică constantă k_p a TiB₂ monolitic în timpul oxidării la 1100° C a fost înregistrată ca ~0.14 × 10⁻² mg²/cm⁴ · s. Cermetele TiB₂ care conțin liant bogat în Fe au prezentat un comportament de oxidare parabolică (k_p ~ 0,02 × 10⁻²mg²/cm⁴ · s) sub 750° C și o cinetică de oxidare liniară peste 750° C [54, 55]. Constanta ratei parabolice k_p ~ 0,51 × 10^{-2} mg²/cm⁴ · s, a fost măsurat pentru TiB₂– (2,5% în greutate) Si₃N₄ compozit după oxidarea izotermă la 1200° C timp de 2 ore [25]. Din observațiile precedente, rata de oxidare constantă măsurată pentru TiB₂– (10% în greutate) TiSi₂ este sa dovedit a fi cu un ordin de mărime mai mare.

15.5.2. Caracteristicile morfologice ale suprafețelor oxidate

Analiza XRD a suprafeței TiB₂– (10%) TiSi₂ oxidată relevă prezența doar a fazei cristaline de rutil (TiO₂), așa cum se arată în Figura 15.4c. Figura 15.4d prezintă o imagine electronică secundară la scară de oxid gros. Scara de oxid se caracterizează prin cristale de rutil alungite, asemănătoare cu bastonul, cu textură (Fig. 15.4e). Cartografierea cu raze X a suprafeței oxidate a suprafeței TiB₂– (10% în greutate) a suprafeței TiSi2 relevă distribuția Ti, B, O și respectiv Si (vezi Fig. 15.4). Din analiza microstructurală, este, prin urmare, evident că stratul de oxid este format din SiO₂ și TiO₂, care trebuie să fi rezultat din oxidarea TiB₂, TiSi₂ și Ti₅Si₃. Următoarele reacții sunt cel mai probabil să apară termodinamic, deoarece schimbarea energiei standard Gibbs la temperatura de oxidare este măsurată ca fiind negativă, utilizând software-ul bazei de date termochimice chimice HSC ^[41]:

$$TiB_2 + (5/2)O_2 \rightarrow TiO_2(s) + B_2O_{3(s)}(\Delta G^0 = -288.12 \ kcal/mol \ at \ 1200^oC)$$
 15.10

$$5TiSi_2 + 7O_2 \rightarrow TiO_2 + 7SiO_2(\Delta G^0 = -1029.43 \ kcal/mol \ at \ 1200^{\circ}C)$$
 15.11

$$Ti_5Si_3 + 8O_2 \rightarrow 5TiO_2 + 3SiO_2(\Delta G^0 = -1135.96 \ kcal/mol \ at \ 1200^{\circ}C)$$
 15.12

La temperatura de oxidare de 1200° C, ecuațiile 15.10-15.12 sunt dovedite a fi fezabile termodinamic și, prin urmare, aceste reacții explică formarea oxizilor pe suprafețele ceramice.

15.6. CONCLUZII PARȚIALE

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate în acest capitol, se poate afirma că este esențial să se optimizeze adăugarea de sinter într-o fereastră îngustă (0-10% în greutate); de fapt, rezultatele demonstrează, de asemenea, că poate avea loc o reducere considerabilă a rezistenței la 1000° C dacă adăugarea silicidei este crescută de la 2,5 la 5,0 sau 10,0% în greutate. Rezistența mare la flexiune de 550 MPa la 1000° C poate fi atinsă atât pentru TiB₂ monolitic, cât și pentru TiB₂– (2,5% în greutate) MoSi₂. Dintre toate compozițiile, TiB₂– (2,5% în greutate) TiSi2 a fost măsurat pentru a avea proprietăți de duritate mai bune (27 GPa la RT și 9 GPa la 900° C) și TiB₂– (5% în greutate) TiSi₂ a prezentat proprietăți de rezistență mai bune (~ 479 MPa) datorită densitate mare a sinterului și mod intergranular de fractură la 500 ° C.

Rezultatele experimentale relevă în mod clar avantajele adăugării MoSi₂ în ceea ce privește rezistența la oxidare. Constanta ratei parabolice a TiB₂ scade odată cu creșterea adaosului de MoSi₂ și acest lucru indică importanța adaosului de MoSi₂ în conferirea unei rezistențe sporite la oxidare a TiB₂. Morfologia scării oxidului se caracterizează prin cristale de rutil alungite, asemănătoare cu tija. La temperaturi mai ridicate, creșterea scării de oxid de TiO₂ rezultă din difuzia atât a cationilor, cât și a anionilor. În ceea ce privește cinetica de oxidare a TiB₂– (10% în greutate) TiSi₂, observarea unei legi a ratei parabolice în timpul oxidării timp de 12 ore la 1200° C este un rezultat promițător. De asemenea, adăugarea de sinter-aditiv TiSi₂ îmbunătățește atât sinterizarea, cât și rezistența la oxidare a TiB₂. Din perspectiva aplicațiilor ultra-înalte, materialele pe bază de TiB₂ se găsesc, totuși, inferioare ZrB₂ și HfB₂, având în vedere rezistența inferioară la oxidare.

BIBLIOGRAFIE

[1] B. Basu, G. B. Raju and A. K. Suri, *Processing and properties of TiB2-based materials: A review*, Int. Mater. Rev. 51(6) (2006), 352–374.

[2] H. L. Wang and M. H. Hon, *Temperature dependence of ceramics hardness*, Ceram. Int. 25 (1999), 267–271.

[3] R. D. Koester and D. P. Moak, *Hot hardness of selected borides, oxides and carbides to 1900°C*, J. Am. Ceram. Soc. 50(6) (1967), 290–296.

[4] W. A. Sanders and H. B. Probst, *Hardness of five borides at 1625°C*, J. Am. Ceram. Soc. 49(4) (1966), 231–232.

[5] K. Nakano, H. Matsubara and T. Imura, *High temperature hardness of titanium diboride single crystal*. Jpn. J. Appl. Phys. 13(6) (1974), 1005–1006.

[6] S. Maloy, A. H. Heuer, J. Lewandowski and J. Petrovic, *Carbon additions to molybdenum disilicide: Improved high-temperature mechanical properties*, J. Am. Ceram. Soc. 74(10) (1991), 2704–2706.

[7] X. Zhong and H. Zao, *High temperature properties of refractory composites*, Am. Ceram. Soc. Bull. 60 (1999), 98–101.

[8] L. A. Pierce, D. M. Mieskowski and W. Sanders, *Effect of grain-boundary crystallization* on the high-temperature strength of silicon nitride, J. Mater. Sci. 21 (1986), 1345–1348.

[9] M. Keppeler, H. G. Reichert, J. M. Broadley, G. Thurn, I. Wiedmann and F. Aldinger, *High temperature mechanical behavior of liquid-phase-sintered silicon carbide*, J. Eur. Ceram. Soc. 18, (1998), 521–526.

[10] D. Chen, M. E. Sixta, X. F. Zhang, L. C. De Jonghe and R. O. Ritchie, *Role of the grain*boundary phase on the elevated temperature strength, toughness, fatigue, and creep resistance of silicon carbide sintered with Al, B, and C, Acta Mater. 48 (2000), 4599–4608.

[11] G. Rixecker, I. Wiedmann, A. Rosinus and F. Aldinger, *High-temperature effects in the fracture mechanical behavior of silicon carbide liquid-phase sintered with AlN-Y2O3*, Addit. J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), 1013–1019.

[12] J. J. Melendez-Martinez, A. Dominguez-Rodriguez, F. Monteverde, C. Melandri and G. De Portu, *Characterization and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 2543–2549.
[13] S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura and M. Mitomo, *Improvement of hightemperature strength of hot-press sintering silicon nitride with Lu2O3 addition*, Scr. Mater. 45 (2001), 74–86.

[14] D. S. Park, B. D. Hahn, B. C. Bae and C. Park, *Improved high-temperature strength of silicon nitride toughened with aligned whisker seeds*, J. Am. Ceram. Soc. 88(2) (2005), 383–389.

[15] Q. Zhu and K. Shobu, *High-temperature mechanical properties of SiC-Mo5(Si,Al)3C composites*, J. Am. Ceram. Soc. 84(2) (2001), 413–419.

[16] Y. W. Kim, M. Mitomo and T. Nishimura, *High-temperature strength of liquid-phase-sintered SiC with AlN and RE2O3 (REâ*•>= \hat{a} •>*Y*, *Yb*), J. Am. Ceram. Soc. 85(4) (2002), 1007–1009.

[17] H. Shimizu, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi, *Fabrication and mechanical properties of monolithic MoSi2 by spark plasma sintering*, Mater. Res. Bull. 37 (2002), 1557–1563.

[18] G. M. Song, Y. J. Wang and Y. Zhou, *Thermomechanical properties of TiC particlereinforced tungsten composites for high temperature applications*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 21 (2003), 1–12.

[19] G. W. Wen and X. X. Huang, *Increased high temperature strength and oxidation resistance of Al4SiC4 ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006), 1281–1286.

[20] A. Kulpa and T. Troczynski, *Oxidation of TiB2 powders below 900°C*, J. Am. Ceram. Soc. 79(2) (1996), 518–520.

[21] S. Torizuka and T. Kishi, *Effect of SiC and ZrO2 on sinterability and mechanical properties of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium diboride*, Mater. Trans. JIM 37(4) (1996), 782–787.

[22] A. K. Khanra, L. C. Pathak, S. K. Mishra and M. M. Godkhindi, *Effect of NaCl on the synthesis of TiB2 powder by a self-propagating high-temperature synthesis*, Mater. Lett. 58 (2004), 733–738.

[23] Y. H. Koh, H. W. Kim and H. E. Kim, *Improvement in oxidation resistance of TiB2 by formation of protective SiO2 layer on surface*, J. Mater. Res. 16(1) (2001), 132–137.

[24] A. Tampieri and A. Bellosi, *Oxidation of monolithic TiB2 and of Al2O3-TiB2 composite*,J. Mater. Sci. 28 (1993), 649–653.

[25] Y. H. Koh, S. Y. Lee and H. E. Kim, *Oxidation behavior of titanium boride at elevated temperatures*, J. Am. Ceram. Soc. 84(1) (2001), 239–241.

[26] T. Graziani, E. Landi and A. Bellosi, *Oxidation of TiB2–20 vol.% B4C composite*, J. Mater.Sci. Lett. 12 (1993), 691–694.

[27] V. A. Lavrenko, S. S. Chuprov, A. P. Umanskii, T. G. Protsenko and E. S. Lugovskaya. *Hightemperature oxidation of composite materials based on titanium diboride*, Powder Metall. Met. Ceram. (Engl. transl.), 26(9) (1987), 761–762.

[28] G. Brahma Raju, K. Biswas, A. Mukhopadhyay and B. Basu, *Densification and high temperature mechanical properties of hot pressed TiB2-(0–10â•)wt. %) MoSi2 composites*, Scr. Mater. 61 (2009), 674–677.

[29] G. Brahma Raju, K. Biswas and B. Basu, *Microstructural characterization and isothermal oxidation behavior of hot-pressed TiB2-10â•>wt% TiSi2 composite*, Scr. Mater. 61 (2009), 674–677.

[30] G. Brahma Raju, B. Basu and A. K. Suri, *Oxidation kinetics and mechanisms of hot pressed TiB2-MoSi2 composites*, J. Am. Ceram. Soc. 91(10) (2008), 3320–3327.

[31] G. Brahma Raju, B. Basu, N. H. Tak and S. J. Cho, *Temperature dependent hardness and strength properties of TiB2 with TiSi2 sinter-aid*, J. Eur. Ceram. Soc. 29(10) (2009), 2119–2128.

[32] H. R. Baumgartner and R. A. Steiger, *Sintering and properties of TiB2 made from powder synthesized in a plasma-arc heater*, J. Am. Ceram. Soc. 67(3) (1984), 207–212.

[33] R. Mitra, Mechanical behavior and oxidation resistance of structural silicides, Int. Mater. Rev. 51(1) (2006), 13–64.

[34] H. Inui, M. Moriwaki, N. Okamoto and M. Yamaguchi, *Plastic deformation of single crystals of TiSi2 with the C54 structure*, Acta Mater. 51 (2003), 1409–1420.

[35] J. Li, D. Jiang and S. Tan, *Microstructure and mechanical properties of in situ produced SiC/TiSi2 nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), 227–233.

[36] J. Li, D. Jiang and S. Tan, *Microstructure and mechanical properties of in situ produced Ti5Si3/TiC nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 551–558.

[37] R. Rosenkranz and G. Frommeyer, *Microstructures and properties of high melting point intermetallic Ti5Si3 and TiSi2 compounds*, Mater. Sci. Eng. A 152 (1992), 288–294.

[38] H. L. Wang and M. H. Hon, *Temperature dependence of ceramics hardness*, Ceram. Int. 25 (1999), 267–271.

[39] T. Jungling, L. S. Sigl, R. Oberacker, F. Thummler and K. A. Schwetz, *New hardmetals based on TiB2*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 12 (1993), 71–88.

[40] G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit and C. Berger, *Data collection of properties of hard materials*, in Handbook of Ceramic Hard Materials, Vol. 2, R. Riedel (Ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000, 965–990.

[41] A. Roine, *Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database*, Outokumpu HSC Chemistry for Windows (version 5.1). 2002.

[42] L. Kaufman and E. V. Clougherty, *Investigation of boride compounds for very high temperature applications*, ManLabs Report RTD-EDR-63-4096, Part I USA, December, 1963.

[43] I. G. Talmy, J. A. Zaykoski and M. M. Opeka, *High-temperature chemistry and oxidation* of *ZrB2 ceramics containing SiC*, *Si3N4*, *Ta5Si3*, and *TaSi2*, J. Am. Ceram. Soc. 91(7) (2008), 2250–2257.

[44] J. B. Berkowitz-Mattuck, *High-temperature oxidation III. Zirconium and hafnium diborides*, J. Electrochem. Soc. 113(9) (1966), 908–914.

[45] W. G. Fahrenholtz, *Thermodynamic analysis of ZrB2-SiC oxidation: Formation of a SiCdepleted region*, J. Am. Ceram. Soc. 90(1) (2007), 143–148.

[46] F. Peng and R. F. Speyer, *Oxidation resistance of fully dense ZrB2 with SiC, TaB2, and TaSi2 additives*, J. Am. Ceram. Soc. 91(5) (2008), 1489–1494.

[47] F. Monteverde, A. Bellosi and S. Guicciardi, *Processing and properties of zirconium diboridebased composites*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 279–288.

[48] F. Monteverde and L. Scatteia, *Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application*, J. Am. Ceram. Soc. 90(4) (2007), 1130–1138.

[49] F. Monteverde and A. Bellosi, *The resistance to oxidation of an HfB2-SiC composite*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005), 1025–1031.

[50] M. M. Opeka, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski, Oxidation-based materials selection for 2000°C hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience, J. Mater. Sci. 39 (2004), 5887–5904.

[51] D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi and G. Pezzotti, *Properties of a pressureless-sintered ZrB2- MoSi2 ceramic composite*, J. Am. Ceram. Soc. 89(7) (2006), 2320–2322.

[52] V. B. Voitovich, V. A. Lavrenko and V. M. Adejev, *High-temperature oxidation of titanium diboride of different purity*, Oxidation Metals 42(1/2) (1994), 145–161.

[53] R. J. Irving and I. G. Worsley, *The oxidation of titanium diboride and zirconium diboride at high temperatures*, J. Less-Common Metals 16 (1968), 103–112.

[54] M. G. Barandika, J. J. Echeberria and F. Castro, *Oxidation resistance of two TiB2-based cermets*, Mater. Res. Bull. 34 (1999), 1001–1011.

[55] M. G. Barandika, J. J. Echeberria, J. M. Sanchez and F. Castro, *Oxidation resistance and microstructure of the oxide layers for TiB2-based cermets*, J. Mater. Chem. 8(8) (1998), 1851–1857.

[56] R. D. Koester and D. P. Moak, *Hot hardne*, J. Am. Ceram. Soc. 50(6) (1967), 290–296.

SECȚIUNEA ȘASE COMPOZITE NANOCERAMICE

CAPITOLUL 16. PREZENTARE GENERALĂ: RELEVANȚĂ, CARACTERISTICI ȘI APLICAȚII ALE CERAMICILOR NANOSTRUCTURATE

În ultimele câteva decenii, materialele nanoceramice în vrac, caracterizate prin mărimi de grăunți mai mici de 100 nm și cu unele proprietăți mecanice, fizice și tribologice atrăgătoare, au atras o atenție mai largă în comunitatea ceramică. Unul dintre principalele focusuri în cercetarea ceramicii nanostructurate în vrac cuprinde în special provocările legate de procesare. Acest capitol aruncă o lumină asupra unora dintre problemele restante implicate în prelucrarea nanoceramicilor și a nanocompozitelor ceramice și analizează critic modificările proprietăților rezultate din rafinamentul microstructural. După menționarea câmpurilor potențiale de aplicare pentru nanomaterialele ceramice, acest capitol se încheie cu unele dintre problemele nerezolvate legate de nanoceramica în vrac, împreună cu menționarea domeniului de aplicare pentru cercetări viitoare.

16.1. INTRODUCERE

În mod convențional, materialele nanostructurate sunt definite în general ca materiale compuse din unități structurale cu o scală de dimensiuni mai mică de 100 nm în orice dimensiune ^[1]. Scara caracteristică a lungimii se referă la diametrul particulelor, mărimea granulelor, grosimea stratului sau chiar lățimea unei conductoare. linie pe un cip electronic. Pe baza dimensiunilor, materialele nanostructurate pot fi clasificate în diferite categorii, inclusiv zerodimensionale (pulberi nanosized), unidimensionale (multistrat nanocristalin), bidimensionale (tije filamentare cu grosime nanoscalată) și tridimensionale (materiale în vrac cu cel puțin una) 2 fază nanocristalină)^[2]. O mare varietate de aplicații sunt proiectate pentru nanoceramice în vrac și compozite nanoceramice, cum ar fi piese ceramice durabile pentru motoare auto, scule de tăiere, componente pentru motoare termice, piese rezistente la uzură, aplicații industriale legate de industria aerospațială, filtre ultrafine, flexibile sârmă supraconductoare și componente ale conectorului din fibră optică. În ciuda unei game atât de apreciabile de aplicații proiectate de nanoceramice în vrac și nanocompozite ceramice, acestea nu au pătruns încă pe piața comercială în mare măsură. Provocarea majoră constă în

restricționarea creșterii grăunților în timpul prelucrării, lucru dificil de realizat folosind tehnici convenționale de sinterizare. În acest context, adoptarea unor tehnici avansate de procesare a făcut obiectul unor cercetări aprofundate în ultimele decenii. Tehnicile avansate de sinterizare - în special sinterizarea cu plasmă scânteie (SPS), forjarea sinterizării și presarea izostatică la cald (sinterizarea-HIPing) - sunt unele dintre procesele de succes la scară de laborator pentru sintetizarea nanomaterialelor în vrac. Dintre acestea, SPS este în prezent una dintre cele mai testate căi de procesare pentru dezvoltarea ceramicii nanostructurate în vrac sau a compozitelor cu matrice ceramică (CMC).

Pentru a furniza câteva exemple de ceramică și compozite nanostructurate, în tabelul 16.1 este prezentat un rezumat al datelor privind dimensiunea granulelor sinterizate față de datele inițiale privind dimensiunea particulelor de pulbere. Ar trebui să fie evident din Tabelul 16.1 că, cu excepția unuia sau a două sisteme ceramice, este posibil să se păstreze mărimea granulelor sub 100 nm.

Material ceramic	Dimensiunea inițială a particulelor pulberilor (nm)	Dimensiunea finală a grăunților în matricea ceramică (nm)
ZrO ₂ (3 mol% yttria)	27	70-80
ZrO ₂ (3 mol% yttria)	60	100
TiN	70	90-100
ZnO	20	100
TiO ₂	20	200
WC	7	25
γ -Al ₂ O ₃ -(20vol%)SiC _w	32	118
WC-(12 wt%)Co (process: PPS)	60	50
ZrO ₂ (10 mol%)Al ₂ O ₃	10	100
3Y-TZP-(40 vol%)Hap	10	50
Si3N4-(30 vol%)TiN	5-20	50
Mullite-(10 vol%)SiC	100	240

Tabelul 16.1. Retenția dimensiunilor de grăunți nanocristaline prin sinterizarea cu scânteie în plasmă a monolitului nanocristalin și a pulberilor compozite (preluată din referința ^[1])

La nivel microscopic, dimensiunile granulelor ultrafine și creșterea corespunzătoare a ariei interfaciale duc la prezența unei fracțiuni semnificative de atomi la sau în apropierea regiunii limită a granulelor în nanomateriale în vrac. S-a raportat că aproximativ 14-27% din toți atomii locuiesc într-o regiune aflată la 0,5-1 nm de limita de grăunți pentru o mărimea

granulelor de ~10nm^[3]. În plus față de avantajele obținute datorită rezistenței superioare, o altă proprietate unică a nanomaterialelor în vrac este aceea că acestea pot fi deformate superplastic la temperaturi relativ mai scăzute, în principal prin alunecarea graniței granulelor. Această proprietate poate fi exploatată pentru ușurarea procesării materialelor fragile, cum ar fi ceramică și intermetalice.

Printre alte ceramice, policristalele de zirconia tetragonală stabilizate cu yttria (YTZP) prezintă o superplasticitate considerabilă la dimensiunile granulelor ultrafine și nanocristaline ^[4]. În plus, nanocompozitele bazate pe ZrO_2 / Al_2O_3 se raportează că se comportă superplastic la rate de deformare relativ mai mari (0,4s⁻¹) ^[5]. După cum a fost inițiat de Niihara, ^[6] îmbunătățirea semnificativă a rezistenței, durității și rezistenței la rupere poate fi realizată în ceramică prin designul nanocompozit. Nanocompozitele ceramice pot fi, de asemenea, clasificate, în funcție de matricea sau armătura sau ambele sunt nanocristaline și de distribuția armăturii nanocristaline (Fig. 16.1).



Figura 16.1. Reprezentarea schematică a caracteristicilor microstructurale ale diferitelor nanocompozite, precum și nano / nanocompozite și nano / microcompozite ^[1] GB, limita granulelor.

În consecință, pot fi prezise îmbunătățiri specifice ale proprietăților mecanice, așa cum se menționează în Figura 16.1. În afară de îmbunătățirea proprietăților mecanice la temperatura camerei, cum ar fi duritatea și rezistența, unele compozite nanoceramice pot prezenta proprietăți mecanice mai bune la temperatură ridicată, cum ar fi duritatea fierbinte, reținerea rezistenței la temperaturi ridicate, rezistența la fluaj și rezistența la rupere la oboseală.

16.2. PROBLEME ASOCIATE SINTEZEI PULBERILOR CU DIMENSIONI NANOMETRICE

În linii mari, abordările de prelucrare pe bază de pulberi sunt utilizate în cea mai mare parte pentru prelucrarea nanoceramicilor masive.

Cei trei pași de bază implicați în astfel de etape de procesare includ:

(1) obținerea pulberilor cu dimensiuni nanometrice neaglomerate și cu o distribuție uniformă a dimensiunii,

(2) compactarea la rece pentru a obține probe inițiale fără fisuri și

(3) sinterizarea la densitate aproape teoretică fără creșterea particulelor ceramice de material.

În revizuirea bazei de literatură existente, se constată că eforturile de cercetare abundente au produs pulberi ceramice nanocristaline în cantități de gram ^[8].

16.2.1. Metode de sinteză a pulberilor ceramice nanoscalate

Sinteza pulberilor nanocristaline este un prim pas în procesarea nanomaterialelor ceramice în vrac. Diverse căi de sinteză, adoptate pentru sintetizarea pulberilor ceramice nanofazate, sunt clasificate ca metode chimice și metode fizice. Principalele avantaje ale metodelor de sinteză chimică includ capacitatea de a produce o mare varietate de compoziții și amestecarea omogenă (la nivel atomic) a particulelor constitutive ^[9]. Depunerea chimică a vaporilor (CVD), în care un precursor este transformat în gaz, este unul dintre tehnici convenționale de sintetizare a nanopulberilor ceramice. În afară de pulberile nanoceramice sintetizate în mod obișnuit, CVD este utilizat și pentru sinteza unui material important din punct de vedere tehnologic - nanotuburile de carbon ^[10]. Un proces similar, tehnica de condensare a gazelor inerte dezvoltată pentru metale de către Gleiter, ^[11] a fost modificată pentru a produce oxizi la scară nanometrică. reacții. De exemplu, pulberile nanozizate TiO₂ au fost sintetizate TiCN sunt sintetizate prin condensarea rapidă a precursorilor din faza gazoasă folosind plasma

de înaltă frecventă ^[13]. Ar trebui mentionat aici că vaporii tehnicile de condensare au avantaje distincte în ceea ce privește controlul bun asupra dimensiunilor particulelor, producerea unei distribuții de dimensiuni înguste, lipsit de aglomerare și niveluri mai scăzute de contaminare. Piroliza chimică, care implică descompunerea precursorilor chimici pentru a obtine un nou compus în condiții termice adecvate, a fost utilizată pentru a sintetiza pulberi nanoceramice. Acest proces permite, de asemenea, un control bun asupra producției de pulberi de înaltă puritate. Cu toate acestea, provocarea majoră rămâne aglomerarea particulelor și lărgirea distribuției dimensiunii particulelor datorită temperaturilor ridicate de sinteză ^[14]. Pentru a depăși aceste dificultăți, se utilizează dispersanți și atomizarea soluțiilor precursoare. Mai mult, lasere, plasmă și microunde sunt utilizate pentru a genera un profil de temperatură favorabil în timpul sintezei pulberii. Tehnica pirolizei polimerice permite dezvoltarea nanopulberilor amoroase de Si – C – N, care sunt utilizate ulterior pentru a produce nanocompozite Si $_{3}N_{4}$ – SiC^[15]. În procesele de precipitare chimică, o solutie care contine hidroxid sau acid oxalic este adăugată la soluția care contine cationi din dorinta dorită. oxid; aceasta este urmată de arderea precipitatelor (oxalați sau hidroxizi). Folosind o cale de coprecipitare, zitconia tetragonală nanocristalină (< 30 nm) (t-ZrO₂) a fost produsă prin tratamentul hidrotermal al zirconiului amorf ^[16]. De fapt, pulberile nanozizate ZrO₂, sintetizate prin tehnici de coprecipitare, sunt utilizate în mod regulat în dezvoltarea nanoceramicii în vrac^[17] și nanocompozite^[18]. Reacția chimică dintre precursorii în stare gazoasă este utilizată și pentru sinteza nanopulberilor. De exemplu, pulberile de SiC nanozizate (dimensiunea particulelor ~ 15 nm) sunt sintetizate prin inducerea reactiei dintre SiH₄ gazos și C₂H₄ folosind un laser CO₂ ^[19]. Dintre diversele căi de sinteză, procesarea sol-gel implică gelificarea precursorilor organici sau anorganici pentru a forma un trei interconectat. -retea dimensională după hidroliză si policondensare în solventi organici, care este urmată de deshidratare și calcinare a gelului pentru a forma nanopulberi. Controlul simultan asupra dimensiunii particulelor, morfologiei și chimiei suprafețelor este cel mai important avantaj al utilizării proceselor sol-gel pentru formarea nanoclusterului ^[20]. Cu toate acestea, costurile ridicate ale precursorilor de alcool limitează utilizarea mai largă a processelor sol-gel.

Dintre metodele fizice de preparare a nanopulberii, uzura mecanică sau frezarea cu bile cu energie ridicată (HEBM) a câștigat o acceptare majoră, datorită coliziunilor de înaltă energie dintre bilele dure și pulberile precursoare în timpul mișcării vibraționale a fiolei de frezare. Chiar dacă nanopulberile sintetizate prin HEBM suferă de contaminare și distribuții mari ale dimensiunii particulelor, randamentul ridicat al metodei a dus la acceptabilitatea sa largă. Până în prezent, o mare varietate de nanocompozite ceramice au fost produse folosind nanopulberi produse prin HEBM ^[21–24].

HEBM are o limitare importantă: există o limită inferioară, sub care dimensiunea particulelor sau dimensiunea cristalitului nu poate fi redusă în continuare. Această limită inferioară corespunde punctului în care probabilitatea de a găsi orice defect intern sau crestături de suprafață în pulberile măcinate devine neglijabilă. Lucrările experimentale, precum și analiza teoretică, au condus la prezicerea că HEBM nu poate reduce dimensiunile particulelor sub 25-50 nm ^[25, 26].

16.2.2. Provocări prezentate de proprietățile tipice ale pulberilor de dimensiuni nano

Pulberile ceramice ultrafine au un raport suprafată-volum foarte ridicat. Suprafata mare oferă o forță puternică de conducere pentru ca particulele de pulbere să formeze aglomerate sau bulgări. Datorită unor astfel de probleme, este necesar un control adecvat împotriva aglomerării în timpul etapelor de sinteză a particulelor, uscare și sinterizare. Utilizarea agenților tensioactivi și a repulsiei electrostatice, care induc sarcini de suprafață, sunt aplicate în general pentru a preveni aglomerarea particulelor în timpul etapei de sinteză. S-a raportat că introducerea unor încărcături mari de suprafață asupra particulelor de zirconiu la pH scăzut scade înclinația spre aglomerare ^[27]. Un aspect important care trebuie reținut este că moleculele organice trebuie să fie mult mai scurte decât cele utilizate conventional^[28]. Metoda pulberile precursoare de uscare în timpul sintezei sunt, de asemenea, importante în ceea ce privește controlul aglomerării. Uscarea prin congelare ^[29], precum si înlocuirea apei cu solvenți organici înainte de uscare ^[30] este, în general, utilizată pentru a evita formarea de aglomerate. Centrifugarea, ultrasonicarea și măcinarea cu bile sunt utilizate în general ca tehnici de dezaglomerare post-sinteză. O altă caracteristică esențială este distribuția mărimii înguste. O distribuție mai largă a dimensiunii particulelor are ca rezultat creșterea anormală a granulelor în timpul sinterizării, ceea ce este extrem de dăunător consolidării cu succes în nanoceramice în vrac. În plus față de efectele legate de dimensiune, pulberile nanocristaline suferă de contaminare cu adsorbați atmosferici. Acest lucru provoacă dificultăți în timpul compactării și densificării. De exemplu, testele de oxidare la temperatura camerei pe pulberile de SiC de 20 nm relevă o rată semnificativ ridicată de captare a oxigenului ^[7]. Prin urmare, se recomandă ca prelucrarea completă, precum și manipularea intermediară să fie efectuate în condiții de gaz inert. În mod similar, se poate observa că aplicarea unor tehnici chimice speciale, cum ar fi spălarea pulberii de SiC bogate în

oxigen (50 nm) cu acid fluorhidric concentrat, poate reduce conținutul de oxigen de la 10% în greutate la mai puțin de 1% în greutate ^[31].

16.3. PROVOCĂRI APĂRUTE ÎN TIMPUL PRELUCRĂRII

16.3.1. Probleme tehnologice apărute la obținerea pulberilor fine

Din aspectul consolidării, este dificil să se obțină un compact verde de pulberi precurse ultrafine la presiunile aplicate (~200 MPa), utilizate în mod obișnuit pentru pulberile convenționale. Numărul total de contacte interparticulare devine din ce în ce mai mare pe măsură ce dimensiunile particulelor devin progresiv mai fine. Numărul sporit de contacte are ca rezultat o creștere a rezistenței la frecare la presiunea aplicată în timpul compactării ^[32]. Prin urmare, este necesară o presiune mai mare pentru compactarea pulberilor ceramice nanocristaline. În cazul nanopulberilor 3Y-TZP, o presiune de compactare de aproximativ 480 MPa în presarea uniaxială a dus la densitatea verde de aproximativ 45% ^[33]. De asemenea, aplicarea presiunii în domeniul gigapascal (~ 1 GPa) poate duce la 51 și 62% verde densificarea pentru particulele de ZrO₂ (~10 nm) ^[34] și respectiv a particulelor TiO₂ (~15 nm) ^[35]. S-a raportat că a fost necesară o presiune izostatică "super-mare" a 3 GPa pentru a obține densificarea verde de 60% a nanopulberilor 3Y-TZP (~10 nm) ^[36]. Prelucrarea materialelor nanocristaline necesită minimizarea creșterii granulelor în etapa finală de densificare. Se recunoaște că rata de creștere a grăunților pentru un material policristalin este dată de:

$$\frac{dg}{dt} = 2M_b \gamma(3/g) \tag{16.1}$$

unde g este mărimea grăuntelui, M_b este mobilitatea la limita grăuntelui și γ este energia interfazică. Se poate concepe cu ușurință, din ecuația 16.1, că cu cât mărimea grăuntelui este mai mică, cu atât creșterea grăuntelui este mai rapidă. Prin urmare, datorită creșterii mai rapide a grăunților în timpul sinterizării pulberilor nanocristaline, reținerea grăunților nanocristaline în microstructuri sinterizate devine extrem de dificilă. Din acest motiv, sunt necesare temperaturi mai mici de sinterizare și timpi de sinterizare mai scurți pentru producerea de materiale ceramice nanocristaline în vrac. Problema creșterii grăunților poate fi rezolvată și de unele tehnici inovatoare. De exemplu, formarea stratului de Si₃N₄ pe particulele nano-SiC prin tratamentul termic în azot poate împiedica creșterea granulelor de SiC nanozizat ^[37]. Deoarece pulberile cu particule mai mici (nanocristaline) pot fi densificate la o viteză mai mare decât pulberile microcristaline, devine evidentă densificarea neomogenă. atunci când sinterizează la viteze de încălzire mai rapide ^[38]. Acest lucru poate fi mai semnificativ în nanoceramică, în special pentru materialele nanoceramice cu conductivitate termică foarte scăzută (ZrO₂, Al₂O₃). Compactul în vrac are un gradient termic datorită vitezei de încălzire mai mari, suprafața exterioară fiind densificată la o viteză mai mare decât regiunea de control. Astfel, la suprafața exterioară se formează o coajă tare, care restricționează miezul probei de a se micșora la maxim. Prin urmare, fisurile și porii sunt produse din cauza incompatibilității tulpinilor. De asemenea, modificările mărimii grăuntelui au loc simultan cu gradientul de densitate.

16.3.2. Provocări cu care se confruntă pulberile aglomerate

În plus față de problemele care decurg din pulberile mai fine, o altă problemă majoră apare din tendința sporită a pulberilor de a forma aglomerate. O reprezentare schematică, împreună cu micrografiile tipice de microscopie electronică de transmisie (TEM), a pulberilor aglomerate nanocristaline este ilustrată în Figura 16.2. În cazul pulberilor aglomerate, dimensiunile aglomeratului și nu dimensiunile cristalitului influențează în mare măsură comportamentul de densificare. Cu cât dimensiunile aglomeratului sunt mai mari, cu atât dimensiunile porilor interaglomerate vor fi mai grosiere. Dimensiunile mai mari ale porilor cresc distanța de difuzie, rezultând scăderea ratei de densificare (deoarece $d\rho/dt \propto 1/r$; unde r este dimensiunea porilor). Pentru a compensa acest lucru, devine necesară o temperatură mai mare de sinterizare. Cu toate acestea, temperatura de sinterizare mai ridicată duce la creșterea sporită a granulelor, ceea ce pune dificultăți în menținerea dimensiunilor granulelor nanocristaline în materialul vrac as-sinterizat.





Figura 16.2. (a) O ilustrare schematică a aglomerării particulelor, o problemă inerentă legată de nanopulberi,
(b) imaginea TEM a nanopulberilor SiC^[7], și (c) imaginea TEM a nanopulberilor ZrO₂ (3Y)^[35] care prezintă rețeaua de pulbere asemănătoare aglomerare.

Un alt motiv pentru creșterea sporită a grăunților provine din distribuția mărimii porilor bimodali, caracteristică pulberilor aglomerate.

Cu toate acestea, dimensiunile porilor intercristalit-intraaglomerate sunt mult mai mici decât dimensiunile porilor interaglomerate. În timpul sinterizării, porii intercristalitici / intraaglomerați mai mici sunt îndepărtați cu o rată mult mai rapidă decât porii interaglomerați mai mari, datorită forță motrice pentru anihilare. Aici, trebuie remarcat faptul că o anihilare timpurie a porilor intercristalit / intra-aglomerat va reduce constrângerea pentru creșterea grăunților. Prin urmare, în etapa finală de sinterizare, grăunții pot crește în absența tragerii porilor, până când se întâlnesc cu porii interaglomerați mai distanțați. Acest lucru are ca rezultat grosimea grăunților în ceramica densă. Se poate menționa aici că aglomerarea nu este totuși o problemă atât de mare în consolidarea metalelor nanocristaline în vrac, datorită capacității unice a pulberilor metalice de a stoarce porii interaglomerați mai mari prin deformare plastică.

16.4. PRELUCRAREA CERAMICII NANOCRISTALINE BULK

16.4.1. Procese utilizate pentru dezvoltarea ceramicii nanocristaline în vrac

După cum sa menționat în secțiunea anterioară, consolidarea nanopulberilor pentru a obține nanocompozite în vrac necesită un control precis al concurenței de grosire-densificare în timpul procesului de sinterizare, adică, îmbunătățirea grosirii în timp ce suprimarea densificării (vezi și capitolul 5, secțiunea 5.5). O combinație de sinterizare mult mai mică

temperatura cu un timp de sinterizare mai scurt, pe scurt "sinterizarea activată", a fost utilizată în ultimul deceniu pentru a realiza visul dezvoltării cu succes a nanocompozitelor. În principiu, sinterizarea activată implică fie creșterea forței motrice pentru sinterizare, fie permite procesul de sinterizare să devină cinetic mai rapid prin tratament fizic sau chimic. În cazul sinterizării convenționale fără presiune, din cauza absenței oricărei forțe de acționare externe, sunt necesare temperaturi mai ridicate si timp mai mare pentru a obtine densitatea aproape teoretică. Se stie că sinterizarea fără presiune are ca rezultat o creștere semnificativă a granulelor, în special în ultima etapă a sinterizării ^[39]. Cu toate acestea, aplicarea unui proces de sinterizare în doi pași, care implică scăderea temperaturii după atingerea temperaturii maxime de sinterizare, demonstrează fezabilitatea prelucrarea nanoceramicii prin sinterizare fără presiune. Conform explicațiilor furnizate de Chen și Wang^[40], cinetica mobilității la limita grăunților este redusă la temperatura de retinere mai mică, mentinând în același timp suficientă cinetică de difuzie a limitei grăunților pentru a asigura eliminarea porilor reziduali. Aici, se poate observa că sinterizarea fără presiune, atunci când este utilizată împreună cu aplicarea presiunii "supermari" (~3 GPa) în timpul compactării verzi, poate duce și la dezvoltarea nanoceramicii în vrac în unele sisteme ceramice, cum ar fi 3Y-TZP (~80-nm dimensiunea cristalitului)^[36]. Creșterea vitezei de densificare la temperatura și timpul de sinterizare mai mici poate fi totuși realizată prin aplicarea presiunii externe în timpul sinterizării (presare la cald, forjare sinterizare, sinterizare-HIPing și SPS). Densificarea aproape teoretică a fost înregistrată prin presare la cald uniaxială pentru pulberile γ -Al₂O₃, menținând în același timp o mărime a granulelor de ~50nm ^[41]. Uchic și colab. $0.5 T_{\rm m}$) prin forțare sinterizată și, important, grăunți nanocristalini retinuți (50-60 nm). HIPing poate duce, de asemenea, la o densificare mai mare de 98% a nanocompozitelor Si₃N₄ – SiC, dimensiunea granulelor SiC în compactul sinterizat fiind mai mică de 30 nm. Presiunea de 350 MPa^[44]. Succesul sinterizării asistate sub presiune în procesarea ceramicii nanocristaline în vrac, în unele sisteme ceramice, a fost atribuit transformărilor de fază asistate de presiune. Consolidarea puterilor ceramice metastabile la presiuni ridicate și temperaturi mai scăzute poate favoriza nucleația mai rapidă a fazei produsului, suprimând în același timp rata de creștere. Optimizarea atentă a presiunii și temperaturii de consolidare permite reținerea grăunților nanocristaline cu dimensiuni chiar mai mici decât cele ale pulberilor de pornire. Acest proces este cunoscut sub numele de consolidare asistată prin transformare (TAC)^[45]. O altă variantă de sinterizare activă este cunoscută sub numele de tehnica de sinterizare asistată pe teren (FAST), care îmbunătăteste densificarea cu aplicarea simultană a unui câmp electric și a presiunii. FAST este cunoscut sub diferite denumiri, cum ar fi SPS, sinterizarea activată cu plasmă (PAS), sinterizarea impulsului de

curent electric (PECS) ^[22], și compactarea presiunii plasmatice (PPC) ^[46]. În capitolul 6, este prezentată o scurtă descriere a procesului SPS și următoarele două capitole (capitolele 17 și 18) arată cum să optimizăm parametrii procesului SPS pentru a densifica nanoceramica și compozitele nanoceramice. Folosind procesul SPS, s-a demonstrat (în 2010) că se poate obține ceramică oxidică (Al₂O₃, ZrO₂) și neoxidă (TiB₂) cu proprietăți mecanice uniforme, adaptând cu atenție programul de încălzire cu mai multe etape ^[47–49].

16.4.2. Mecanisme care conduc la o cinetică îmbunătățită de sinterizare la aplicarea presiunii

Toate procesele menționate anterior sunt capabile să conducă la densificarea aproape teoretică a compactei cu pulbere ceramică, cu modificări microstructurale minime nedorite. Se știe că presiunea aplicată crește fluxul de vacanță de la pori (surse de vacanță) la limitele granulelor (chiuvete de vacanță). În cazul nanocristalinului ceramică, stresul intrinsec de sinterizare este mai mare datorită dimensiunilor inițiale foarte mici ale particulelor și dimensiunilor extrem de mici ale porilor:

$$\sigma = -2\gamma/r \tag{16.2}$$

unde σ este tensiunea de sinterizare, γ este tensiunea superficială și r este raza porilor. Stresul de sinterizare estimat este în general de ordinul a 500 MPa, comparativ cu cel de of 5 MPa pentru un compact convențional de pulbere de dimensiunea micronilor. Prin urmare, presiunea aplicată extern (30–100 MPa) în timpul unui proces de densificare asistată de presiune nu reușește să îmbunătățească în continuare cinetica de sinterizare a pulberii nanocristaline compacte, într-un grad apreciabil. Cu toate acestea, un motiv plauzibil al creșterii observate a cineticii de densificare la aplicarea presiunii externe constă în prezența porilor interaglomerați mai mari, ceea ce reduce de fapt stresul intrinsec de sinterizare.

Aplicarea sub presiune facilitează spargerea aglomeratelor și, prin urmare, accelerează procesul de densificare. Mecanismul de contracție a porilor în timpul sinterizării asistate de presiune a ceramicii nanocristaline se datorează capacității acestor materiale cu granulație fină de a suferi deformări plastice la T/T_m \approx 0,5. Acest tip de deformare a fost raportat la ceramica nanocristalină ^[3,50-53] Prin urmare, deformarea plastică permite închiderea porilor, ceea ce duce la eliminarea chiar și a porilor foarte mari ^[26]. Prin urmare, aplicarea presiunii externe în timpul sinterizării are ca rezultat o mai rapidă eliminarea porilor, chiar și a porilor interaglomerați mai

mari dăunători, ceea ce are ca rezultat o cinetică sporită de densificare cu o creștere minimă a granulelor.

16.5. PROPRIETĂȚI MECANICE ALE NANOMATERIALELOR CERAMICE MASIVE

16.5.1. Proprietăți mecanice

În această subsecțiune, literatura existentă este revizuită pentru a ilustra cât de diferit este comportamentul mecanic al ceramicii nanofazice, comparativ cu ceramica convențională. Figura 16.3 prezintă un rezumat al rezultatelor experimentale pentru ceramică SiC și carburi cimentate WC-Co; o analiză a figurii 16.3 relevă faptul că, în afară de creșterea rezistenței și durității, modulul Weibull este, de asemenea, îmbunătățit datorită rafinării grăunților, care indică fiabilitatea îmbunătățită a ceramicii cu granulație fină comparativ cu omologii lor cu granulație mai grosieră. Acest lucru poate fi atribuit omogenității îmbunătățite a microstructurii și reducerii dimensiunii și densității critice a defectelor.



Figura 16.3. Rezultatul literaturii, arătând (a) variația măsurată experimental a durității cu scăderea grăuntelui de SiC cu granulație fină și (b) duritatea, rezistența la îndoire, modulul Weibull și variația rezistenței la uzură la abraziv cu dimensiunile granulelor pentru carburile cimentate WC-Co^[7].

16.5.1.1. Duritatea și rezistența la rupere

Se poate aminti aici că o creștere a rezistenței și durității randamentului urmează relația Hall-Petch:

$$H_d = H_o + const/d^{0.5} ag{16.3}$$

unde H_d este duritatea la mărimea grăuntelui d, H₀ este duritatea cristalului unic din același material și d este diametrul grăuntelui. În relația Hall-Petch, duritatea (H_v) și rezistența la randament (σ) sunt utilizate în mod interschimbabil. În urma acestei relații, se așteaptă ca duritatea și rezistența să continue să crească odată cu scăderea mărimea grăunților și atinge un nivel extrem de ridicat. Cu toate acestea, creșterea rezistenței pentru materialele nanocristaline scade sub previziunea teoretică bazată pe ecuația Hall-Petch. De fapt, rafinamentul mărimii grăunților, dincolo de o mărime critică a acestora, duce adesea la o relație inversă Hall-Petch. Pe lângă TiAl^[54, 55], a fost raportată și o scădere a durității și rezistenței cu rafinarea grăunților sub un anumit nivel nanocristalin pentru anumite sisteme ceramice, cum ar fi TiO₂ [56]. Așa cum a fost analizat pe larg de Ovidko [57], mai multe mecanisme, bazate pe miscarea dislocării și difuzarea interfeței, pot explica acest comportament tipic al materialelor nanocristaline. S-a propus ca mecanismul de deformare din ceramica nanocristalină să poată fi corelat cu o difuzie sporită de-a lungul limitelor granulelor și ale joncțiunilor triple ale graniței granulelor. De exemplu, coeficientul de difuzie a joncțiunii triple (D_{ti}) este mai mare (cu trei sau mai multe ordine) decât coeficientul de difuzie la granița granulei. Având în vedere faptul că materialele nanocristaline se caracterizează prin prezența unei fracțiuni de volum foarte ridicat de joncțiuni triple, contribuția difuziei triplului joncțiune la deformarea ceramicii vrac nanocristaline ar fi trebuit să fie considerabilă. Chokshi și colab. [58] au propus că, în regimul inferior al mărimii granulelor (<20 nm), fluirea la temperatura camerei Coble (rezultată din difuzia la granița granulelor) este mecanismul de deformare dominant. Conform unui model [59] bazat pe două mecanisme de deformare (alunecare de dislocare a grilei vs limita granulației - difuzie triplă a joncțiunii), deformarea prin alunecare de dislocare a grilei este dominantă la dimensiuni mai mari de grăunți (20-200 nm). Alunecarea la limta grăunților este predominantă la dimensiuni mai fine ale granulelor, în special în materialele nanocristaline. De asemenea, alunecarea la limita granulelor, adaptată prin difuzie (fluaj Ashby - Verrall) a fost atribuită relației inverse Hall-Petch pentru TiAl nanocristalin [63]. Cu toate acestea, acest fenomen necesită confirmare în cazul sistemelor ceramice. S-a raportat experimental că materialele fragile suferă o microfisurare considerabilă la limita granulelor sub sarcină de indentare. Potrivit lui Ovidko ^[57], relația Hall-Petch trebuie îmbunătățită pentru a încorpora un termen negativ (σ_{GB}) legat de rezistenta la granita granulelor,

$$\sigma_f(d) = \sigma_f(d = \alpha) - \sigma_{GB}(D/d) + A^* \Phi(D/d)^* d^{-1/2}$$
16.4

unde σ_f (d) este tensiunea de curgere a unui policristal cu mărimea granulei d, σ_f (d = α) este tensiunea de curgere a unui policristal cu granule foarte mari, D este o dimensiune tipică a zonei indentate și $A^* \Phi(D/d)^* d^{-1/2}$ este un termen legat de dislocarea acumulării la limitele granulelor. Se poate presupune că, din moment ce la cele mai fine mărimi de grăunți în regimul nanocristalin contribuția mișcării dislocării la deformarea plastică este încă neglijabilă, impactul termenului $A^* \Phi(D/d)^* d^{-1/2}$ asupra Prin urmare, σ_f (d) poate fi neglijat. Prin urmare, odată cu reducerea suplimentară a mărimii granulelor, întărirea indusă de acumulare a dislocării devine nesemnificativă. Prin urmare, la cele mai fine mărimi de grăunți, când fracțiunea de volum a limitelor grăunților devine foarte mare, crește cantitatea de deformare din ceramică datorată crăparii. Mai mult, din ecuația 16.4, se poate observa că, atunci când D >> d, termenul negativ σ_{GB} (D/d) are o contribuție semnificativă la σ_f (d) global. Astfel, acest model oferă, de asemenea, o perspectivă asupra relației negative Hall-Petch, așa cum se observă la cele mai fine mărimi de grăunți.

Cu toate acestea, luarea în considerare a unui model similar cuplat cu teoria lui Griffith a propagării fisurilor în materiale fragile ^[64] duce la o predicție a comportamentului complet opus pentru materialele nanocristaline. Din criteriul lui Griffith, stresul necesar propagării fisurilor este proporțional cu rădăcina pătrată inversă a dimensiunii critice a defectului. Deoarece dimensiunea defectului este redusă odată cu reducerea dimensiunii granulelor, este necesară o solicitare semnificativ mai mare pentru propagarea fisurilor la cele mai fine mărimi ale grăunților. Mai mult, așa cum s-a menționat anterior, la cele mai mici dimensiuni ale granulelor, deformarea plastică nu este posibilă prin mișcare de dislocare și numai microcracarea poate duce la deformare. Acestea implică faptul că cantitatea de deformare, posibilă la o solicitare dată, ar trebui să scadă odată cu rafinarea grăunților și, prin urmare, duritatea ar trebui să crească în continuare la cele mai fine dimensiuni ale grăunților. De fapt, Veprek și colab. [65] au observat experimental o creștere a durității cu rafinarea grăunților de până la 3,5 nm în nanocompozitele TiN-Si₃N₄ și W₂N-Si₃N₄. Aceasta dovedește valabilitatea ipotezei precedente.

16.5.1.2. Rezistența la fractură și rezistența la fractură

Creșterea considerabilă a rezistenței la fractură datorată rafinamentului microstructural poate fi corelată cu efectele sinergice ale reducerii dimensiunilor defectelor cu scară microstructurală redusă [66, 67] și cu scăderea tensiunilor reziduale termice care rezultă din structura cristalină anizotropă și coeficientul de nepotrivire a expansiunii termice asamblarea fazei microstructurale [68]. Este un fapt stabilit că rezistența la rupere a materialelor fragile este determinată de mărimea și distribuția defectelor critice. Prin urmare, datorită ameliorării dimensiunilor defectelor prin menținerea microstructurii nanocristaline, rezistența la fractură poate fi îmbunătățită semnificativ. Mai mult, așa cum a prezis Gao și colab. [69] sub o anumită scară de lungime critică (h*), rezistența la fractură a unui cristal fisurat poate fi comparată cu cea a unui cristal perfect. Rezistența la fractură (σ_m ^f) a unui cristal care conține defectele poate fi descrisă de criteriul lui Griffith:

$$\sigma_m^f = \alpha E_m \Psi \tag{16.5}$$

unde $\Psi = \sqrt{(\gamma/E_mh)}$, E_m este modulul elastic, γ este energia de suprafață, h este dimensiunea cristalului, iar α este un parametru care depinde de geometria fisurii. Folosind ecuația 16.5, o comparație a creșterii puterii la reducerea lui h prezice că există o dimensiune critică (h*) (dată de ecuația 16.6) la care puterea reală (din ecuația 16.5) devine egală cu cea teoretică puterea cristalului perfect:

$$h^* \approx \alpha^2 \frac{\gamma E_m}{\sigma_{th}^2}$$
 16.6

Peste această dimensiune critică, puterea cristalului este controlată de prezența defectelor. Cu toate acestea, sub această dimensiune critică, puterea ar fi insensibilă la defecte; adică puterea ar fi limitată de puterea teoretică a cristalului impecabil "perfect". Un complot empiric care ilustrează o astfel de predicție remarcabilă este prezența unei tensiuni reziduale mai mici [70]. O astfel de solicitare reziduală este generată în timpul răcirii de la temperatura de sinterizare și se datorează structurii cristaline anizotrope, precum și neconcordanței coeficientului de expansiune termică între diferitele faze microstructurale. Cu toate acestea, temperaturile de sinterizare sunt, în general, mai mici pentru nanoceramice decât pentru omologii lor convenționali. Se raportează, de asemenea, că stresul rezidual poate fi ameliorat într-o măsură mai mare în nanoceramice [71]. În ciuda îmbunătățirii semnificative a rezistenței la fractură, s-a observat experimental că rezistența la fractură a nanoceramicii monolitice nu

este îmbunătățită prin reducerea dimensiunilor granulelor la niveluri nanocristaline [71, 72]. Rezistența la fractură este, totuși, îmbunătățită într-o măsură moderată prin proiectarea nanocompozitelor^[5]. Afirmând acest concept într-un mod larg, încorporarea armăturilor într-o matrice ceramică convențională sau nanostructurată (nanocompozite ceramice) ar putea duce la creșterea rezistenței și rezistența la fractură. Niihara și Nakahira au raportat o creștere a rezistenței la flexiune a ceramicii fragile de aproape trei ori prin design nanocompozit ^[73, 74]. Rezistența la fractură a fost atribuită dezvoltării tensiunilor reziduale localizate în interiorul și în jurul întăririlor datorită neconcordanței coeficientului de expansiune termică între fazele constitutive. Tensiunile reziduale compresive din cadrul armăturilor nanocristaline provoacă întărirea deformării fisurilor și schimbarea modului de fractură de la intergranular la transgranular [63, 75]. Pe de altă parte, tensiunile generate în apropierea interfețelor de armarematrice, deschid microfisuri sau nanofisuri la nivelul vârful fisurii unei fisuri propagatoare. Microcraparea sau nanocraparea extinde dimensiunea zonei de proces fractal (FPZ), rezultând îmbunătățirea rezistenței la fractură [76]. În plus, punerea fisurilor de către nanodispersoizi a dus și la o îmbunătățire modestă a rezistenței la fractură [77]. O astfel de îmbunătățire a rezistenței la propagarea fisurilor conduce la îmbunătățirea semnificativă a rezistenței la fractură la formarea nanocompozitelor.

Aici trebuie remarcat faptul că, deși efectele benefice ale solicitărilor reziduale sunt prezente și în compozitele ceramice convenționale, totuși îmbunătățirea proprietății mecanice care rezultă din astfel de efecte va fi mai mare în nanocompozitele ceramice. Potrivit lui Niihara și colegilor săi [77], trebuie luate în considerare trei efecte ale întăririlor nanosized. În primul rând, tensiunile reziduale au ca rezultat o competiție între întărirea de la punerea particulelor și reducerea rezistenței la fractură datorită tracțiunii reziduale în matrice. Ambele efecte depind de dimensiunea medie de armare, care este reprezentată grafic în Figura 16.5a.



Figura 16.5. (a) Grafic care descrie modul în care dimensiunea armăturii influențează creșterea durității fracturii induse de punte, reducerea rezistenței la rezistență la fractură indusă de tensiune reziduală și (b) rezistența la fractură netă combinată și o comparație a comportamentului curbei R a ceramicii monolitice și nanocompozite ceramice ^[1]

Figura 16.5a arată că rezistenta la fractură creste abrupt până la dimensiunea particulelor de ~100 nm și apoi se aplatizează considerabil. În schimb, reducerea rezistentei la fractură datorită tracțiunii reziduale a matricei crește monoton cu creșterea dimensiunii armăturii. În conformitate cu observația precedentă făcută de Niihara, Levin și colab. [78] au folosit modelarea calculațională pentru a demonstra cum dimensiunea mai mică a armăturii ar reduce efectul negativ al tensiunii reziduale a matricei de tracțiune asupra rezistenței la fractură. În al doilea rând, s-a observat că propagarea fisurilor în multe dintre nanocompozitele ceramice (de exemplu, nanocompozit Al₂O₃ – SiC) se realizează prin fractura interfeței matrice-armare. Prin urmare, o creștere a rezistenței interfațiale poate duce la împiedicarea propagării fisurilor. De asemenea, o reducere a dimensiunii de armare la nanoscala duce la o creștere a rezistenței interfatiale datorită unor potriviri mai bune de zăbrele observate în nanocompozitele ceramice, comparativ cu cele din microcompozitele convenționale. O potrivire mai bună a rețelei este rezultatul efectului nanosize, deoarece difuzia atomică pe distanțe mult mai mici poate duce la o structură aproape echilibrată. În al treilea rând, pentru o fracție de volum de armare dată, distanța dintre particule (λ) se reduce cu dimensiunea particulelor. Considerând punerea fisurilor ca mecanism major de întărire, frecvența interacțiunii fisurilor cu armătura nanosized crește considerabil datorită unei reduceri a λ . Natura tortuoasă a fisurilor și obstrucția frecventă a propagării fisurilor are ca rezultat o pantă mai abruptă a curbei R (curba rezistenței la creșterea fisurilor) în nanocompozite, comparativ cu cea din microcompozite sau ceramică monolitică (Fig. 16.5b). Un alt efect care poate duce la o rezistență sporită la fracturi este acela că, la o anumită fracție de volum de întărire, numărul de particule crește la reducerea dimensiunii particulelor. Acest lucru duce la o distribuție mai uniformă a stresului între particule și o astfel de distribuție a stresului ar reduce înclinația spre fractură la o anumită sarcină aplicată și, prin urmare, ar crește rezistența.

16.5.1.3. Superplasticitate

O caracteristică remarcabilă a nanoceramicii este capacitatea lor de a suferi deformări superplastice la temperaturi relativ mai scăzute. Deși superplasticitatea la temperaturi extrem de scăzute (< 500°C) pentru diferite sisteme ceramice este încă așteptată, totuși un număr de nanoceramice prezintă cu succes superplasticitate la temperaturi moderat mai scăzute. care rezultă din creșterea considerabilă a zonei interfațiale (limita granulației și joncțiunile triple) sunt mecanismele de bază ale superplasticității. Se raportează că fluirea Coble implică o deformare la temperatură ridicată la o tensiune relativ mai mică ($\sigma/G < 10^{-4}$) prin difuzia la graniță a atomilor sau a posturilor libere. cinetica solicitării de fluaj Coble (ϵ_{Co}) poate fi descrisă prin următoarea expresie:

$$\varepsilon_{Co} = A_{Co} \frac{D_{gb}Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^3 \frac{\sigma}{G}$$
 16.7

unde A_{Co} este un coeficient adimensional (~ 66), σ este tensiunea aplicată, G este modulul de forfecare, b este vectorul Burgers al dislocărilor mobile la temperatura T (în Kelvin), D_{gb} este coeficientul de difuzie a graniței granulelor și d este mărimea grăuntelui. Din ecuația 16.7, se poate sublinia că reducerea mărimii grăunților poate duce la o rată de fluaj apreciabilă. Extrapolarea acestui concept la materiale cu grăunți nanocristalini poate conduce la realizarea unei îmbunătățiri semnificative a ratei de fluare Coble ($\propto d^{-3}$) și, prin urmare, la o predicție a eventualei apariții de superplasticitate. Având în vedere această posibilitate, cercetătorii au depus eforturi pentru a spori deformabilitatea materialelor fragile în mod tradițional, cum ar fi ceramica și intermetalicele, prin rafinarea grăunților până la nivelul nanoescală. Karch și colab. [79] au observat posibilitatea ca materialele fragile să prezinte deformabilitate la temperatura camerei la rafinarea grăunților până la 100 nm. Cu toate acestea, cercetările ulterioare nu au putut stabili această așteptare în ceramica nanocristalină. Acest lucru a fost atribuit în mod provizoriu faptului că coeficientul de difuzie a limitei grăunților la temperatura camerei (D_{gb}) este de până la 10^{-30} cm² / s pentru ceramică cu un punct de topire peste 1500°C ^[80]. deformare la temperaturi de aproximativ 1000°C. Superplasticitatea la rate de deformare de ordinul 10^{-4} s ⁻¹ este observată experimental pentru nanoceramice, pe baza TiO₂ ^[50], TiAl ^[52], Si₃N₄ ^[83], Y-TZP ^[3, 4, 84] și SiC ^[85]. De asemenea, rata de deformare de 10^{-4} s⁻¹ observat pentru nanocristalin (~ 80 nm) 3Y-TZP este de aproximativ 34 de ori mai mare decât ratele de deformare observate în timpul deformării superplastice a zirconiei submicronice (0,3 µm). Foarte important, s-a observat, de asemenea, deformare a superplastică, care rezultă într-o alungire la tracțiune de până la 1050% la o rată de deformare relativ mai mare de 0,4s⁻¹ pentru nanocompozite de zirconiu, alumină și spinele ^[4]. Trebuie subliniat faptul că deformarea superplastică a nanoceramicele la temperaturi mai scăzute și rate de deformare mai mari pot fi avantajoase în scăderea temperaturilor de sinterizare și în procesele de plasare aproape netă.

16.6. APLICAȚIILE NANOCERAMICII

Îmbunătățirea proprietăților mecanice, în special a rezistenței și durității, poate duce la o performantă mai bună a ceramicii nanocristaline în aplicații de inginerie, deservite în prezent de ceramica convențională și microcristalină. Mai mult, uniformitatea microstructurii și reducerea dimensiunilor defectelor de prelucrare duc la o fiabilitate mecanică sporită, îmbunătățind astfel fezabilitatea în aplicații critice de inginerie. Datorită rezistenței mai mari la uzură ^[16, 22], aceste materiale noi sunt, de asemenea, candidati pentru aplicatii de uzură grele. În special, o performanță tribologică mai bună conferă o durată de viață mai lungă componentelor unelte nanostructurate. De exemplu, nanocompozitele Al₂O₃ - SiC pot fi aplicate ca granule abrazive, cu performantă și cost intermediar între Al₂O₃ utilizat în mod obișnuit și diamantul BN superabrasiv^[28]. Trebuie menționat, de asemenea, că încorporarea materialelor de umplutură ceramice nanosizate, cum ar fi nano-Al₂O₃ (chiar și în cantități foarte mici ~ 1-5% în greutate) îmbunătățește semnificativ (de peste 3000 de ori) rezistența la uzură a politetrafluoretilenei (PTFE)^[86]. Unul dintre cele mai semnificative beneficii ale ceramicii nanocristaline este capacitatea lor de a suferi deformări superplastice la temperaturi mai scăzute și rate de deformare mai mari ^[3, 4, 51, 59, 83-86]. Superplasticitatea permite modelarea aproape netă a ceramicii nanocristaline și, în viitor, ar putea fi chiar posibilă modelarea lor comercială prin tehnici convenționale de formare. De exemplu, comportamentul superplastic al tuburilor de zirconii tetragonale stabilizate cu 3 mol% nanocristalin (~ 150 nm), la 1550°C, a fost exploatat cu succes pentru aplicații de modelare a rețelei (Fig. 16.6a). Se realizează prin nanoceramică,

dar cele mai mari rate de deformare posibile până în prezent sunt mult mai lente decât se dorește pentru formarea economică a nanoceramicii la scară comercială.



Figura 16.6. (a) Diagrama schematică a unui experiment de extindere a tubului Y-TZP superplastic într-o carcasă rigidă Nb (stânga); secțiunea transversală după formare la 1550°C (dreapta) ^[51]; (b) interfață impecabilă produsă prin îmbinarea 3Y-TZP nanocristalină și microcristalină la o temperatură mai mică de 1150°C (s înseamnă submicron și n denotă nanocristalin); (c) interfața dintre TiC – Ni₃Al nanocristalin și Ni₃Al formate in situ prin SPS; (d) și (e) nanocompozit Si3N4 – BN prelucrabil ^[1]

Aplicarea comercială cu succes a compozitelor nanoceramice mari sau complexe necesită și adaptarea tehnicilor de îmbinare. Fluxul superplastic și difuzivitatea sporită a nanoceramicii sunt benefice pentru îmbinarea mai ușoară. Mai mult, atunci când este utilizat ca strat intermediar, diferența de mărime a granulelor dintre componentele ceramice convenționale și stratul intermediar nanocristalin poate duce la creșterea grăunților. Acest lucru poate facilita legarea chimică, împreună cu blocarea mecanică între interfețe. Mayo și colab. au reușit să unească două ceramice nanocristaline 3Y-TZP direct la 1090°C la 10-MPa presiune ^[39]. De asemenea, o îmbinare puternică și impecabilă ar putea fi obținută prin punerea în strat a unui strat nanocristalin Y-TZP între două submicron 3Y-TZP la 1150°C , care a fost cu 200°C mai

mică decât cea necesară pentru a produce o îmbinare similară fără stratul nanocristalin Y-TZP ^[87]. Pentru a furniza astfel de dovezi, Figura 16.6b ilustrează o interfață comună între componenta submicronă și stratul de zirconiu nanocristalin. Liu și Naka [88] au încercat cu succes unirea in situ a Ni₃Al și Ni₃Al – TiC nanocristaline în nanocompozite prin SPS la 1100°C. Chiar și după finalizarea procesului de îmbinare, Ni₃Al monolitic a avut o dimensiune a granulelor de 96 nm, în timp ce Ni₃Al și TiC au avut dimensiuni ale granulelor de ~ 60 nm. Cel mai important, fisurile sau golurile nu au fost detectate pe suprafața articulației (Fig. 16.6c), iar rezistența la forfecare a fost de aproximativ 765 MPa. Așa cum s-a menționat în secțiunea anterioară, nanocompozitele Si₃N₄ - BN prelucrabile, pe lângă proprietățile mecanice superioare, au și o prelucrare mai bună. Exemple ilustrative de piese găurite sunt prezentate în Figura 16.6d, e. În ceea ce privește calitatea suprafețelor prelucrate, suprafețele găurite ale nanocompozitelor au o finisare mai bună a suprafeței (rugozitate mai mică; R_{max} ~ 2 µm pentru nanocompozit vs. 4µm pentru microcompozit). Trebuie remarcat, de asemenea, că combinația dintre conductivitatea termică mai mică, rezistența la șoc termic mai mare ^[7], și proprietățile mecanice superioare permite nanoceramicii să fie utilizate în aplicații care implică izolație termică (acoperiri de barieră termică). Potențialul ceramicii nanostructurate pentru aplicații biomedicale trebuie investigat mai mult în viitor. De fapt, proprietățile mecanice îmbunătățite și biocompatibilitatea ar trebui să facă în mod ideal ceramica nanostructurată ca potențiali candidați pentru aplicații biomedicale portante. De exemplu, nanoceramica și compozitele nanoceramice pe bază de materiale bioactive, cum ar fi hidroxiapatita (HAp) sunt considerate a fi superioare pentru implanturile dentare și ortopedice datorită posibilității mai bune de a controla compozițiile, suprafața și proprietățile mecanice, pentru a le face similare cu cele de os fiziologic. Important, Webster și colab. a raportat că unele ceramici nanostructurate susțin o funcționalitate mai bună a celulelor osoase (de exemplu, osteoblastul) și, prin urmare, ceramica nanofazică poate avea o eficacitate mai bună în aplicațiile ortopedice ^[89, 90].

16.7. CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

După cum s-a menționat în acest capitol de prezentare generală, cercetări ample privind prelucrarea, microstructura și proprietățile nanoceramicii și compozitelor nanoceramice au furnizat informații considerabile și înțelegere a acestor materiale noi. O astfel de perspectivă poate fi utilă în modularea proprietăților printr-o selecție atentă a tehnicilor și parametrilor de procesare, cu controlul concomitent al microstructurilor și proiectarea compozițională. Este util să reiterăm aici că aglomerarea și contaminarea în timpul manipulării nanopulberii și creșterea considerabilă a granulelor prin sinterizare convențională cauzează adesea probleme în menținerea grăunților nanocristalini. Deși încă provocatoare, sunt dezvoltate diverse tehnici pentru a reduce la minimum problema aglomerării și contaminării pulberilor ceramice. Trebuie mentionat faptul că pulberile nanosizate neaglomerate sunt produse la nivel comercial (Nanophase Technologies, Tosoh). Adaptarea tehnicilor avansate de prelucrare, în special a "tehnicilor de sinterizare activată", a avut succes pentru dezvoltarea nanomaterialelor ceramice în vrac. Printre acestea, SPS a fost un succes major. Oferind o rată ridicată de încălzire, temperaturi mai mici de sinterizare și timpi scurți de păstrare, SPS este capabil să limiteze creșterea granulelor în timpul densificării la densitate aproape teoretică. Cu toate acestea, prelucrarea SPS a nanoceramicii a fost limitată la sinteza la scară de laborator. Este o problemă interesantă dacă prelucrarea componentelor mai mari poate suferi un gradient de densificare. Mai mult, SPS se limitează doar la producerea de forme simple (cilindrice, pătrate). Mai mult, cercetările viitoare ar trebui să răspundă la câteva întrebări cheie cu privire la mecanismele care stau la baza proceselor SPS. Cu o mai bună înțelegere a mecanismelor de densificare subiacente ale SPS, ar fi posibil să reglați îndeaproape parametrii SPS pentru a dezvolta materiale nanostructurate dense într-un număr mare de sisteme ceramice. Este un fapt stabilit că reducerea scării microstructurale duce la creșterea durității și rezistenței. Cu toate acestea, este fascinant măsura în care o astfel de creștere este posibilă pentru ceramica caracterizată prin cele mai mici mărimi de grăunți posibile (< 20 nm). De asemenea, s-a observat că, sub o dimensiune critică a granulelor, are loc înmuierea.

Unul dintre dezavantajele cercetării de dezvoltare a nanoceramicii pare a fi incapacitatea de a spori rezistența la fractură la un nivel satisfăcător cu rafinarea grăunților în materialele ceramice monofazate. Se poate observa că rezistența la rupere este un criteriu important pentru diferite aplicații (inclusiv aplicații tribologice) ale ceramicii. Cu toate acestea, problema rezistenței ar putea fi abordată într-o anumită măsură prin încorporarea judicioasă a armăturilor nanocristaline din a doua fază. Posibilitatea îmbunătățirii rezistenței la fractură în ceramică printr-o abordare nanocompozită, încorporarea unor armături mai dure, nanoparticule piezoelectrice sau feroelectrice și reglarea corectă a compozițiilor este deja explorată. Un avantaj notabil este că încorporarea unei cantități considerabile dintr-o fază mai moale pentru întărire este posibilă fără a compromite duritatea într-o măsură considerabilă. Astfel, nanoceramicele în vrac și nanocompozitele ceramice posedă o combinație superioară de proprietăți mecanice. De asemenea, studiile teoretice privind comportamentul mecanic al compozitelor nanoceramice au fost realizate pe baza rezultatelor experimentale ale sistemelor ceramice limitate precum Al₂O₃ – SiC ^[75-79] și Si₃N₄ – SiC ^[28].

Comportamentul mecanic îmbunătățit datorat nanocristalinității a deschis noi perspective pentru aplicații, inclusiv formarea în formă de aproape a rețelei, aplicații tribologice solicitante, acoperiri cu bariere termice și aplicații care necesită o prelucrare mai bună și o biocompatibilitate îmbunătățită. Sunt necesare cercetări suplimentare asupra efectelor benefice ale nanocristalinității asupra aspectelor comerciale ale unor astfel de aplicații pentru a asigura mai multe aplicații ale nanoceramicii. În cele din urmă, în ciuda stării actuale de dezvoltare a procesării și proprietăților nanoceramicii în vrac, acesta este încă un domeniu emergent. Sunt necesare cu siguranță mai multe cercetări pentru a optimiza parametrii de procesare, a dezvolta tehnici de procesare pentru producția pe scară largă, a îmbunătăți înțelegerea comportamentului mecanic al acestora, a îmbunătăți rezistența la rupere și a le face utile în aplicații comerciale. Ca o concluzie finală, problemele majore legate de dezvoltarea nanoceramicii și a compozitelor nanoceramice sunt rezumate în Figura 16.7.



Figura 16.7. Schemă care ilustrează problemele majore cu dezvoltarea ceramicii nanostructurate.

Provocările majore legate de procesare includ sinteza pulberilor ceramice nanosizate neaglomerate, precum și adoptarea unei căi de densificare adecvate, cu capacitatea de a permite sinterizarea la o rată mult mai rapidă, în timp ce inhibă creșterea granulelor în etapa finală a sinterizării. În ceea ce privește proprietățile mecanice, în timp ce duritatea și rezistența mai bune pot fi obținute în ceramica nanostructurată în comparație cu ceramica convențională, îmbunătățirea rezistenței la rupere rămâne de realizat în multe sisteme ceramice importante din punct de vedere tehnologic. Această problemă necesită o atenție suplimentară.

BIBLIOGRAFIE

[1] A. Mukhopadhyay and B. Basu, *Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review*, Int. Mater. Rev. 52(5) (2007), 257–288.

[2] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Prog. Mat. Sci. 33 (1989), 223-315.

[3] K. S. Kumar, H. V. Swygenhoven and S. Suresh, *Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys*, Acta Mater. 51 (2003), 5743–5774.

[4] T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Superelastic behaviour of a fine-grained, yttria-stabilized, tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP)*, Acta Metal. Mater. 38 (1990), 1121–1133.

[5] B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita and Y. Sakka, *A high-strain-rate superplastic ceramic*, Nature 413 (2001), 288.

[6] K. Niihara, *New design concept for structural ceramics—Ceramic nanocomposites*, J. Ceram. Soc. Jpn 99(10) (1991), 974–982. The Centennial Memorial Issue.

[7] K. Niihara and Y. Suzuki, *Strong monolithic and composite MoSi2 materials by nanostructured design*, Mater. Sci. Eng. A 261 (1999), 6–15.

[8] R. Vaben and D. Stover, *Processing and properties of nanophase ceramics*, J. Mater. Process. Tech. 92–93 (1999), 77–84.

[9] H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 1. Synthesis and Processing, Academic Press, San Diego, CA, 2002.

[10] S. Lijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354 (1991), 56–58.

[11] H. Gleiter, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*, Acta Materialia 48(1) (2000), 1–29.

[12] R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, L. Zongquan, L. Ting and R. Gronsky, *Synthesis, characterization, and properties of nanophase TiO2*, J. Mater. Res. 3 (1988), 1367–1372.

[13] I. Zalite, S. Ordanyan and G. Korb, *Synthesis of transitionmetal nitride/carbonitride nanopowders and their application for modification of structure of hardmetals*, Powder Metall. 46 (2003), 143–147.

[14] Z. L. Wang (Ed.). Nanophase and Nanostructured Materials. Kluwer Academic Press, Beijing, 2002, 37.

[15] J. Wan, R. G. Duan and A. K. Mukherjee, *Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts*, Scr. Mater. 53 (2005), 663–667.

[16] E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, *Formation of ultrafine tetragonal ZrO2 powder under hydrothermal conditions*, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983), 11–14.

[17] B. Basu, J.-H. Lee and D.-Y. Kim, *Development of nanocrystalline wear resistant Y-TZP ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 87(9) (2004), 1771–1774.

[18] B. Basu, T. Venkateswaran and D.-Y. Kim, *Microstructure and properties of spark plasma sintered ZrO2-ZrB2 nanoceramic composites*, J. Am. Ceram. Soc. 89(8) (2006), 2405–2412.

[19] J. S. Haggerty and W. R. Cannon, *Chapter 3, in Laser Induced Chemical Processes*, J. I. Steinfeld (Ed.). Plenum Press, New York, 1981, 165–241.

[20] E. A. Barringer and H. K. Bowen, *Formation, packing, and sintering of monodisperse TiO2 powders,* J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982), C199–C201.

[21] G. D. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay and A. K. Mukherjee, *A novel processing route to develop a dense nanocrystalline alumina matrix (< 100 nm) nanocomposite material*, J. Am. Ceram. Soc. 86(1) (2003), 200–202.

[22] G. D. Zhan, J. D. Kuntz, R. G. Duan and A. K. Mukherjee, *Spark plasma sintering of silicon carbide whiskers (SiCw) reinforced nanocrystalline alumina*, J. Am. Ceram. Soc. 87(12) (2004), 2297–2300.

[23] M. Yoshimura, O. Komura and A. Yamakawa, *Microstructure and tribological properties* of nanosized Si3N4, Scr. Mater. 44 (2001), 1517–1521.

[24] Y. Zhang, L. Wang, W. Jiang, L. Chen and G. Bai, *Microstructure and properties of Al2O3-TiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering from high-energy ball milled reactants*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006), 3393–3397.

[25] D. L. Zang, J. Liang and J. Wu, *Processing Ti3AlOSiC nanocomposites using high energy mechanical milling*, Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004), 911–916.

[26] Y. D. Kim, S. T. Oh, K. H. Min, H. Jeon and I. H. Moon, *Synthesis of Cu dispersed Al2O3 nanocomposites by high energy ball milling and pulse electric current sintering*, Scr. Mater. 44 (2001), 293–297.

[27] M. J. Mayo, *Grain growth and the processing of nanocrystalline ceramics*, Mater. Sci. Forum 204–206 (1996), 389–398.

[28] R. Nass, S. Albayrak, M. Aslan and H. Schmidt, *Proceedings of the Topical Symposium VII on Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communications Technologies of the Eighth CIMTEC-World Ceramic Congress and Forum on New Materials*, TECHNA, Faenza, Italy, P. Vincenzini and G. C. Righini (Eds.). 1995, 47.

[29] M. Sternitzke, *Structural ceramic nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997), 1061–1082.

[30] D. L. Chen and M. J. Mayo, *Densification and grain growth of ultrafine 3 mol % Y2O3-ZrO2 ceramics*, J. Nanostructured Mater. 2 (1993), 469–478.

[31] K. Wetzel, G. Rixecker, G. Kaiser and F. Aldinger, *Preparation of dense nanocrystalline silicon carbide ceramics by sinter forging in the presence of a liquid phase*, Adv. Eng. Mater. 7 (2005), 520–524.

[32] A. O. Boschi and E. Gilbart, *Wet forming processes as a potential solution to agglomeration problems, in Advanced Ceramic Processing and Technology*, Vol. 1, J. G. P. Binner (Ed.). Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1990, 73–93.

[33] W. H. Rhodes, *Agglomeration and particle size effects on mixing yttria stabilized zirconia*,J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981), 19–22.

[34] G. Skandan, *Processing of nanostructured zirconia ceramics*, Nanostructured Mater. 5 (1995), 111–126.

[35] W. Wagner, R. S. Averbach, H. Hahn, W. Petry and A. Wiedenmann, *Sintering characteristics of nanocrystalline TiO2—A study combining small angle neutron scattering and nitrogen absorption–BET*, J. Mater. Res. 6 (1991), 2193–2198.

[36] L. Gao, W. Li, H. Z. Wang, J. X. Zhou, Z. J. Chao and Q. Z. Zai, *Fabrication of nano Y– TZP materials by superhigh pressure compaction*, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), 135–138.

[37] A. Kaiser, R. Vassen and D. Stover, *Grain growth of dense Si-C-N/additive and SiC at high temperatures*, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1996), 1960–1962.

[38] W. Li and L. Gao, *Rapid sintering of nanocrystalline ZrO2(3Y) by spark plasma sintering* [*J*], J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), 2441–2445.

[39] M. J. Mayo, D. C. Hague and D. J. Chen, *Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity*, Mater. Sci. Eng. A 166 (1993), 145–159.

[40] I. W. Chen and X. H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline oxide without final stage grain growth*, Nature 404 (2000), 168–171.

[41] S. C. Liao, Y. J. Chen, B. H. Kear and W. E. Mayo, *High pressure low temperature sintering of nanocrystalline Al2O3*, Nanostructured Mater. 10 (1998), 1063–1079.

[42] M. Uchic, H. J. HoEfler, W. J. Flick, R. Tao, P. Kurath and R. S. Averback, *Sinter-forging of nanophase TiO2*, Scr. Metall. Mater. 26 (1992), 791–796.

[43] R. Vaßen, A. Kaiser, J. Förster, H. P. Buchkremer and D. Stöver, *Densification of ultrafine SiC powders*, J. Mater. Sci. 31 (1996), 3623–3637.

[44] R. Vassen and D. Stover, *Processing and properties of nanograin silicon carbide*, J. Am.Ceram. Soc. 82 (1999), 2585–2593.

[45] B. H. Kear, J. Colaizzi, W. E. Mayo and S. C. Liao, *On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics*, Scr. Mater. 44 (2001), 2065–2068.

[46] S. H. Yoo, T. S. Sundarshan, K. Sethuram, G. Subhash and R. J. Dowding, *Consolidation and high strain rate mechanical behavior of nanocrystalline tantalum powder*, Nanostructured Mater. 12 (1999), 23–28.

[47] K. Madhav Reddy, A. Mukhopadhyay and B. Basu, *Microstructure-mechanical-tribological property correlation of multistage spark plasma sintered tetragonal ZrO2*, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010), 3363–3375.

[48] K. Madhav Reddy, N. Kumar and B. Basu, *Innovative multi-stage spark plasma sintering* to obtain strong and tough ultrafine grained ceramics, Scr. Mater. 62 (2010), 435–438.

[49] D. Jain, K. Madhav Reddy, A. Mukhopadhyay and B. Basu, Achieving uniform microstructure and superior mechanical properties in ultrafine grained TiB2-TiSi2 composites using innovative multi stage spark plasma sintering, Mater. Sci. Eng. A 528 (2010), 200–207.

[50] M. Mitomo, H. Hirotsuru and Y.-W. Kim, *Superplastic silicon carbide sintered body*, U.S. Patent 5,591,685, January 7, 1997. Japan Patent 2,671,945, July 11, 1997.

[51] H. Hahn, J. Logas, H. J. HoÈfler, P. Kurath and R. S. Averback, *Low Temperature Sintering and Deformation of Nanocrystalline TiO2*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 196 (1990), 71.

[52] J. Wittenauer, V. A. Ravi, T. S. Srivatsan and J. J. Moore, *In Processing and Fabrication of Advanced Materials III*, (Ed.). The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 1994, 197.

[53] K. Ameyama, A. Miyazaki and M. Tokizane, *Superplasticity in advanced materials*, in S. Hori, M. Tokizane, and N. Furushiro (Eds.). Japanese Society of Research on Superplasticity, 1991, 317.

[54] H. Chang, C. J. Alstetter and R. S. Averback, *Characteristics of nanophase TiAl produced by inert gas condensation*, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991), 2672.

[55] R. S. Averback, H. J. Hofler and R. Tao, *Processing of nano-grained materials*, Mater.Sci. Eng. A 166 (1993), 169–177.

[56] M. Guermazi, H. J. Hofler, R. Hahn and R. S. Averback, *Temperature dependence of the hardness of nanocrystalline titanium dioxide*, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991), 2672.

[57] I. A. Ovidko, *Deformation and diffusion modes in nanocrystalline materials*, Int. Mater. Rev. 50(2) (2005), 65–82.

[58] A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, *Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials*, Scr. Metall. 23 (1989), 1679–1683.

[59] R. A. Masumura, P. M. Hazzledine and C. S. Pande, *Yield stress of fine grained materials*, Acta Mater. 46 (1998), 4527–4534.

[60] F. A. Mohamed and Y. Li, *Creep and superplasticity in noanocrystalline materials: Current understanding and future prospects*, Mater. Sci. Eng. A 298 (2001), 1–15.

[61] R. Z. Vailev and I. V. Alexandrov, *Nanostructured Materials Prepared by Severe Plastic Deformation*, Logos, Moscow, 2000.

[62] M. Y. Gutkin, I. A. Ovid'ko and C. S. Pande, *Yield stress of nanocrystalline materials: Role of grain-boundary dislocations, triple junctions and coble creep*, Phil. Mag. 84 (2004), 847.

[63] Y. Xu, A. Zangvil and A. Kerberb, *SiC nanoparticle-reinforced Al2O3 matrix composites: Role of intra- and intergranular particles*, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997), 921–928.

[64] R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, Wiley, New York, 1898.

[65] S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi and J. Dian, *Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials*, Surf. Coating Technol. 86/87 (1996), 394–401.

[66] R. W. Rice, *Proceedings: Strength and fracture of hot-pressed MgO*, Br. Ceram. Soc. 20 (1972), 329–363.

[67] R. W. Rice, *Effect of hot extrusion, other constituents and temperature on the strength and fracture of polycrystalline MgO*, J. Am. Ceram. Soc. 76(12) (1993), 3009–3018.

[68] R. W. Rice, S. W. Freiman and P. F. Becher, *Grain-size dependence of fracture energy in ceramics: II, A model for noncubic materials*, J. Am. Ceram. Soc. 64(6) (1981), 350–354.

[69] H. Gao, B. Ji, I. L. Jäger, E. Arzt and P. Fratzl, *Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 100 (2003), 5597–5600.

[70] M. J. Mayo, *Synthesis and applications of nanocrystalline ceramics*, Mater. Des. 14(6) (1993), 323–329.

[71] R. S. Mishra, C. E. Leshier and A. K. Mukherjee, *High pressure sintering of nanocrystalline Y-Al2O3*, J. Am. Ceram. Soc. 79(11) (1996), 2989–2992.

[72] R. Vaben and D. Stover, *Properties of silicon-based ceramics produced by hot isostatic pressing ultrafine powders*, Phil. Mag. B76(4) (1997), 585–591.

[73] K. Niihara and A. Nakahira, *Particulate strengthened oxide ceramics—nanocomposites, in Advanced Structural Inorganic Composites*, P. Vincenzini (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 1991, 637–644.

[74] K. Niihara and A. Nakahira, *Strengthening of oxide ceramics by SiC and Si3N4 dispersions*. *Proceedings of the Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines*, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988, 919–926.

[75] D. Galusek, J. Sedlacek, P. Svancarek, R. Riedel, R. Satet and M. Hoffmann, *The influence of post sintering HIP on the microstructure hardness, and indentation fracture toughness of polymer derived Al2O3–SiC nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007), 1237–1245.

[76] H. Awaji, S. M. Choi and E. Yagi, *Mechanisms of toughening and straightening in ceramic-based nanocomposites*, Mech. Mater. 34 (2002), 411–422.

[77] T. Ohji, Y. K. Jeong, Y. H. Choa and K. Niihara, *Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 81(6) (1998), 1453–1460.

[78] I. Levin, W. D. Kaplan and D. G. Brandon, *Effect of SiC submicron particle size and content on fracture toughness of alumina-SiC nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 78(1) (1995), 254–256.

[79] J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, *Ceramics ductile at low temperature*, Nature 330 (1987), 556–558.

[80] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley, 2nd ed. New York, 1976, 231–232.

[81] U. Betz, G. Scipione, E. Bonetti and H. Hahn, *Low-temperature deformation behavior of nanocrystalline 5 mol% yttria stabilized zirconia under tensile stresses*, Nanostructured Mater. 8(7) (1997), 845–853.

[82] H. Hahn and R. S. Averback, *Low-temperature creep of nanocrystalline titanium(IV) oxide*, J. Am.Ceram. Soc. 74 (1991), 2918.

[83] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R. J. Xie, Y. Yamamoto and H. Tanaka, *Superplastic deformation of nano-sized silicon nitride ceramics*, Acta Mater. 54 (2006), 255–262.

[84] M. J. Mayo, *In Superplasticity in Advanced Materials*, S. Hori, M. Tokizane and N. Furushiro (Eds.). Japan Society for Research on Superplasticity, Osaka, 1991, 541.

[85] M. Mitomo, H. Hirotsuru and Y. Kim, *Superplastic silicon carbide sintered body*, U.S. Patent No. 5,591,685, 1995, 1997.

[86] D. L. Burris and W. G. Sawyer, *Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with regular shaped nanoparticles*, Wear 260 (2006), 915–918.

[87] F. G. Mora, A. D. Rodriguez, J. L. Routbort, R. Chaim and F. Guiberteau, *Joining of yttriatetragonal stabilized zirconia polycrystals using nanocrystals*, Scr. Mater. 41(5) (1999), 455–460.

[88] W. Liu and M. Naka, In situ joining of dissimilar nanocrystalline materials by spark plasma sintering, Scr. Mater. 48 (2003), 1225–1230.

[89] T. J. Webster, C. Ergun, R. H. Doremus, R. W. Siegel and R. Bizios, *Enhanced functions* of osteoblasts on nanophase ceramics, Biomaterials 21(17) (2000), 1803–1810.

[90] L. Zhang, S. Sirivisoot, G. Balasundaram and T. J. Webster, *Nanomaterials for improved orthopedic and bone tissue engineering applications*, In Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications, ed. B. Basu, D. S. Katti, and A. Kumar. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009, 205–244.

CAPITOLUL 17. COMPUȘI NANOCERAMICI OXIDICI

Acest capitol trece în revistă mai întâi evoluțiile recente în domeniul nanocompozitelor ceramice pe bază de Al₂O₃ și ZrO₂. Ca studiu de caz, se discută în continuare optimizarea prelucrării și proprietăților nanoceramicelor ZrO₂ și ale compozitelor nanoceramice ZrO₂– ZrB₂.

17.1. PREZENTARE GENERALĂ

În eforturile de a confirma superioritatea postulată a nanomaterialelor ceramice în ceea ce privește proprietățile materiale mai bune, s-au investit eforturi considerabile pentru prelucrarea și caracterizarea acestor materiale. În special, sinterizarea cu plasmă cu scânteie (SPS) a permis sinteza cu succes a multor ceramici nanocristaline în vrac și compozite cu matrice ceramică (CMC). În discuțiile care urmează, materialele cu dimensiuni ale granulelor, a cel puțin uneia dintre faze, mai mici de aproximativ 100â•>nm sunt denumite materiale nanocristaline.

Printre diverse materiale de oxid, 3mol% ZrO₂ dopat cu ytria [ZrO₂(3Y)/3Y-TZP] poate fi sinterizat la o densitate aproape teoretică (ρ th) prin SPS la 1200°C sub presiune de 30-MPa din pulberi de dimensiunea de 27 nm^[1]. Dimensiunile granulelor ale compactului final au fost mai mici de 90 nm (Fig. 17.1a) și nanoceramicele au prezentat o duritate mai mare (~14,5 GPa), în comparație cu cea a ZrO₂ monolitic sinterizat convențional (~11 GPa). Important, duritatea zirconiei nanocristaline este superioară celor obținute de compozitele convenționale de zirconiu cu armături cu 30% vol. mai dure, cum ar fi ZrB₂ ^[2, 3], TiB₂ ^[4] și WC ^[5]. În experimentele SPS la 1100°C sub presiune de 50 MPa, Nygren și Shen ^[6] au densificat pulberi nanocristaline (20 nm) de zirconiu tetragonal stabilizat cu ytriu până la o densificare aproape teoretică, menținând în același timp dimensiunea finală a granulelor sub 100 nm.

Într-o altă lucrare, sinterizarea fără presiune la o temperatură mai scăzută de 1150°C a pulberilor de policristal de zirconiu tetragonal (Y-TZP) stabilizate cu ytriu, preparate printr-o tehnică coloidală, a permis reținerea mărimii granulelor nanocristaline (~110 nm)^[7].

Pentru 2Y-TZP s-au obținut o duritate maximă de ~13 GPa și o duritate la rupere de ~14 MPa m^{1/2}. Pentru comparație, se poate observa că ceramica convențională Y-TZP cu granulație submicronică (<1 μ m) (presată la cald, 1450°C) prezintă o duritate de ~11 GPa și o duritate maximă la rupere de ~10 GPa ^[8].



a)



b)

Figura 17.1. Imagini TEM în câmp luminos reprezentative pentru diferite nanoceramice dense: (a) nanoceramică 3Y-TZP, plasmă scânteie sinterizată la 1200°C timp de 5 minute ^[1]; (b) mărimea granulelor la scară nanometrică a SiC (~70 nm) după HIPing de SiC ^[11].

 α -Al₂O₃ nanocristalin cu dimensiuni ale granulelor de ~150 nm, dezvoltat prin sinterizare la presiune înaltă (~1 GPa, ~1000°C), a prezentat o duritate excelentă de ~25 GPa, iar această valoare este mai mare decât cea a aluminei monolitice convenționale (~20 GPa) ^[9]. SPS a fost, de asemenea, utilizat pentru a dezvolta ceramică nanocristalină β-Si₃N₄ la 1600°C ^[10].
Dimensiunea granulelor nanoceramice a fost de ~68 nm, ceea ce a dus la o duritate mare de 18 GPa, mai bună decât ceramica convențională β -Si₃N₄ (~16 GPa). Sinter-forging a fost, de asemenea, utilizat pentru a dezvolta SiC nanocristalin dens (~97% ρ th), cu dimensiunea granulelor de ~60 nm ^[11]. O imagine de microscopie electronică cu transmisie în câmp luminos (TEM) care dezvăluie microstructura la scară mai mică a nanoceramicului SiC dezvoltat este prezentată în Figura 17.1b.

Din discuția anterioară, este evident că dezvoltarea ceramicii nanocristaline în vrac, fără armătură în faza a doua, poate fi realizată cu succes prin tehnici avansate de sinterizare, cum ar fi presarea izostatică la cald sinter (sinter-HIPing) și SPS. De asemenea, combinația judicioasă a noii preparate de pulbere cu tehnici de sinterizare ajută la menținerea grăunților nanocristalini în produsele densificate. După cum am menționat mai devreme, nanoceramicile au avantaje distincte în ceea ce privește duritatea și rezistența superioară. Cu toate acestea, nu a fost raportată nicio îmbunătățire semnificativă a tenacității la fractură la monoliții nanocristalini. Pentru a cupla îmbunătățirea tenacității la fractură cu alte beneficii, se recomandă proiectarea nanocompozitului [12]. Următorul capitol (Capitolul 18) arată cum optimizarea atentă a procesării și a ajutoarelor de sinterizare poate duce la dezvoltarea de nanocompozite ceramice pe bază de WC cu rezistență la rupere destul de mare.

17.2. NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE Al₂O₃

În comparație cu alte ceramice oxidice, densificarea aluminei monolitice până la o densitate aproape teoretică, cu microstructură la scară nanometrică este dificilă, chiar și folosind unele dintre tehnicile avansate de sinterizare. Acest lucru se datorează faptului că alumina (în special, γ -alumina) necesită o temperatură de sinterizare comparativ mai mare, din cauza densificării lente a γ -aluminei - și acest lucru poate fi atribuit transformării de fază controlată de nucleare de la γ - la α -alumină. O astfel de tranziție de fază duce, de asemenea, la formarea unei structuri vermiculare interblocate, care este dăunătoare densificării ^[13, 14].

Odată cu apariția SPS, densificarea γ -aluminei cu duritate mai bună a fost posibilă la temperaturi mai mici decât temperatura de transformare γ -la- α (1200°C)^[15]. Cu toate acestea, orice îmbunătățire vizibilă a tenacității la rupere și a rezistenței la rupere nu se măsoară cu alumină monolitică nanocristalină. Un rezumat al condițiilor de procesare este prezentat în Tabelul 17.1. Zhan și colab. ^[16] au raportat o duritate modestă la rupere de ~3,30 MPa m^{1/2} pentru alumina monolitică (dimensiunea granulelor ~350 nm). Tenacitatea la rupere încă mai

mică de \sim 3,03 MPa m^{1/2}, în alumină nanocristalină (\sim 150 nm), a fost măsurată de Mishra și Mukherjee ^[13].

Pentru a obține ceramică pe bază de alumină cu rezistență mai mare la rupere și duritate la rupere, abordarea nanocompozitului a fost raportată a fi destul de reușită. Printre diferitele nanocompozite de alumină, nanocompozitele Al_2O_3 –SiC, caracterizate prin dispersii uniforme de nano-SiC într-o matrice submicroană de Al_2O_3 , au fost investigate pe scară largă. a dus la o creștere semnificativă a rezistenței la rupere (chiar >1 GPa, în comparație cu ~350 MPa pentru Al_2O_3 monolitic) împreună cu o îmbunătățire modestă a tenacității la rupere (~4 MPa m^{1/2}, comparativ cu ~3 MPa m^{1/2} pentru alumina monolitică).).

Deformarea fisurilor și a legăturii fisurilor prin armături nano-SiC au fost atribuite proprietăților de fractură îmbunătățite ale nanocompozitelor. Reducerea mărimii și densității defectelor datorită rafinamentului microstructural a fost identificată ca un alt motiv major pentru rezistența sporită la rupere. Sunt disponibile mai multe publicații de cercetare și articole de revizuire, care demonstrează îmbunătățirea proprietăților mecanice ale aluminei armate cu nano-SiC ^[12, 18, 19, 21, 22]. alte mecanisme de întărire, cum ar fi întărirea prin transformare ca pentru ZrO₂ ^[22], comutarea domeniului feroelastic ca pentru BaTiO₃ ^[23] și ZrO₂ ^[24] și întărirea piezoelectrică pentru Nd₂Ti₂O₇ ^[16].

Tabe	Tabelul 17.1. Proprietăți mecanice ale nanocompozitelor ceramice Al2O3 procesate prin											
SPS și tehnici (SPS și tehnici convenționale de sinterizare [55]											
	,		1			Dogi						

Sistem (material)	Conditii de prelucrare	Viteza de încălzire (K/min)	Dimensiunea grăunților (nm)	Duritate (GPa)	Rezistența la rupere (KIC) (MPa m1/2)	Rezi stenț a la înco voie re (înd oire în trei pun cte) (MP a)	Remarci
Alumină	SPS la 1150-	370	600	21-22	3.5	-	Microstructura a
monolitică	1300 °C timp						conținut granule
	de 3 minute						submicronice și a
Alumină							dat o duritate mai
monolitică	HPS	-	152	25	3.0	-	mare decât

							alumina
γ-Al2O3–	SPS la 1100 °C	500					microcristalină
(20vol%)	timp de 3		α-Al2O3: 96	15.2	8.9	-	Alumina
3Y-TZP	minute		ZrO2: 265				monolitică
							nanocristalină
γ-Al2O3–	SPS la 1125 °C						arată mai jos
(20vol%)	timp de 3	500		26.1	6.2	-	tenacitatea la
SiCw	minute		γ-Al2O3: 500				fractură.
	SPS la 1450 °C						Încorporarea de
	fără timp de			19	4.0	980	zirconiu aproape
	menținere						nanocristalin are
A12O3-		600					ca rezultat o
(5vol%)SiC							creștere mare a
							tenacității la
			~ ~				fractură.
			nano-SiC				Granulele
							nanocristaline de
							alumină măresc
							duritatea, în timp
							ce întărirea
							mustaților
							îmbunătățește
							duritatea la rupere.
							Dispersiile nano-
							SiC intragranulare
							au condus la o
							creștere
							extraordinară a
							rezistenței.

Zhan et al. ^[24] au dezvoltat nanocompozit Al₂O₃ durificat cu ZrO₂ printr-o cale SPS. Nanocompozitul, densificat la 1100°C (viteza de încălzire de 500°C/min), a avut o microstructură mai fină cu dimensiunea granulelor matricei de alumină de 96 nm și armăturile din zirconiu având o dimensiune de 265 nm. O combinație de proprietăți mecanice, în special, duritate de aproximativ 15,2 GPa și duritate la rupere de aproximativ 8,9 MPa m^{1/2} au fost înregistrate cu nanocompozitul dezvoltat Al₂O₃–(20vol%) ZrO₂. S-a constatat că creșterea tenacității se datorează comutării domeniului feroelastic al zirconului tetragonal ultrafin (tZrO₂). Trebuie remarcat faptul că, în ciuda prezenței unei cantități semnificative de fază ZrO₂ mai moale, duritatea ridicată a fost măsurată ca o consecință directă a rafinamentului microstructural până la regimul nanocristalin.

În ceea ce privește nanocompozitele Al₂O₃–SiC, SPS de pulberi de Al₂O₃–(5 vol%) SiC la 1450°C a dus la un nanocompozit ceramic intragranular complet densificat ^[20, 21]. Nanocompozitele au prezentat o rezistență superioară de aproximativ 980 MPa, ceea ce este mult mai mare decât cei 350 MPa măsurați în mod normal cu Al₂O₃ monolitic. Îmbunătățirea proprietăților este în consens cu descoperirile anterioare ale lui Niihara, pentru nanocompozitele Al₂O₃–(5–10 vol%) SiC presate la cald ^[12]. Gao și colab. de asemenea, a fabricat nanocompozite Al₂O₃–SiC–ZrO₂(3Y) prin SPS în condiții similare și a obținut o rezistență chiar superioară de ~1,2 GPa ^[20]. În ciuda încorporării de ZrO₂, nanocompozitul a prezentat o duritate modestă la rupere de aproximativ 4 MPa m^{1/2} (puțin superioară celei a aluminei monolitice ~3,5 MPa m^{1/2}).

Cu toate acestea, a fost măsurată o duritate ridicată de aproximativ 19 GPa, similară cu cea a aluminei pure. O metodă nouă de preparare a nanocompozitelor Al₂O₃-SiC utilizează infiltrarea matricei poroase de alumină de către precursor de policarbosilan, urmată de sinter-HIPing ulterioară ^[25]. Sinterizarea la 1800°C, urmată de HIPing la 1700°C, a permis densificarea aproape teoretică a Al₂O₃. (vol%) nanocompozite SiC (~3–8). Nanocompozitele au avut o duritate de ~5 MPa m $^{1/2}$, indiferent de conținutul de armătură. Un nanocompozit pe bază de alumină, care conține Ti $(C_{0.7}N_{0.3})$ nanocristalin (30% în greutate și nano-SiC (5%) ca faze secundare, a fost, de asemenea, obținut prin presare la cald la 1650°C (30 MPa) [26]. Nanocompozitul obținut a prezentat o rezistență ridicată la rupere de ~ 8 MPa m^{1/2}, împreună cu o rezistență îmbunătățită considerabil de ~800 MPa. În conformitate cu modelele de întărire disponibile ^[17, 27], modificarea modului de fractură și obstrucția propagării fisurilor de către nanoreintarituri au fost identificate drept posibile motive pentru proprietătile de fractură îmbunătățite. O altă abordare de procesare a dezvoltării nanocompozitelor Al₂O₃-(18vol%) SiC a fost presarea reactivă la cald a unui amestec de pulbere, care conține mulit, aluminiu și carbon. Investigația TEM a constatat prezența particulelor de SiC nanocristaline în granulele de alumină ale matricei, în timp ce armăturile de SiC submicronice au fost localizate în regiunile intergranulare (Fig. 17.2a). Nanocompozitul a prezentat o rezistență bună de ~800 MPa, cu o tenacitate moderată la rupere de \sim 3,1 MPa m^{1/2} [28].

Printre diferitele nanocompozite pe bază de Al₂O₃, combinația de măcinare cu bile de înaltă energie (HEBM) și SPS (1480°C, 4 minute) de amestec de pulbere de Ti, grafit și Al₂O₃ a permis obținerea nanocompozitului Al₂O₃–(35 vol%) TiC (mărimea granulelor: Al₂O₃, 400 nm și TiC, 200 nm; vezi Fig. 17.2b). S-a raportat că nanocompozitele in situ Al_2O_3 -TiC au avut o rezistență la rupere mai bună de ~950 MPa, în comparație cu cea a compozitelor microni Al_2O_3 -TiC presate la cald (~800 MPa). Cu toate acestea, duritatea (~20 GPa) și duritatea la rupere (~4 MPa m^{1/2}) au fost comparabile, indiferent de calea de prelucrare ^[29]. Rafinamentul microstructural a dus la creșterea rezistenței.



Figura 17.2. Microstructuri ale nanocompozitelor ceramice care arată (a) micrografie TEM a nanocompozitelor alumină-carbură de siliciu consolidate prin presare la cald reactivă ^[20]; (b) Imaginea TEM și modelele de difracție ale zonei selectate (SADP) ale nanocompozitului Al₂O₃-TiC, dezvoltate in situ printro combinație de frezare cu bile de înaltă energie (HEBM) și SPS ^[29]

Într-o abordare diferită s-a încercat încorporarea fazei ceramice piezoelectrice la scară nanometrică în matricea de alumină. Zhan și colab. ^[16] au dezvoltat nanocompozit Al₂O₃– Nd₂Ti₂O₇ prin SPS la 1000–1150°C. Nanocompozitele Al₂O₃–(9vol%) Nd₂Ti₂O₇ au avut o duritate mai bună la rupere de 5,7±0,4 MPa m^{1/2}. Creșterea tenacității la rupere, față de duritatea scăzută la rupere a α -Al₂O₃ pur (3,30±0,14 MPa m^{1/2}), a fost atribuită conversiei energiei mecanice în energie electrică în timpul deformării localizate în prezența fazei a doua piezoelectrice (Nd₂Ti₂O₇). În munca lor ulterioară, nanocompozitul dens de γ -Al₂O₃ – (7,5 vol%) BaTiO₃ a fost densificat prin SPS în condiții similare. Dimensiunea medie a granulelor a matricei de alumină a fost menținută la 190 nm, cu dimensiunea BaTiO₃ sub 100 nm. Duritatea la rupere a fost crescută în mod apreciabil la 5,3±0,3 MPa m^{1/2} datorită efectului de schimbare a domeniului ^[30, 31].

Nanocompozitul Al₂O₃-(10vol%) Nb a fost densificat prin sinterizare de înaltă presiune (2 GPa) la 900°C ^[32]. Încorporarea unei faze metalice (Nb) a dus la obținerea unei tenacități mai mari la rupere (~8 MPa m^{1/2}). Interesant este că încorporarea unei faze metalice nu a redus duritatea excelentă a ceramicii de alumină, iar compozitul poseda o duritate de 20-23 GPa. Această proprietate mecanică superioară a fost atribuită granulelor de matrice nanocristaline (~40 nm). Mishra și Mukherjee ^[32] au raportat, de asemenea, prepararea nanocompozitului de diamant Al₂O₃-(6 vol%) (matrice cu grăunți de ~100 nm grăunți), care poseda duritate mare de 32 GPa.

Se poate concluziona din literatura de specialitate privind relațiile procesaremicrostructură-proprietate ale nanocompozitelor pe bază de alumină că apariția SPS a declanșat și a ajutat dezvoltarea nanocompozitelor cu granulație ultrafine pe bază de alumină.

Cel mai semnificativ progres a fost o creștere de trei ori a durității la fractură. În plus, încorporarea unei faze mai moale pentru a spori duritatea la rupere a fost realizată fără a compromite duritatea. O comparație a proprietăților mecanice ale diferitelor nanoceramice și nanocompozite pe bază de alumină cu alumina convențională este rezumată în Figura 17.3.

La observarea critică a figurii 17.3, zenitul în rezistență poate fi văzut la o armătură de 5 vol% SiC. Nanocompozitele prezintă întotdeauna o rezistență mai mare în comparație cu cea a ceramicii convenționale de alumină. O observație similară, în ceea ce privește doar armarea cu SiC, a fost făcută inițial de către Niihara ^[12]. În plus, Sun și colab. au raportat nanoparticule de SiC 5vol% ca armătură optimă pentru a obține întărirea maximă a nanocompozitului Al₂O₃– SiC ^[21]. Un comportament similar, în ceea ce privește tenacitatea la fractură, a fost prezis pe baza unui studiu de modelare teoretică realizat de Levin și colaboratorii ^[33]. În plus, reducerea rezistenței cu conținut crescut de aditiv a fost atribuită efectelor de aglomerare. Cu toate acestea,

trebuie subliniat aici că nu a apărut niciun motiv universal acceptat pentru a explica această variație a proprietății de fractură cu conținut de armătură.



Figura 17.3. Comparația proprietăților mecanice ale diferitelor nanoceramice și nanocompozite pe bază de alumină^[55]

17.3. NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE ZrO2

Printre diferitele ceramice structurale, policristalele de zirconiu tetragonal (TZP), având în vedere rezistența ridicată la rupere, au fost investigate pe scară largă. Rezistența ridicată la rupere a Y-TZP (2–20 MPa m^{1/2}) provine din ecranarea vârfului fisurii prin creșteri de volum datorită transformării induse de stres a t-ZrO₂ metastabil în zirconiu monoclinic stabil (m-ZrO₂) în vârful fisurii. câmpul de stres, un fenomen cunoscut sub numele de întărire prin transformare ^[22]. În ciuda faptului că au o duritate ridicată la rupere și o rezistență excelentă (700–200 MPa), monoliții convenționali TZP posedă o duritate mai mică (10–11 GPa), în comparație cu alte ceramice structurale, cum ar fi Si₃N₄ sau Al₂O₃. În lumina acestei limitări, s-a încercat încorporarea armăturilor dure (cum ar fi ZrB₂, TiB₂) și, în special, dezvoltarea de nanoceramice și nanocompozite pe bază de TZP.

Yoshimura și colab. ^[34] de nanocompozite ZrO_2 –Al₂O₃ sinterizate folosind calea SPS, iar microstructura este caracterizată prin granule de matrice nanodimensionate (~50 nm) (ZrO₂). Jiang și colegii ^[35] au fabricat nanocompozite ZrO₂ (2Y)–(5–40 vol%) WC prin presare la cald la 1450°C (1 oră). Nanocompozitele (cu 40 vol% nano-WC) posedă o combinație excelentă de proprietăți mecanice, cum ar fi rezistența de ~2 GPa, duritatea de ~15 GPa și tenacitatea la rupere de ~9 MPa m^{1/2}. Valorile rezistenței și durității au fost mai bune decât compozitele convenționale monolitice ZrO_2/ZrO_2 –WC, care conțin procente similare în volum de WC de dimensiuni micron^[5].

Hirvonen și colab. ^[36] au obținut nanocompozit zirconiu-zircon (ZrSiO₄) prin adoptarea reacției dintre zirconiu și cordierit prin sinterizarea convențională fără presiune. Microstructura a fost caracterizată prin granule submicronice de ZrO₂ (~200 nm) și o fază sticloasă intergranulară de zircon. O observație interesantă a fost scăderea semnificativă a conductibilității termice, când s-a folosit 15 vol% cordierit în pulberile precursoare. Cu 20 vol% cordierit, compozitele sinterizate la 1500°C au prezentat o conductivitate termică chiar mai mică de 2 W/m·K. Aceste rezultate indică cumva că conductivitatea termică scăzută observată poate fi corelată cu microstructura ultrafină.

În încercările de a dezvolta materiale prelucrabile pe bază de ZrO₂, Li și colab. ^[37] au fabricat nanocompozite ZrO₂ prin dispersarea particulelor de BN în matricea de ZrO₂. Experimentele lor au demonstrat că nanocompozitele ZrO₂(3Y)-BN pot fi sinterizate prin presarea la cald a particulelor de ZrO₂ acoperite cu BN nanocristaline la 1400°C. Au fost dezvoltate nanocompozite ceramice intergranulare cu dispersie de h-BN nanocristalin la granițele matricei submicronice ZrO₂. S-a observat că, deși proprietățile mecanice s-au degradat într-o oarecare măsură cu adăugarea de BN (până la 30% vol.), totuși proprietățile au fost cu mult superioare celor ale microcompozitele au prezentat o rezistență ridicată de ~ 800 MPa și o tenacitate la rupere de ~ 8 MPa m^{1/2}, în timp ce microcompozitele de compoziție similară au avut o rezistență moderată de ~ 500 MPa și o tenacitate la rupere mai mică de ~ 500 MPa. ~5 MPa m^{1/2}.

17.4. STUDIU DE CAZ

17.4.1. Nanoceramice policristale de zirconiu tetragonal stabilizate cu yttria

Această secțiune rezumă rezultatele experimentale pentru a ilustra modul în care nanoceramica policristal de zirconiu tetragonal (Y-TZP) stabilizat cu ytria cu duritate mare (~14,5 GPa) poate fi obținută la o temperatură de sinterizare mai mică de 1200°C folosind o cale SPS. Pentru a optimiza condițiile de procesare, pulberile ZrO₂ coprecipitate cu ytria 3 mol% disponibile comercial (clas Tosoh TZ-3Y) au fost sinterizate la o viteză mare de încălzire de aproximativ 600°C/min la diferite temperaturi în intervalul 1100-1300°C.

Privind Tabelul 17.2, se poate observa superioritatea rutei SPS față de ruta convențională de presare la cald (HP). Li și Gao au putut atinge densitatea completă după

tratamentul SPS (viteză de încălzire 600°C/min) la 1400°C timp de 3 minute, în timp ce aceiași autori au obținut densitatea completă la 1180°C cu un timp de menținere de 9 minute ^[38]. De menționat că avantajul specific al procesului SPS nu este trecerea generală la o temperatură de sinterizare mai scăzută (1200°C), ci timpul de sinterizare mai scurt (5 minute) datorită mecanismelor de densificare mai rapide.

Imaginea TEM în câmp luminos (Fig. 17.1) confirmă prezența unor granule mai fine de zirconiu tetragonal (70–80 nm). Cu toate acestea, se observă, de asemenea, prezența granulelor de t-ZrO₂ mai grosiere (110–130 nm). Evaluând critic datele prezentate în Referința ^[1], se observă că mărimea granulelor 3Y-TZP sinterizat fără presiune, densificat la 1200°C timp de 2 ore, se află în jurul valorii de 240–280 nm. Observarea unor granule mult mai fine (~100 nm) poate fi atribuită vitezei de încălzire extrem de ridicate (650°C/min) și timpului de menținere mai mic (5 minute). În plus, având în vedere dimensiunea cristalului pulberii de pornire (27 nm), Figura 17.1 indică clar că densificarea completă fără a promova creșterea semnificativă a grăunților este fezabilă pe ruta SPS.

Observând datele prezentate în Tabelul 17.1, se obține o duritate considerabil mai mare, de aproximativ 14,5 GPa, în nanoceramica TZP procesată cu SPS, în contrast cu duritatea mai mică (12 GPa) în Y-TZP presat la cald. Se poate observa că duritatea ceramicii Y-TZP în intervalul 12-13 GPa este raportată în mod obișnuit în literatură ^[8]. Figura 17.4 prezintă grafic duritatea în funcție de dimensiunea granulelor pentru ZrO₂ monolitic (3Y), precum și pentru compozitele ZrO₂–ZrB₂. Pe baza discuției anterioare și a figurii 17.4, se poate concluziona că dezavantajul ZrO₂, în ceea ce privește duritatea mai mică, poate fi ocolit prin rafinarea grăunților până la nivel nanocristalin. Datele de duritate la rupere sunt rezumate în Tabelul 17.2 și reprezentate grafic în Figura 17.5. Diferența în datele de duritate pot fi interpretate în termeni de diferență în stabilizarea matricei ZrO₂. O scădere a conținutului total de ytriu de la 3 la 2 mol% îmbunătățește considerabil duritatea la rupere de la 6,9 la 10,0 MPa m^{1/2}.

17.4.2. Compozite nanoceramice ZrO₂–ZrB₂

Rezultatele experimentale obținute cu nanocompozite ZrO₂–ZrB₂ sinterizate cu plasmă scânteie sunt prezentate în această secțiune, pentru a aborda unele probleme specifice, inclusiv (1) dacă compozitele pe bază de ZrO₂ cu armături ZrB₂ pot fi densificate în condițiile SPS optime pentru TZP, (2) dacă se poate obține o duritate îmbunătățită în compozite atunci când se încorporează 30 vol% ZrB₂ și (3) dacă duritatea poate fi adaptată prin variarea stabilizării matricei ZrO₂, precum și prin reținerea granulelor mai fine de ZrO₂. Pentru a dezvolta compozite nanoceramice ZrO₂–ZrB₂, experimentele SPS au fost efectuate în condiții optime de densificare pentru 3Y-ZrO₂ (1200°C, 5 minute); S-a folosit 30 vol% 5 ZrB₂ ca armătură și toate compozitele pe bază de ZrO au fost sinterizate la mai mult de 97% pth după SPS la 1200°C timp de 5 minute. Rezultatele sunt prezentate în detaliu în altă parte ^[39].

Tabelul 17.2. Proprietăți mecanice ale nanocompozitelor ceramice ZrO₂ procesate prin SPS și tehnici convenționale de sinterizare (luat din referința [55])

Sistem (material)	Metoda de obținer e	Viteza de încălzir e (K/min)	Dimensiune a grăunților (nm)	Duritat e (GPa)	Tenacitate a la rupere (KIC) (MPa m ^{1/2})	Rezistenț a la încovoier e (îndoire în trei puncte) (MPa)	Remarci
$\overline{\mathrm{ZrO}_2}(3\mathrm{Y})$	SPS la	600	70-80	14.5	-	-	Duritate ridicată
	1200 °C						datorită microstructurii
	5 minute						nanocristaline
ZrO ₂ -(30			ZrO ₂ : 100–				Prezența
vol%) ZrB2	SPS la	600	300 ZrB2:2000–			-	granulelor de
2122	1200 °C		3000	14	9.9		matrice
	pentru						nanodimensionat
ZrO ₂ -	5 minute					2	e și a armăturilor
(40vol%) WC							dure
			WC				îmbunătățesc
			nanocristalin,	14.8	9.4		duritatea
			în matrice de microcristali				Proprietăți
			n				îmbunătățite în
			ZrO2				raport cu
							compozițiile
							similare care
							conțin
							WC
							microcristalin



Figura 17.4. Variația durității compozitelor monolitice ZrO₂ (3Y) precum și ZrO₂-(30 vol%) ZrB₂ în funcție de dimensiunea granulelor. Observați întărirea semnificativă cu reducerea mărimii granulelor sub 100 nm ^[55].



Figura 17.5. Variația durității și tenacității la indentare față de stabilizarea ytriei matricei ZrO₂ pentru nanocompozitele ZrO₂–(30%) ZrB2 sinterizate cu plasmă scânteie. Diferite simboluri reprezintă proprietățile mecanice măsurate cu diferite compozite bazate pe matrice ZrO₂ prelucrată din pulberi de ZrO₂ coprecipitate sau mixte: ■, H_{v10} ale gradelor mixte; □, Hv10 a gradelor coprecipitate; ▲, KIC a gradelor coprecipitate (folosind formulele Palmqvist); Δ, KIC al gradelor mixte (folosind formulele Palmqvist)^[39].



Figura 17.6. Fractograf de microscopie electronică cu scanare (SEM) al nanocompozitelor ZrO₂–(30vol%) ZrB2 dezvoltate prin SPS ^[39]

Microstructurile compozitelor procesate cu SPS au fost caracterizate de particule ZrB₂ mai grosiere tabulare alungite (~2–3 μ m) și granule echiaxiale ale matricei nano-ZrO₂ (~100– 200 nm). Având în vedere un astfel de asamblare de fază, aceste compozite au fost denumite compozite nano/microcristaline (Fig. 17.6). Nanocompozitele ZrO₂–ZrB₂ au prezentat o duritate superioară de ~14 GPa, duritatea la rupere variind între 4 și 10 MPa m^{1/2}, în funcție de stabilizarea Y₂O₃. Întărirea prin transformare a fost identificată ca principalul mecanism de întărire, împreună cu contribuția limitată a deformarii fisurilor de către armăturile ZrB₂ dure. Datele de proprietăți mecanice, prezentate în Figura 17.4 și Tabelul 17.2, dezvăluie câteva fapte interesante privind comportamentul mecanic al compozitelor nanoceramice de zirconiu dezvoltate. Datele E-modulus, așa cum sunt prezentate în Tabelul 17.2, arată că adăugarea de ZrB₂ a crescut valorile modulului până la ~266 GPa. În ceea ce privește duritatea (vezi Tabelul 17.2), compozitele nanoceramice procesate cu SPS sunt caracterizate de duritate moderată variind în intervalul 12-14 GPa. Este important că nu a fost înregistrată nicio îmbunătățire observabilă a durității, în ciuda faptului că s-au încorporat 30% vol de particule mai dure de ZrB₂.

Astfel de observații pot fi raționalizate pe baza unor observații similare făcute în alte sisteme ceramice ^[40-42]. Într-un studiu anterior, Green a măsurat duritatea mai mică de 10–12 GPa în compozitele Al2O3–(10 vol%) $ZrO_2^{[40]}$. O astfel de observație a fost atribuită prezenței microfisurilor, formate din cauza răcirii postfabricare. Într-o altă lucrare, Chamberlain și colab. ^[41] au obținut o duritate mai mică de 14,5 GPa într-un ZrB_2 monolitic sinterizat fără presiune

(2150°C, 9 ore, atmosferă de heliu). În contrast, duritatea mult mai mare de 23 GPa a fost înregistrată cu ZrB₂ monolitic presat la cald (1900°C, 45 >minute, vid). O astfel de diferență semnificativă de duritate a fost atribuită diferențelor în dimensiunile ZrB₂, care sunt mai mari în materialul sinterizat fără presiune (dimensiune medie ~ 9,1 µm). Observație similară au făcuto și Lee și Speyer ^[42], care au înregistrat o scădere a durității de la 18,3 GPa la 16,5 GPa, ca urmare a creșterii granulei de la 2,2 µm la 3,1 µm, respectiv, în cazul sinterului fără presiune (90% densitate teoretică) monolitic B₄C. Din punct de vedere mecanic, frecvența cu care este împiedicată mișcarea luxațiilor va scădea odată cu creșterea mărimii granulelor, iar aceasta poate scădea solicitarea necesară deformării ^[41, 42].

Absența oricărei creșteri observabile a durității în compozitele SPSed poate fi atribuită în plus atât efectului de microcracare, cât și dimensiunii mai grosiere a particulelor de ZrB₂. În materialele ZrO₂–ZrB₂ dezvoltate, tensiunea reziduală termică este dezvoltată din cauza a doi factori, așa cum s-a discutat în capitolele anterioare ^[43, 44]. Din cauza tensiunii reziduale de tracțiune din ZrO₂, microfisurarea poate apărea fie în timpul răcirii postfabricare, fie în regiunea indentată. Pe lângă posibila contribuție de la microcracare, particulele mai grosiere de ZrB₂, ca în alte sisteme ceramice ^[45–47], pot provoca scăderea durității compozitelor nanoceramice ZrO₂– ZrB₂. În ceea ce privește măsurarea tenacității, duritatea materialelor fragile este raportată a fi dependentă de tehnicile de testare,45–51 care sunt clasificate pe scară largă în metode de fisurare lungă și fisurare scurtă. În estimarea valorilor de duritate ale nanocompozitelor ZrO₂– ZrB₂, sunt utilizate diferite modele de mecanică a fracturii de indentare: a) Modelul lui Anstis^[48] pentru fisuri radial-mediane (*l/a* > 2,5),

$$K_{IC} = \eta (E/H)^{1/2} P/c^{3/2}$$
 17.1

unde E este modulul elastic, H este duritatea Vickers, P este sarcina indentată și c este jumătate din lungimea fisurii;

b) ecuația de duritate pentru fisuri de tip Palmqvist (0,25 < l/a < 2,5)^[47],

$$K_{IC} = \eta(E/H)^{2/5} P/(al^{1/2})$$
 17.2

where 2a is the average indent diagonal length, 2c is the crack length, and l=c-a.

Kaliszewski și colegii de muncă ^[50] au raportat că poate fi utilizată o valoare adecvată de η =0,019. Într-o lucrare anterioară, Niihara și colab. ^[51] au determinat experimental valoarea lui η să fie 0,0089 și 0,0122 pentru rapoarte *l/a* variind în intervalul 0,25–2,5 și, respectiv, 1–2,5. Folosind η =0,0089, duritatea nanocompozitelor ZrO₂–ZrB₂ a fost estimat. O scădere a conținutului total de Y de la 3 la 2% mol crește duritatea de la 6,9 la 11,4 MPa m^{1/2}. Din cauza unei creșteri mai mari a tenacității prin scăderea conținutului de Y de la 2,5 la 2,0 mol% mai degrabă decât prin scăderea conținutului de Y de la 3,0 la 2,5 mol%, a fost dezvoltat și un compozit cu matrice ZrO₂ având 2,25 mol% Y-stabilizare. Estimarea tenacității pentru compozitul TM2.25B a indicat o îmbunătățire moderată a tenacității, așa cum au relevat datele KIC: 8,7 MPa m^{1/2} pentru gradul TM2.25B, comparativ cu 7,8 MPa m^{1/2} pentru gradul TM2.5B. În general, datele de duritate indică faptul că duritatea poate fi adaptată prin optimizarea cu atenție a stabilizării Y a matricei ZrO₂.

În ceea ce privește relația microstructură-tenacitate, trebuie luat în considerare efectul mărimii granulelor asupra tenacității. În nanocompozitele SPSed ZrO₂–ZrB₂, granulele t-ZrO₂ mai fine (100–300 nm) sunt păstrate și astfel de granule mai fine sunt, de asemenea, capabile să se transforme în câmpul de stres la vârful fisurii, ceea ce duce la o duritate mai mare de transformare a nanocompozitelor. O astfel de microstructură mai fină din zirconiu (în cazul monoliților Y-TZP) ar trebui să fie extrem de stabilă și să nu sufere transformare la vârful fisurii, conform rapoartelor anterioare din literatura de specialitate [8, 13, 52, 53].

Un alt factor important, în afară de conținutul de ytriu și dimensiunea granulelor, este stresul rezidual. Din cauza nepotrivirii coeficientului de dilatare termică, așa cum sa menționat mai devreme, grăunții de ZrO₂ sunt supuși unei tensiuni reziduale și, prin urmare, solicitarea critică necesară pentru a induce transformarea granulelor de ZrO₂ în vârful fisurii ar fi mai scăzută conform literaturii stabilite [51–53]. Aceasta crește transformabilitatea t-ZrO₂.

Interacțiunea calea fisurii-microstructură în nanocompozitele SPSed este prezentată în Figura 17.7. Figura 17.7 dezvăluie creșterea sinuozității traiectoriei fisurii (mai mult ca o cale de fisurare sinusoidală) din cauza deflexiunii fisurii de către particulele de ZrB₂. O observare mai atentă a figurii 17.7 indică, de asemenea, dezlegarea fisurii a ZrB₂, în jurul interfeței ZrO₂/ZrB₂. Toate aceste observații indică faptul că atât deformarea fisurii, cât și deconectarea crack wake contribuie, de asemenea, la obținerea unei tenacități ridicate de indentare în nanocompozitele ZrO₂–ZrB₂ procesate cu SPS.



Figura 17.7 Imagine SEM care dezvăluie deconectarea crack-wake a particulelor mai grosiere de ZrB₂ la interfața în nanocompozit T2B, SPSed la 1200°C timp de 5 minute (viteza de încălzire 600 K/min)^[39]

Rezumând, densitatea aproape teoretică a nanocompozitelor de zirconiu tetragonal stabilizat cu ytriu, întărite cu 30% vol de ZrB₂ printr-o cale SPS poate fi atinsă la 1200°C cu un timp de menținere de 5 minute și o viteză de încălzire de 600 K/min. Temperatura de sinterizare este cu 200–250°C mai mică, iar timpul total de procesare (~20–25 minute) este considerabil mai mic, în comparație cu procesele de densificare stabilite, cum ar fi presarea la cald sau sinterizarea. Materialele nanocompozite prezintă o microstructură mai fină, cu dimensiuni ZrB₂ de 2–3 μ m și ZrO₂ în intervalul 100–300 nm. Duritatea compozitelor dezvoltate rămâne moderată, variind în intervalul 12-14 GPa. Utilizarea atentă a datelor de indentare oferă o estimare a tenacității în intervalul 6-11 MPa m^{1/2}, în funcție de nivelul de stabilizare Y₂O₃ al matricei ZrO₂. O observație importantă a fost că întărirea transformării cu o matrice ZrO₂ având granule tetragonale mai fine (100–300 nm) are loc în nanocompozitele care conțin ZrB₂.

BIBLIOGRAFIE:

[1] B. Basu, J.-H. Lee and D.-Y. Kim, *Development of nanocrystalline wear resistant Y-TZP ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 87(9) (2004), 1771–1774.

[2] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Development of ZrO2-ZrB2 composites*, J. Alloys Comp. 334(1–2) (2002), 200–204.

[3] A. Mukhopadhyay, B. Basu, S. Das Bakshi and S. K. Mishra, *Pressureless sintering of ZrO2-ZrB2 composites: Microstructure and properties*,. Int. J. Refract. Metals Hard Mater. 25 (2007), 179.

[4] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Development of ZrO2-TiB2 composites: Role of residual stress and starting powders*, J. Alloys Comp. 365(1–2) (2004), 266–270.

[5] G. Anne, S. Put, K. Vanmeensel, D. Jiang, J. Vleugels and O. VanderBiest, *Hard, tough and strong ZrO2-WC composites from nanosized powders*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005), 55–63.

[6] M. Nygren and Z. Shen, On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering, Solid State Sci. 5 (2003), 125–131.

[7] O. Vasylkiv, Y. Sakka and V. V. Skorokhod, *Low temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia alumina nanoceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 86(2) (2003), 299–304.

[8] B. Basu, J. Vleugels and O. Van Der Biest, *Microstructure-toughness-wear relationship of tetragonal zirconia ceramics*, J. Eur. Cer. Soc. 24(7) (2004), 2031–2040.

[9] R. S. Mishra, C. E. Leshier and A. K. Mukherjee, *High pressure sintering of nanocrystalline y-Al2O3*, J. Am. Ceram. Soc. 79(11) (1996), 2989–2992.

[10] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R. J. Xie, Y. Zhu, Y. Yamamoto and H. Tanaka, *New strategies for preparing nanosized silicon nitride ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 88(4) (2005), 934–937.

[11] R. Vaben and D. Stover, *Processing and properties of nanophase non-oxide ceramics*, J. Mater. Process. Tech. 92–93 (1999), 77–84.

[12] K. Niihara, New design concept for structural ceramics-ceramic nanocomposites, J.Ceram. Soc. Jpn. 99(10) (1991), 974–982. The Centennial Memorial Issue.

[13] R. S. Mishra and A. K. Mukherjee, *Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites*, Mater. Sci. Eng. A 287 (2000), 178–182.

[14] F. W. Dynys and J. W. Halloran, *Alpha alumina formation in alum-derived gamma alumina*, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982), 442–448.

[15] G. D. Zhan, J. D. Kuntz, R. G. Duan and A. K. Mukherjee, *Spark-plasma sintering of silicon carbide whiskers (SiCw) reinforced nanocrystalline alumina*, J. Am. Ceram. Soc. 87(12) (2004), 2297–2300.

[16] G. D. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay and A. K. Mukherjee, *Alumina-based* nanocomposites consolidated by spark plasma sintering [J], Scr. Mater. 47 (2002), 737–741.

[17] M. Sternitzke, *ChemInform abstract: Structural ceramic nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997), 1061–1082.

[18] T. Ohji, Y. K. Jeong, Y. H. Choa and K. Niihara, *Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 81(6) (1998), 1453–1460.

[19] J. L. O. Merino and R. I. Todd, *Relationship between wear rate, surface pullout and microstructure during abrasive wear of alumina and alumina/SiC nanocomposites*, Acta Mater. 53(12) (2005), 3345–3357.

[20] L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa and S. D. D.
L. Torre, *Mechanical properties and microstructure of nano-SiC-Al2O3 composites densified by spark plasma sintering*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999), 609–613.

[21] X. Sun, J. G. Li, S. Guo, Z. Xiu, K. Duan and X. Z. Hu, *Intragranular particle residual* stress strengthening of Al2O3–SiC nanocomposites, J. Am. Ceram. Soc. 88(6) (2005), 1536–1543.

[22] B. Basu, *Toughening of Y-stabilized tetragonal zirconia ceramics*, Int. Mater. Rev. 50(4)(2005), 239–256.

[23] G. D. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay and A. K. Mukherjee, *Spark plasma sintered BaTiO3/Al2O3Al2O3 nanocomposites*, Mater. Sci. Eng. A 356 (2003), 443–446.

[24] G. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay and A. K. Mukherjee, A novel processing route to develop a dense nanocrystalline alumina matrix (<100>nm) nanocomposite material, J. Am.Ceram.Soc. 86(1), (2003), 200–202.

[25] D. Galuseka, J. SedláČeka, P. ŠvanČáreka, R. Riedel, R. Satet, and M. Hoffmann, *The influence of post-sintering HIP on the microstructure, hardness, and indentation fracture toughness of polymer-derived Al2O3–SiC nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 27(2–3) (2007), 1237–1245.

[26] H. Liu, C. Huang, J. Wang and X. Teng, *Fabrication and mechanical properties of* Al2O3/Ti(C0.7N0.3) nanocomposites, Mater. Res. Bull. 41 (2006), 1215–1224.

[27] W. Zhang, M. Sui, Y. Zhou, Y. Zhong and D. Li, *Orientated nanometer-sized fragmentation of TiC particles by electropulsing*, Adv. Eng. Mater. 4 (2002), 697–700.

[28] G. J. Zhang, J. F. Yang, M. Ando and T. Ohji, *Reactive hot pressing of alumina-silicon carbide nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004), 299–301.

[29] Y. Zhang, L. Wang, W. Jiang, L. Chen and G. Bai, *Microstructure and properties of Al2O3–TiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering from high-energy ball milled reactants*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006), 3393–3397.

[30] G. Winfield, F. Azough and R. Freer, *DiP224: Neodymium titanate (Nd2Ti2O7) ceramics,* Ferroelectrics 133 (1992), 181–186.

[31] G. H. Haertling, *Ferroelectric ceramics: History and technology*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999), 797–818.

[32] R. S. Mishra and A. K. Mukherjee, *Processing of high hardness-high toughness alumina matrix nanocomposites*, Mater. Sci. Eng. A 301 (2001), 97–101.

[33] I. Levin, W. D. Kaplan and D. G. Brandon, *Effect of SiC submicrometer particle size and content on fracture toughness of alumina-SiC nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 78(1) (1995), 254–256.

[34] M. Yoshimura, M. Sando, Y. H. Choa, T. Sekino and K. Niihara, *Fabrication of dense ZrO2-based nano/nano type composites by new powder preparation method and controlled sintering process*, Key Eng. Mater. 161–163 (1999), 423–426.

[35] D. Jiang, O. VanderBiest and J. Vleugels, ZrO2–WC nanocomposites with superior properties, J. Eur. Ceram. Soc. 27(2–3) (2007), 1247–1251.

[36] A. Hirvonen, R. Nowak, Y. Yamamoto, T. Sekino and K. Niihara, *Fabrication, structure, mechanical and thermal properties of zirconia-based ceramic nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 26(8) (2005), 1497–1505.

[37] Y. Li, J. Zhang, G. Qiao and Z. Jin, *Fabrication and properties of machinable 3Y–ZrO2/BN nanocomposites*, Mater. Sci. Eng. A 397 (2005), 35–40.

[38] W. Li and L. Gao, *Rapid sintering of nanocrystalline ZrO2 (3Y) by spark plasma sintering*,J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), 2441.

[39] B. Basu, T. Venkateswaran and D.-Y. Kim, *Microstructure and properties of spark plasma sintered ZrO2-ZrB2 nanoceramic composites*, J. Am. Ceram. Soc. 89(8) (2006), 2405–2412.

[40] D. J. Green, *Critical Microstructures for Microcracking in Al2O3-ZrO2 composites*, J. Am. Ceram. Soc. 65(12) (1982), 610–614.

[41] L. Chamberlain, W. C. Fahrenholtz and G. E. Hilmans, *Pressureless sintering of zirconium Diboride*, J. Am. Ceram. Soc. 89(2) (2006), 450–456.

[42] H. Lee and R. F. Speyer, *Hardness and fracture toughness of pressureless-sintered boron carbide (B4C)*, J. Am. Ceram. Soc. 85(5) (2002), 1291–1293.

[43] S. Schmauder and H. Schubert, *Significance of internal stress on the martensite transformation in yttria-stabilised tetragonal zirconia polycrystals during degradation*, J. Am. Ceram. Soc. 69(7) (1986), 534–540.

[44] R. N. L. Okamoto, M. Kusakaari, K. Tanaka, H. Inui and S. Otani, *Temperature dependence of thermal expansion and elastic constants of single crystals of ZrB2 and the suitability of ZrB2 as a substrate for GaN film*, J. Appl. Phys. 93(1) (2003), 88–93.

[45] D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer and A. H. Clauer, *Indentation fracture of WC-Co cermets*, J. Mater. Sci. 20 (1985), 1873–1882.

[46] P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness*, J. Am. Ceram. Soc. 64(9) (1981), 539–543.

[47] S. Palmqvist, Occurrence of crack formation during Vickers indentation as a measure of the toughness of hard materials, Arch. Eisenhuettenwes. 33 (1962), 629–333.

[48] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness*, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981), 553–557.

[49] B. R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992.

[50] M. S. Kaliszewski, G. Behrens, A. H. Heuer, M. C. Shaw, D. B. Marshall, G. W. Dransmann and R. W. Steinbrech, *Indentation studies on Y2O3-stabilized ZrO2: I, development of indentationinduced cracks*, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994), 1185–1193.

[51] K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982), 13–16.

[52] B. Budiansky, J. W. Hutchinson and J. C. Lambropoulos, *Continuum theory of dilatant transformation toughening in ceramics*, Int. J. Solids Struct. 19 (1983), 337.

[53] A. G. Evans, *Perspective on the development of high-toughness ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 73(2) (1990), 187–206.

[54] A. G. Evans and R. M. Cannon, *Toughening of brittle solids by martensitic transformations*, Acta Mater. 34(5) (1986), 761–800.

[55] A. Mukhopadhyay and B. Basu, *Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review*, Int. Mater. Rev. 52(4) (2007), 1–31.

CAPITOLUL 18. DEZVOLTAREA MICROSTRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILE NANOCOMPOZITELOR CERAMICE NON-OXIDATE

Proprietățile îmbunătățite, precum și cele noi, care pot fi obținute cu nanocompozitele ceramice în raport cu materialele convenționale au inspirat activități de cercetare semnificative privind sinteza compozitelor nanoceramice în sisteme ceramice importante din punct de vedere tehnologic ^[1–8]. Aceste nanocompozite pot fi clasificate în linii mari în două categorii ^[9]: (1) nanocompozite, fabricate prin dispersia particulelor de dimensiuni nanometrice în granule de matrice de dimensiuni micron sau la limitele de granule ale matricei și (2) nano/nanocompozite, în care granulele de matrice sunt, de asemenea, la scara nanocompozite. După o revizuire a dezvoltării nanocompozitelor pe bază de Si₃N₄, rapoartele privind dezvoltarea altor compozite sunt rezumate pe scurt. Important, acest capitol discută dezvoltarea nanocompozitelor pe bază de carbură de tungsten (WC) cu ZrO₂ și Co ajutoare de sinterizare și arată modul în care compoziția sistemului WC–ZrO₂–Co poate fi optimizată pentru a obține o combinație superioară de rezistență și tenacitate.

18.1. NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE Si3N4

Având în vedere proprietățile lor termomecanice excelente, materialele pe bază de Si₃N₄ sunt potențiali candidați pentru aplicații la temperaturi înalte. Cu toate acestea, s-a recunoscut pe scară largă că prezența fazelor amorfe ale granulelor, formate ca urmare a reacției cu aditivii utilizați pentru facilitarea sinterizării în fază lichidă, limitează într-o oarecare măsură aplicabilitatea acestora la temperatură ridicată. Această limitare poate fi depășită fie prin creșteri de rezistență datorate reducerii mărimii granulelor matricei, fie prin dispersia fazei cristaline ultrafine de-a lungul limitelor granulelor. În Tabelul 18.1, sunt rezumate proprietățile mecanice ale diferitelor nanocompozite pe bază de Si₃N₄.

Tabelul 18.1. Proprietăți mecanice ale nanoceramicelor și nanocompozitelor procesate prin SPS și tehnici convenționale de sinterizare (luat din referința ^[79])

Sistem (material)	Metoda de obținere	Viteza de încălzire (K/min)	Dimensiunea grăunților (nm)	Duritate (GPa)	Tenacitate a la rupere (KIC) (MPa m ^{1/2})	Rezistența la încovoiere (îndoire în trei puncte) (MPa)	Remarci
WC fără liant	SPS la 1900 °C		1x10 ⁶	24	-	1000	Conține grăunți foarte mari și prezintă o rezistență extrem de slabă la fisurare.
WC fără liant	PAS la 1963K Timp de 0.18 Ks		25	23	4	-	Creștere extraordinară a durității datorită prezenței grăunților nanocristalini
WC–(6%) Co	PS		Microcristalin (1–2µm) WC şi submicron (<1µm) ZrO2	18	14		Prezența liantului metalic sporește rezistența la rupere, dar reduce duritatea
WC–(10%) Co	SPS la 1000 °C pentru 510 min.	100	Matrice: <300 nm	18	12	-	Dimensiunea grăunților nanocristalini are ca rezultat creșterea durității
WC–(18%) MgO	PAS at 1963 K for 0.18Ks		MgO: 50 nm	15	14	-	Combinație de duritate ridicată (datorită microstructurii nanocristaline) și a rezistenței la rupere (datorită MgO)
Si3N4– (20vol%)SiC	HP la 1800 °C Pt 2h	-	-	-	-	1150, menținută până la 1200 °C	Dispersii intragranulare de SiC au inhibat creșterea grăunților și au condus, de asemenea, la la creșterea rezistenței

Park et al. ^[10] au raportat microstructura și proprietățile nanocompozitelor Si₃N₄–SiC prin presarea la cald a unui amestec de Si₃N₄ și β -SiC la 1800°C timp de 2 ore. Ei au raportat că tratamentul termic la 1500°C înainte de densificare a dus la dezvoltarea unei microstructuri caracterizată prin prezența particulelor nanocristaline de SiC la limitele granulelor ale matricei Si₃N₄ cu granulație fină. Nanocompozitul dezvoltat, cu armături nano-SiC de 20% vol, a avut o rezistență ridicată la încovoiere (~1150 MPa) la temperatura camerei, care a fost menținută până la 1200°C. Nanocompozitele Si₃N₄–SiC presate la cald, așa cum au fost dezvoltate de Oh și colab. ^[11] sunt caracterizate prin SiC nanocristalin intergranular și intragranular. Astfel de nanocompozite au prezentat, de asemenea, o rezistență superioară la temperatura camerei de ~1100 MPa și ~800 MPa la 1400°C. Hirano și Niihara ^[12] au raportat, de asemenea, că nanocompozitele Si₃N₄–(30 vol%) SiC (presate la cald la 1850°C, 1 oră, 30 MPa) au menținut o rezistență de ~ 1100 MPa la 1400°C, în timp ce pentru Si₃N₄ monolitic, rezistența a scăzut odată cu creșterea temperatura (~900 MPa la 1400°C). Într-o lucrare diferită cu nanocompozite monolitice Si₃N₄ și Si₃N₄–SiC presate la cald, s-a confirmat că nanocompozitele prezintă o rezistență și rezistență la rupere mult îmbunătățite la temperatura camerei, precum și la temperatură ridicată ^[13]. Rezultatele experimentale indică, de asemenea, că limitările impuse rezistenței la temperatură ridicată de faza limită a granulelor amorfe pot fi atenuate prin reducerea conținutului de aditiv ^[14, 15]. SPS a permis densificarea Si-amorfă - C–N, cu conținut redus de aditiv (~1% în greutate ytrie), la o temperatură nominală de 1600°C ^[14]. Predominant, sinterizarea în stare solidă a limitat creșterea granulelor de Si₃N₄ și SiC și a dus la un compozit nano/nanoceramic (Fig. 18.1). A).

Pentru a dezvolta ceramica pe bază de Si3N4 cu o mai bună prelucrabilitate, se adaugă h-BN ca a doua fază ^[16, 17]. Cu toate acestea, rezistența la rupere scade considerabil odată cu adăugarea de BN de dimensiunea micronului. Astfel, pentru a atinge un echilibru între proprietățile mecanice și prelucrabilitate, se dezvoltă nanocompozite Si₃N₄–BN ^[18–20]. Rugozitatea suprafeței forate a nanocompozitelor ($R_a \sim 0,37 \mu m$) a fost mai netedă decât cea a microcompozitelor (R_a). ~0,65 µm). Rezistența acestor nanocompozite (~800 MPa pentru 15% în greutate BN) s-a dovedit a fi superioară celei a compozitelor convenționale Si₃N₄-BN. Figura 18.1b prezintă o imagine de microscopie electronică cu transmisie (TEM) a unui nanocompozit Si₃N₄–BN prelucrabil, cu o imagine de microscopie electronică cu transmisie (HRTEM) de înaltă rezoluție a graniței Si₃N₄–BN ca inserție.

Discuția anterioară arată că proprietățile mecanice, în special rezistența, ale ceramicii pe bază de Si₃N₄ pot suferi îmbunătățiri potențiale prin proiectarea nanocompozitului. De fapt, Niihara ^[9,12], în timp ce a analizat îmbunătățirea proprietăților ceramicii prin proiectarea nanocompozitelor, a raportat că rezistența Si₃N₄-materialele pe bază pot fi îmbunătățite de la ~850 MPa, pentru Si3N4 monolitic, la o valoare ridicată de ~1500 MPa pentru nanocompozitele Si₃N₄–SiC. De asemenea, caracteristicile de prelucrabilitate și rezistența la uzură sunt îmbunătățite pentru nanocompozite. Formarea nanocompozitelor este utilă în ceea ce privește necesarul redus de aditiv de sinterizare și, în același timp, cantitatea mai mică de formare a fazei de grani amorfe. Mai multe grupuri de cercetare au raportat că nanocompozitele bazate pe Si₃N₄ prezintă o retenție ridicată a rezistenței la temperatură ridicată [^{10–12, 14, 15, 17–23]}. Având în vedere rezistența mai bună la temperatură ridicată, temperatura de aplicare poate fi crescută de la maximum 1200°C pentru ceramica convențională Si₃N₄ la aproximativ 1400°C pentru nanocompozitele pe bază de Si₃N₄.







b)

Figura 18.1. Microstructuri ale nanocompozitelor ceramice care arată (a) imaginea TEM a nano/nanocompozitului Si₃N₄/SiC dezvoltat de SPS de pulberi amorfe Si–C–N (1% în greutate aditiv de ytriă) ^[86]; (b) Micrografie TEM (cu inserții care arată schematica distribuției de pornire a pulberii și HRTEM a nanocompozitului) a nanocompozitului Si₃N₄ – (15 vol.%) BN prelucrabil prin presare la cald prelucrat prin calea chimică ^[8]

18.2. ALTE NANOCOMPOZITE AVANSATE

În afară de nanocompozitele menționate mai sus, SPS și tehnicile conexe au fost utilizate pentru a dezvolta o varietate de materiale ceramice importante din punct de vedere tehnic, având microstructuri la scară nanometrică. Câteva astfel de exemple sunt citate în următoarele subsecțiuni.

18.2.1. Mullit-SiC

Gao și colab. ^[21] au obținut nanocompozite de mulită complet densă–(5 și 10 vol%) SiC, după SPS la 1500°C, în timp ce sinterizarea convențională a mulitei necesită temperaturi de consolidare de 1600–1700°C. S-a descoperit că particulele nano-SiC sunt situate în granulele matricei. Rezistența la încovoiere (466 și 454 MPa pentru armăturile cu 5 și, respectiv, 10 vol% SiC) au fost mai bune decât cele ale monoliților de mullit (200–300 MPa). S-a propus că tensiunile reziduale din nanocompozite pot explica creșterea rezistenței. Cu toate acestea, duritatea la rupere (2,2–2,3 MPa m^{1/2}) a rămas scăzută (vezi Tabelul 18.1).

18.2.2. Ytriu Aluminiu Granat-SiC

S-a raportat că adăugarea de particule de SiC nanodimensionate în granatul de ytriualuminiu (YAG) îmbunătățește proprietățile mecanice. De exemplu, nanocompozite YAG–(5 vol%) SiC ^[22], complet densificat prin SPS (1550°C), avea o rezistență mare la încovoiere de 565 MPa, care este considerabil mai mare decât cea a YAG pur procesat cu SPS (348 MPa) (vezi Tabelul 18.1). Dispersiile de SiC nanodimensionate au fost localizate în mare parte în regiunile intragranulare. Modul de fractură transgranulară a fost atribuit întăririi tensiunii reziduale a limitelor granulelor.

18.2.3. SiC-TiC

Nanocompozitele pe bază de SiC, care conțin dispersii de 30 vol% TiC, au fost obținute cu o densitate aproape teoretică prin SPS la 1800°C ^[23]. Nanocompozitele au prezentat o combinație bună de duritate la rupere (6,2 MPa m^{1/2}) și rezistență la îndoire (~650 MPa) (vezi Tabelul 18.1). S-a raportat că fractura transgranulară are ca rezultat îmbunătățirea rezistenței la îndoire.

18.2.4. Nanobiocompozite hidroxiapatită-ZrO2

În încercarea de a dezvolta nanocompozite bioactive, care pot prezenta o biocompatibilitate mai bună decât biomaterialele convenționale ^[24–29], a fost sinterizat un

nanocompozit policristalin tetragonal de zirconiu (Y-TZP), 3Y-TZP–(40 vol%) hidroxiapatită (HAp), sinterizat. prin SPS (1150°C, 3 minute) ^[30]. Microstructura densă a nanocompozitului a fost caracterizată prin prezența ZrO₂ nanocristalin (~50 nm) și HAp (~100 nm). Absența fosfatului tricalcic a fost atribuită timpului scurt de sinterizare în SPS.

18.2.5. Nanocompozite cu senzori de stres

Capacitatea de detectare a stresului în ceramica structurală a fost demonstrată în materiale cu proprietăți magnetice și magnetomecanice bune. Nakayama și colab. ^[31] au dezvoltat nanocompozite pe bază de MgO care conțin Fe-FeCo nanocristalin folosind sinterizarea cu curent electric pulsat (1473°C, minute). Astfel de nanocompozite au prezentat feromagnetism și forță coercitivă mare (Hc), cu aproximativ două ordine de mărime mai mare decât cea pentru fierul pur. Important, s-a constatat că Hc este dependent de mărimea granulelor și densitatea de dislocare ^[32, 33]. Din punct de vedere fenomenologic, odată cu reducerea dimensiunii particulelor, structura magnetică caracteristică variază de la o stare multidomeniu la una cu un singur domeniu, reducând astfel totalul pierderea de energie în timpul unui ciclu de magnetizare – demagnetizare. Astfel, dispersoizii nanocristalini din MgO-Fe sau MgO-FeCo au dus la valori extrem de mari ale Hc. Mai mult, răspunsul magnetostrictiv invers la solicitarea uniaxială aplicată poate permite utilizarea lor ca senzori de stres.

18.3. NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE WC

18.3.1. Context

Datorită combinației atractive de duritate ridicată, modul elastic ridicat, rezistență superioară la uzură, conductivitate termică bună și coeficient de dilatare termică scăzut, cermeturile pe bază de WC sunt utilizate în mod convențional ca scule de tăiere, piese de uzură, scule și matrițe. WC-urile monolitice în vrac, în ciuda faptului că posedă proprietățile atractive menționate mai sus, nu sunt utile în aplicațiile tehnologice, din cauza dificultăților de procesare și a fragilității inerente. Adăugarea de cobalt a fost folosită în mod tradițional pentru a îmbunătăți sinterizarea și rezistența la rupere. Carburele cimentate sinterizate în fază lichidă, care sunt caracterizate prin particule WC legate într-o matrice Co/Ni, își derivă proprietățile din fazele constitutive - carbura fragilă și liantul ductil. Se poate menționa aici că carburile cimentate sunt din punct de vedere comercial unul dintre cele mai vechi și de succes produse din metalurgia pulberilor.

Carburele cimentate convenționale având compoziția WC–(6wt%)Co prezintă o duritate mare la rupere de aproximativ 14 MPa m^{1/2}, care este semnificativ mai mare decât duritatea la rupere a WC monolitic (~4 MPa m^{1/2}). Cu toate acestea, duritatea (~16 GPa) este scăzută și acest lucru este atribuit prezenței liantului metalic mai moale ^[34]. Pentru a obține carburi cimentate cu o combinație mai bună de proprietăți, s-au făcut încercări de a dezvolta carburi cimentate nanocristaline folosind o combinație de conversie prin pulverizare. procesare pentru sinteza pulberilor la scară nanometrică ^[35] și consolidarea ulterioară prin tehnici avansate de sinterizare. Creșterea grăunților a fost restricționată prin adăugarea de inhibitori ai creșterii grăunților, cum ar fi VC-TaC, în timp ce densificarea prin tehnica convențională de sinterizare. S-a raportat că o reducere a mărimii granulelor WC la intervalul ultrafin la scară nanometrică a îmbunătățit drastic duritatea și rezistența.

În plus, întărirea în soluție solidă a fazei de liant datorită dizolvării W și C în liantul Co a dus la îmbunătățirea în continuare a proprietăților mecanice. Sivaprahasam și colab. ^[36] au dezvoltat carburi cimentate WC–(12% în greutate Co) cu duritate mai mare (~15,2 GPa) prin SPS, în comparație cu sinterizarea convențională fără presiune (PS) (~13,8 GPa). Rafinamentul microstructural a fost, de asemenea, raportat de Cha et al. ^[37] în nanomaterial WC–(10% în greutate Co) procesat SPS (1000°C, 10 minute, 50–100 MPa), care poseda o duritate de ~18 GPa, în timp ce sinterizat convențional (1100°C) compozițiile similare au avut o duritate maximă de ~16 GPa. O duritate mai bună de peste 20 GPa pentru nanomaterialele în vrac WC– Co a fost înregistrată și de către Jia și colab. ^[38] si Richter și Ruthendorf ^[39] au observat că duritatea ceramicii nanocristaline pe bază de WC poate atinge o valoare apropiată sau chiar depășind, cel al WC monocristal.

În ciuda durității excelente, duritatea la rupere a carburilor cimentate nanocristaline este inferioară celei a carburilor cimentate cu granule de mărime micron. Potrivit lui Richter și Ruthendorf ^[39] duritatea la fractură a WC-Co ultrafin și nanocristalin a rămas la 5–6 MPa m^{1/2}. Duritatea inferioară la rupere a fost atribuită unei creșteri a constrângerii la deformarea plastică înaintea vârfului fisurii care se propagă. S-a emis chiar ipoteza că faza Co metalică se comportă de fapt într-un mod fragil sub o cale liberă medie critică, deoarece calea liberă medie în faza de liant este redusă odată cu scăderea dimensiunii WC. Un alt motiv posibil pentru tenacitatea la fractură mai scăzută este reducerea raportului hcp/fcc (hexagonal strâns împachetat/față centrată strâns împachetat) al fazei de liant datorită concentrației crescute de solut (W,C) ^[40]. Acest lucru limitează întărirea, care apare de la transformarea hcp-la-fcc a fazei de liant Co. În comparație cu carburile cimentate convenționale, duritatea la rupere a WC-Co nanocristalin nu este afectată în nicio măsură observabilă de creșterea durității (scăderea mărimii granulelor)

(vezi Fig. 18.2). Astfel, constrângerea crescândă la deformarea plastică a fazei de liant, cu reducerea mărimii granulelor în domeniul nanocristalin, nu influențează duritatea la rupere în vrac. Jia si colab.^[38] au observat că duritatea la rupere a WC-Co nanocristalin ar putea creste moderat odată cu creșterea durității în vrac (cu reducerea mărimii granulelor). Această variație a tenacității la fractură cu dimensiunea granulelor nanocristaline indică faptul că puntea metalului ductil, și nu deformarea plastică a liantului, este mecanismul dominant de întărire în cermeturile nanostructurate ^[28]. Spre deosebire de constatările lui Jia și colab. ^[38] și Ritcher și Ruthendorf^[39] un studiu al lui Kim et al.^[41] a arătat că duritatea la rupere crește semnificativ odată cu scăderea durității, chiar și pentru WC-Co nanocristalin/ultrafin procesat cu SPS. În aceeași lucrare [41] a fost măsurată o tenacitate la rupere de ~12 MPa m^{1/2} pentru WC-(10% wt%) Co (dimensiunea granulelor WC ~ 350 nm), care este superioară celei de 6 MPa m^{1/2} raportată de Ritcher și Ruthendorf39 pentru aceeași compoziție cu granule similare (~400 nm). În plus, în lucrarea lui Michalski și colab. ^[42], nanomateriale procesate cu sinterizare cu plasmă cu impulsuri (PPS) WC-(12% în greutate) Co (~ 50 nm) au prezentat o duritate superioară la fractură de ~ 15 MPa m^{1/2}. În această etapă, nu există nicio teorie acceptată care să explice aceste discrepanțe în comportamentul mecanic al nanomaterialelor WC-Co în vrac. De asemenea, s-a afirmat că, prin creșterea conținutului de liant în WC-Co nanocristalin, duritatea la rupere poate fi atinsă aproape de cea a carburilor cimentate convenționale, fără a compromite duritatea datorită rafinamentului mărimii granulelor.



Figura 18.2. Variația durității la fractură prin indentare cu duritatea Vickers pentru carburile cimentate WC-Co convenționale și nanocristaline [79]

Eskandarany ^[43] nanocompozite sinterizate WC–(18% în greutate MgO) folosind sinterizarea asistată cu plasmă (PAS) la 1690°C. Microstructura a fost caracterizată prin dispersia MgO (<50 nm) în matrice WC nanocristalină. Acest nanocompozit a prezentat o duritate mare la rupere de aproximativ 14 MPa m^{1/2}, împreună cu duritate moderată (15 GPa) și modul elastic (413 GPa). Duritatea la rupere este mult mai bună decât cea a WC nanocristalin fără liant (4 MPa m^{1/2}), sintetizat folosind aceeași tehnică (vezi Tabelul 18.1). Duritatea obținută cu diferite nanoceramice și nanocompozite pe bază de WC este prezentată în Figura 18.3. Important, prezența MgO relativ mai moale nu degradează proprietatea de duritate. Astfel, nanocompozitul WC-MgO dezvoltat poate înlocui cermeturile convenționale pe bază de WC în multe aplicații existente, precum și futuriste.

Rezumând beneficiile nanocompozitelor pe bază de WC, apar următoarele puncte: (1) carburile cimentate nanocristaline WC-Co prezintă o duritate mult îmbunătățită față de omologii lor convenționali, ceea ce ar trebui să aibă o eficiență mai bună în aplicațiile de tăiere și rezistente la uzură; (2) înlocuirea aditivilor metalici cu aditivi ceramici a fost posibilă fără nicio reducere semnificativă a durității în comparație cu carburile cimentate convenționale WC-Co. Se poate reitera aici că cermeturile au fost utilizate pe scară largă de zeci de ani în diverse aplicații de inginerie, cum ar fi scule de tăiere, vârfuri de foraj, scule și matriță, precum și piese de uzură generală ^[35–38, 40, 44–54]. Pentru mai multe îmbunătățirea performanței în aplicațiile structurale și tribologice, ultimele decenii au fost martorii unei creșteri crescânde către dezvoltarea cermeturilor WC-Co cu microstructură la scară nanometrică. În plus, odată cu apariția sinterizării cu plasmă cu scânteie (SPS), dezvoltarea de cermeturi dense pe bază de WC care posedă granule WC de dimensiuni submicronice a fost urmărită în diferite laboratoare de cercetare ^[8–13].



Figura 18.3 Comparația durității deținute de diferite nanoceramice și nanocompozite pe baza WC^[79]

Una dintre aplicațiile industriale majore ale cermeturilor WC-Co este inserțiile de tăiere a sculelor ^[55]. Cu toate acestea, WC-Co are limitări inerente din cauza prezenței fazei de liant, care duce la defecțiuni la temperatură ridicată din cauza înmuierei și, de asemenea, la defecțiunea la schimbarea bruscă. în încărcare. Pentru a depăși această lacună, cercetătorii au încercat diferite combinații de lianți metalici pentru a obține proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite. defecțiuni, ^[14–16, 59–62] limitând astfel durata de viață și performanța cermeturilor în medii predispuse la coroziune. Pentru a depăși astfel de dezavantaje, câțiva cercetători au urmărit dezvoltarea WC monolitic fără liant folosind SPS. ^[11, 18–20]. Cu toate acestea, sunt necesare temperaturi de sinterizare extrem de ridicate (1700–1900°C) pentru a obține densitate (~97–98% pth) WC în vrac chiar și cu utilizarea SPS. În plus, ceramica WC monolitică prezintă o tenacitate la fractură semnificativ inferioară (~5–6 MPa m^{1/2}) în comparație cu cermeturile care conțin co (~12 MPa m^{1/2}) ^[11, 18, 19].

18.3.2. Compozite nanoceramice WC-ZrO₂

Pentru a aborda problemele menționate mai sus, a fost explorată posibilitatea înlocuirii lianților metalici cu aditivi ceramici de sinterizare pentru a obține nanocompozite dense pe bază de WC folosind tehnici SPS. Strack, Germania) și pulberi Y-ZrO₂ (dimensiunea cristalitului primar 27 nm, grad Tosoh) au fost utilizate în procesarea compozitelor WC-ZrO₂. Diferite grade de ZrO₂ stabilizat cu ytria, adică 2Y-ZrO₂ (2 mol% Y₂O₃-stabilizat), 3Y-ZrO₂ (3 mol% Y₂O₃-stabilizat) și ZrO₂ nedopat, au fost utilizate ca armătură. Urmând un traseu tradițional de

prelucrare metalurgică a pulberilor, pulberile uscate au fost compactate folosind presare izostatică la rece la 275 MPa timp de 5 minute pentru a obține compacte verzi (10 mm diametru, 2 mm înălțime) cu o densitate verde de ~55% densitate teoretică. Sinterizarea compactelor de pulbere a fost efectuată pe o cale PS cu temperatură variind în intervalul 1500–1700°C pentru perioade de timp diferite (1–3 ore) la vid înalt (6×10^{-2} torr). Într-un alt set de experimente, amestecurile de pulbere WC–(6% în greutate ZrO₂) au fost sinterizate cu plasmă scânteie la 1300°C timp de 5 minute cu o viteză de încălzire de 600°C/min.

Pentru comparație, s-au obținut materiale WC-(6% în greutate Co) complet dense la 1500°C cu sinterizare de 1 oră. În cazul WC– (6% în greutate ZrO₂(2Y), densificarea completă necesită o temperatură de sinterizare puțin mai mare (1600°C) și un timp de sinterizare mai lung (3 ore). Când se utilizează aditiv de sinterizare 3Y-ZrO₂ (6% în greutate), este necesară o temperatură de sinterizare mai mare de 1700°C (timp de înmuiere de 1 oră) pentru a obține materiale WC dense (~99,5% pth). Eficacitatea aditivului ZrO₂ în realizarea densificării compozitelor WC este, prin urmare, mai mică decât atunci când este utilizat liantul de Co. Trebuie realizat că liantul Co facilitează sinterizarea în fază lichidă la temperatură mai scăzută, în timp ce adăugarea de ZrO₂ duce la sinterizarea în stare solidă. Datele de densitate ale probelor SPS sunt comparate cu materialul sinterizat convențional din Tabelul 18.2. În normalizarea densității sinterizate în raport cu densitatea compozitului (14,26 g/cm³), densitatea teoretică (pth) a WC și ZrO₂ este luată ca 15,26 și, respectiv, 6,1 g/cm³. Datele, așa cum se arată în Tabelul 18.2, arată că compozitele WC complet dense (98–99% densitate teoretică) armate cu 6% în greutate ZrO₂ sunt obținute după sinterizarea la 1300°C timp de 5-minute prin

Ruta SPS. Obținerea unei astfel de densități mari prin procesarea SPS este independentă de conținutul de dopant Y_2O_3 (0, 2 și 3 mol%) din particulele de ZrO₂. Privind Tabelul 18.2, este evident că este necesară o temperatură SPS mai scăzută (1300°C) pentru a obține densificarea completă a materialelor WC cu aditiv ZrO₂ în comparație cu liantul metalic (Co) (1400°C). Acest lucru arată, de asemenea, eficacitatea ajutorului de sinterizare cu ZrO₂ în realizarea unei densificări mai rapide a compozitelor WC decât cu utilizarea liantului de Co. Având în vedere că sinterizarea convențională (viteza de încălzire 5–10°C/min) necesită o temperatură de densificare destul de mai mare de 1500 °C (1 oră) pentru WC–6% în greutate Co cermets (vezi Tabelul 18.1), procesarea SPS (viteza de încălzire 600 °C/min) conduce la densificarea mai rapidă a compozițiilor similare la temperatura mai scăzută de 1400 °C (5 minute). Probabil, topirea incipientă a fazei de Co în jurul particulelor de WC începe la aproximativ 1400 °C în timpul SPS și conduce la o viteză mai rapidă de densificare. În plus, PS de WC–ZrO₂(3Y) necesită o temperatură de sinterizare de 1700 °C (viteza de încălzire 5– 10 °C/min) cu un timp de sinterizare de 1 oră. Prin urmare, procesarea SPS oferă un avantaj destul de moderat în cazul sinterizării în fază lichidă (reducere de aproximativ 100 °C), comparativ cu materialele sinterizate în stare solidă (temperatura de sinterizare mai mică cu aproximativ 300–400 °C).

O tendință opusă este observată în cazul probelor procesate cu SPS ^[1]. O temperatură SPS mai scăzută de 1300 °C este necesară pentru a obține un compozit complet dens WC–(6% în greutate ZrO₂(3Y), în timp ce cermetele WC–(6% Co) pot fi complet densificat la 1400 °C în procesarea SPS. Diferența observată în comportamentul de densificare a probelor SPS și PS poate fi atribuită faptului că viteza de încălzire rapidă și influența câmpului electric contribuie în mod semnificativ la o cinetică mai rapidă a creșterii gâtului în procesarea SPS.

Investigarea prin difracție de raze X (XRD) a probelor sinterizate convenționale (1700 °C) a indicat prezența t-ZrO₂ și WC. Rezultatele XRD au confirmat, de asemenea, prezența zirconiei tetragonale împreună cu WC (fază majoră) în probele SPSed. Dimensiunea medie a granulelor WC a fost de ~1–2 μ m, iar cea a ZrO₂ a fost <1 μ m. Având în vedere dimensiunea inițială a particulelor de WC (medie ~200 nm), observația microstructurală indică faptul că prezența ZrO₂ restricționează creșterea granulelor de WC.

Proprietățile mecanice ale compozitelor WC–ZrO₂, densificate în diferite condiții de sinterizare, sunt rezumate în Tabelul 18.2. Datele din Tabelul 18.2 arată că noul compozit WC– (6% în greutate ZrO₂) are un modul elastic ridicat (~500 GPa). Această proprietate poate fi utilă pentru a conferi o rezistență mai mare la daunele de contact hertziene. Din Tabelul 18.2, se poate observa că o duritate mai mare (~23 GPa) este realizabilă cu compozitul WC–ZrO₂(3Y), sinterizat la 1700 °C timp de 1 oră. În ciuda durității ridicate, tenacitatea la rupere a fost de până la 4 MPa m^{1/2} în WC sinterizat fără presiune – (6%) ZrO₂. Duritatea mai mare poate fi corelată cu observarea unei mărimi mai fine a granulelor.

Privind la Tabelul 18.1, duritatea crește considerabil de la 21,5 GPa pentru compozitul WC-nestabilizat-ZrO₂ la aproximativ 24 GPa pentru compozitele WC cu armături ZrO₂ stabilizate cu 2 și 3 mol% Y. În timp ce creșterea durității este considerabilă, variația durității la indentare este surprinzător de neglijabilă. O mică îmbunătățire a tenacității de la 5,8 MPa m^{1/2} (nestabilizat) la aproximativ 6 MPa ^{m1/2} a fost măsurată cu stabilizarea Y a armăturii cu ZrO₂. O imagine TEM reprezentativă în câmp luminos (Fig. 18.4a) a nanocompozitului WC–ZrO₂ sinterizat cu plasmă scânteie dezvăluie o microstructură fină generală cu granule WC variind în intervalul 0,3–0,5 µm împreună cu particulele de ZrO₂. Imagini TEM cu mărire mai mare, prezentate în Figura 18.4, dezvăluie distribuția particulelor de ZrO₂ în matricea WC. Prezența particulelor de ZrO₂, cu dimensiunea de 60–90 nm, este de asemenea observată la

joncțiunile triple WC și la granițele granulelor (Fig. 18.4). Una dintre trăsăturile caracteristice este morfologia fațetată a acestor particule de ZrO₂ nanodimensionate.



 WC
 VC

 VC
 Z1

 VC
 Z2

 50 nm

Figura 18.4. Imagine TEM în câmp luminos a nanocompozitului WC–ZrO₂ (plasmă cu scânteie sinterizată timp de 5 minute la 1300 °C) care arată distribuția particulelor nanocristaline de ZrO₂ (indicate prin săgeți) în matricea WC submicronică (a). Particulele de ZrO₂ sunt distribuite în matricea WC la joncțiunea triplă (Z1) și la limita granulelor (Z2) (b) și în interiorul unui granu WC (d). Inserturile din (b) și (c) arată modele de microdifracție obținute din grăunții de WC (Z reprezintă ZrO₂) [63] O micrografie reprezentativă în câmp luminos a nanocompozitului WC–ZrO₂, SPSed la 1300 °C timp de 20 de minute, este prezentată în Figura 18.5. Majoritatea grăunților de WC au 0,4-0,5 µm.



Figura 18.5. Micrografie TEM în câmp luminos a nanocompozitului WC–(6% în greutate ZrO₂), eșantion sinterizat cu plasmă cu scânteie timp de 20 de minute. Regiunile microstructurale (particule din a doua fază) corespunzătoare ZrO₂ sunt marcate cu Z. Săgețile indică gruparea particulelor de ZrO₂ [63]

Această observație indică faptul că creșterea grăunților este limitată chiar și la sinterizare pentru o durată mai lungă de 20 de minute. Acest lucru este în contrast cu Omori [65], care a raportat o creștere anormală a granulelor (aproximativ 1 mm dimensiunea granulelor) a WC fără liant la menținerea timp de puțin peste 1 minut, deși la o temperatură de sinterizare cu scânteie mai mare de 1900 °C. O observație a probelor de nanocompozit WC-ZrO₂ sinterizate cu scânteie indică, de asemenea, că creșterea anormală a granulelor de WC este limitată considerabil, în contrast cu cea din WC fără liant raportată de Cha și Hong [62]. Prin urmare, particulele de ZrO₂ sunt eficiente în inhibarea creșterii grăunților chiar și după perioade mai lungi de păstrare. În plus, se observă prezența α -W₂C la limita dintre WC și ZrO₂ (Fig. 18.5). Formarea W₂C rezultă dintr-o posibilă reacție între WC și ZrO₂ la interfața [63]:

$ZrO_{2-x} + 2yWC = yW_2C + ZrO_{2-x-y} + yCO$ 18.1	
---	--

unde x este concentrația de oxigen liber în ZrO₂ ca rezultat al concentrației de dopant și y este concentrația suplimentară de vacanță creată în ZrO₂ datorită reacției cu WC.

Reacția anterioară creează locuri libere suplimentare de oxigen și formează un strat de W₂C. Disponibilitatea unor locuri libere suplimentare de oxigen poate spori difuzivitatea întro anumită măsură, rezultând un transport de masă mai rapid și, prin urmare, o cinetică de sinterizare crescută.

În urma observațiilor critice ale imaginilor TEM (vezi Fig. 18.4), o parte semnificativă a particulelor nanocristaline de ZrO₂ este prezentă de-a lungul granițelor WC. Aceste particule intergranulare de zirconiu pot limita potențial mobilitatea graniței matricei WC în timpul sinterizării. Un astfel de efect de fixare datorat particulelor de ZrO₂ poate explica inhibarea considerabilă a creșterii granulelor a WC în timpul sinterizării prin scânteie la 1300 °C. Deoarece limita granulelor oferă o cale de difuzie mai rapidă, creșterea ariei graniței datorită nano-ZrO₂ poate duce la un transport de masă mai rapid.

Fracția de volum a ZrO₂ este de ~14%, iar particulele de ZrO₂ nanodimensionate sunt bine dispersate în matricea WC (Fig. 18.4). Prezența zirconiei poate duce efectiv la o creștere locală a temperaturii în jurul unui număr de interfețe WC/ZrO₂. Un astfel de fenomen poate avea ca rezultat o îmbunătățire a transportului de masă cu creșterea concomitentă a gâtului și, prin urmare, cinetica de sinterizare rezultată. Proprietățile mecanice ale compozitelor WC–ZrO₂ prelucrate cu SPS sunt comparate cu materialele sinterizate fără presiune din Tabelul 18.2. Valorile durității și tenacității sunt comparabile, independent de ruta de prelucrare. În plus, valorile durității materialelor WC–ZrO₂ (21–24 GPa) sunt mult superioare materialelor WC– Co (15,5 GPa) cu același conținut de liant (6 % în greutate). Duritatea măsurată nu este potrivită pentru aplicații tribologice, iar acest lucru a motivat dezvoltarea unei a doua generații de nanocompozite pe bază de WC.

18.3.3. Nanocompozite WC–ZrO₂–Co

Se arată în această secțiune cum înlocuirea parțială sau completă a Co (fază metalică) cu ZrO_2 (fază ceramică) în sistemul WC – Co, împreună cu SPS, permite dezvoltarea de nanocompozite ceramice de înaltă performanță pe bază de WC [66]. Au fost investigate cinci compoziții nanocompozite diferite: WC– (6% în greutate Co (W6Co), WC– (6%) ZrO₂ (W6Zr), WC– (10%) ZrO2 (W10Zr), WC– (5%) ZrO2– (1%) Co (W5Zr1Co) și WC– (4%) ZrO2– (1%)

Co (W4Zr2Co). Experimentele SPS au fost efectuate la 1300 °C timp de 0 minute cu o viteză de încălzire de \sim 175 K / min.

Toate nanocompozitele ar putea fi densificate la mai mult de 97% pth chiar și în absenta Co (vezi Tabelul 18.3). În special, înlocuirea Co cu ZrO₂ nu pare să aibă nicio influentă semnificativă asupra densificării sistemului WC-ZrO₂-Co. Analiza XRD nu a detectat prezența W₂C etc. în nanocompozitele WC–ZrO₂–Co procesate cu SPS. În 2009, lucrările lui Malek și colab.^[67], densitatea aproape teoretică pentru compozitele WC–(5/10 vol%) ZrO₂ prin SPS a fost obținută după menținerea timp de 2-5 minute la o temperatură mult mai mare (1700 °C), ceea ce a rezultat în formarea fazelor de produs de reacție, cum ar fi ZrC și W2C. O altă observație importantă este prezența t-ZrO2 în toate compozitele WC-ZrO2-Co. Majoritatea grăunților de WC din cermeturile W6Co au fost observate a fi fațetate, cu prezența fazei Co dea lungul limitelor de grăunți (Fig. 18.6). Dezvoltarea granulelor WC în formă de prismă triunghiulară, așa cum se observă în Figura 18.6a, este observată în mod obișnuit în cermeturile pe bază de WC și este considerată a fi dăunătoare proprietăților mecanice [9-13, 68-71]. Dimensiunea medie a granulelor matricei în W6Co Cermetul a fost estimat la 0,4 µm. În schimb, mulți grăunți de WC par a fi echiaxiali în W6Zr procesat cu SPS (Fig. 18.6). Prin urmare, adăugarea de ZrO₂ suprimă formarea granulelor WC în formă de "prismă trigonală trunchiată" dăunătoare. Se poate observa mai clar din Fig. 18.6 că particulele de ZrO₂ prezente de-a lungul granitelor matricei sunt puțin mai grosiere decât cele din interiorul granulelor. Mai precis, particulele intragranulare de ZrO₂ au dimensiuni cuprinse între 10 și 40 nm (dimensiune medie, 28 nm), în timp ce dimensiunile majorității particulelor intergranulare sunt cuprinse între 60 și 80 nm (dimensiune medie, 71 nm).

			Indentar	e Vickers	Rezistența	
Denumire	Compoziție chimică	Densități de sinterizare % ρth	Н v0.1 (GPa)	K _{IC} (10kg) (MPa m ^{1/2})	la încovoiere (încovoiere în patru puncte) (GPa)	Rezistența la rupere (SEVNB) (MPa m ^{1/2})
W6Co	WC-(6wt%)Co	98,8	20,7±0.3	12,4± 0,3	1.1±0.6	12.7±0.6
W6Zr	WC–(6wt%) ZrO_2	97,1	20,5±0,8	10,9±0,4	1.3±0.4	9.8±0.7

Tabelul 18.3. Proprietăți mecanice ale nanocompozitelor pe bază de WC dezvoltate prin sinterizarea cu plasmă Spark la 1300 °C timp de 0 minute [66]

W10Zr	WC- (10wt%) ZrO ₂	98,4	23,2±0,2	10,1±0,3	0.9±0.8	9.3±0.8
W5Zr1Co	WC–(5wt%) ZrO ₂ – (1wt%)Co	98,2	22,5±0.6	6,8± 0,3	1.2±0.5	7.1±0.6
W4Zr2Co	WC–(4wt%) ZrO ₂ – (2 wt%)Co	98,7	22.5±0.3	$10,7{\pm}0,4$	1.2±0.6	10.1±0.5

Pe baza observațiilor TEM, WC–ZrO₂–Co procesat cu SPS poate fi descris ca un nanocompozit inter/intragranular. Figura 18.6c prezintă microstructura ultrafină a nanocompozitelor WC–(10% în greutate ZrO₂). Deși distribuția dimensiunii ZrO₂ este similară cu cea a nanocompozitului W6Zr, gruparea particulelor de ZrO₂ poate fi observată în multe locații în întreaga microstructură. O astfel de aglomerare a nanoparticulelor de ZrO₂ nu a fost observată în cazul nanocompozitelor WC–(6% în greutate) (Fig. 18.4 și 18.6). În plus față de particulele ZrO₂ intergranulare, precum și intragranulare nanodimensionate, prezența unei faze de Co împreună cu câteva granule de WC fațetate a fost observată în imaginile TEM, corespunzătoare nanocompozitelor W5Zr1Co și W4Zr2Co (vezi Fig. 18.6).

Duritatea, duritatea la rupere prin indentare, duritatea la rupere în vrac (măsurată prin grinda cu crestătură în V cu o singură muchie [SEVNB]) și rezistența la încovoiere (măsurată prin îndoire în patru puncte) a nanocompozitelor WC–ZrO₂–Co sunt prezentate în Tabelul 18.3. Proprietățile de tenacitate au fost estimate cu atenție folosind atât o tehnică de indentare (rezistență la fisura scurtă), cât și traseul SEVNB (rezistență la fisura lungă). Este cunoscut faptul că traseul SEVNB oferă valori mai fiabile ale tenacității la rupere a ceramicii, spre deosebire de tehnica de indentare, care deseori supraestimează valorile de duritate. . Deoarece rapoartele c/a (unde c este jumătate din lungimea fisurii unei fisuri radiale și a este jumătate din lungimea diagonalei unei indentări) sunt mai mici de 3, sistemul de fisuri dezvoltat poate fi clasificat ca fisuri Palmqvist [17, 18, 73, 74].




Figura 18.6. (a) Imagine TEM în câmp luminos a WC – (6% în greutate) Co procesat cu SPS.
Regiunile microstructurale (fază secundară) corespunzătoare cobaltului sunt marcate ca Co. (b) Imagine TEM cu câmp luminos cu mărire mai mare a nanocompozitului WC–(4% ZrO₂–(2%%Co) procesat cu SPS.
Regiunile microstructurale corespunzătoare particulelor de ZrO₂ și cobalt sunt marcate ca Z și, respectiv, Co.
De asemenea, sunt prezentate modelele de difracție de electroni convergenți (CBED) obținute din diferite faze (WC, ZrO₂ și Co). (c) Imaginea TEM cu câmp luminos cu mărire mai mică a nanocompozitului WC-(10% în greutate ZrO₂) procesat cu SPS. Regiunile microstructurale (particule de a doua fază) corespunzătoare ZrO₂ sunt marcate cu Z. Săgețile indică gruparea particulelor de ZrO₂^[66]

De fapt, fisurarea Palmqvist a fost observată în timpul indentării Vickers pe cermetele WC-Co.19 Următoarea relație a fost utilizată pentru a estima duritatea indentării din lungimile fisurilor măsurate:

$$K_{IC} = 0.018 H a^{1/2} (E/H)^{0.4} (c/a - 1)^{-0.5}$$
18.2

unde E este modulul elastic compozit (estimat folosind legea amestecului), H este duritatea Vickers, c este jumătate din lungimea medie a fisurii și a este jumătate din lungimea medie a diagonalei indentării. Pentru măsurătorile rezistenței la încovoiere și tenacității la rupere (SEVNB), dimensiunile probei au fost $13,0 \times 2,0 \times 2,5$ mm. Pentru SEVNB, raporturile dintre adâncimile crestăturii și grosimea probei sunt în jur de 0,2–0,3. Crestăturile au fost ascuțite cu o lamă de ras, folosind pastă de diamant, până la 1 µm, iar razele vârfului crestăturilor au fost de ~ 10 µm. Rezistența la încovoiere și tenacitatea la rupere au fost măsurate ambele folosind o configurație de încovoiere în patru puncte, cu o rată de încărcare a capului transversal de 5 N/min și deschideri interioare și exterioare de 5,8 și, respectiv, 10,0 mm. Pentru estimarea tenacității la rupere s-au folosit următoarele relații [75]:

$$K_{IC} = \frac{P_f(L_0 - L_i)}{BW^{3/2}} \frac{3\alpha^{1/2}}{2(1 - \alpha)^{3/2}} f(\alpha)$$
18.3

$$f(\alpha) = 1.9887 - 1.326\alpha - \frac{\alpha(1-\alpha)(3.49 - 0.68\alpha + 1.35\alpha^2)}{(1+\alpha)^2}$$
 18.4

unde P_f, L_o, L_i, B și W sunt sarcina de fractură măsurată experimental, deschiderea exterioară, deschiderea interioară, lățimea probei și, respectiv, lățimea probei. Dimensiunea prefisurarii (adâncimea crestăturii, a) intră în ecuația 18.4 prin parametrul α , unde $\alpha = a/W$.

Se poate observa că atât tenacitatea la indentare, cât și valorile rezistenței la rupere SEVNB sunt similare pentru nanocompozitele investigate. Cermetul WC–(6%) Co a prezentat o duritate mai mare la rupere (~12,5 MPa m^{1/2}) printre toate materialele investigate. Valori similare de duritate la rupere (~11–12 MPa m^{1/2}) pentru cermetele WC–Co prelucrate SPS au fost, de asemenea, raportate anterior. cu nanoparticule de ZrO₂ (6 % în greutate). Cu toate acestea, nu s-a observat o îmbunătățire a tenacității nici la înlocuirea unei părți din conținutul de ZrO₂ cu Co (până la 2% în greutate, nici la creșterea conținutului de ZrO₂ la 10% în greutate).

Spre deosebire de reducerea modestă a tenacității la rupere, a fost măsurată o îmbunătățire a rezistenței de ~18% pentru nanocompozitul ceramic WC–(6% în greutate ZrO_2) (~1,3 GPa), în raport cu WC–(6% în greutate) Co cermet (~1,1 GPa). Printre alte nanocompozite care conțin ZrO₂, W5Zr1Co și W4Zr2Co posedă și o rezistență la încovoiere mai mare (~1,2 GPa) în raport cu cermetul W6Co de referință. O astfel de îmbunătățire poate fi așteptată din cauza rafinamentului la scară microstructurală și a absenței granulelor matricei trunchiate în formă de prismă trigonală în prezența particulelor de ZrO₂ nanodimensionate. Cu toate acestea, o reducere considerabilă a rezistenței la încovoiere (~0,9 GPa) a fost măsurată prin încorporarea a 10% în greutate ZrO₂ (W10Zr). Prin prezența aglomeratelor și, eventual, a

defecte de procesare (vezi Fig. 18.6) se crede că reprezintă o rezistență atât de inferioară a nanocompozitului W10Zr. Chiar dacă valorile raportate sunt reprezentative pentru proprietățile nanocompozitului, natura variabilă a proprietăților de rezistență a materialelor fragile pe bază de ceramică și erorile în măsurători (vezi Tabelul 18.3) pot fi luate în considerare atunci când se utilizează valorile rezistenței. Majoritatea nanocompozitelor care conțin ZrO₂ (W5Zr1Co, W4Zr2Co, W10Zr) au prezentat o duritate superioară (~23 GPa), cu excepția W6Zr. Desi microstructura la scară nanometrică este considerată a fi motivul durității și rezistenței superioare, se așteaptă ca o investigare sistematică a efectului variației dimensiunii granulelor ZrO₂ și WC asupra proprietăților mecanice să elucideze în continuare relațiile microstructură-proprietăți mecanice pentru această nouă clasă de materiale. .

18.3.4. Duritatea compozitelor nanoceramice pe bază de WC-ZrO₂

În nanocompozitele WC–ZrO₂, ZrO₂ are un coeficient de dilatare termică mai mare $(\alpha_p \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}; \text{ vezi referințele 10 și 15})$ în raport cu cel al matricei (WC, $\alpha m \sim 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ^[10, 76 și 77]). Nepotrivirea coeficienților de dilatare termică (CTE) este probabil să aibă ca rezultat dezvoltarea unor tensiuni de compresiune reziduale în matrice în timpul răcirii de la temperaturile de sinterizare. Conform unui model propus de Taya et al., tulpinile neadaptate (ϵ) care sunt dezvoltate în particule din cauza unei astfel de nepotriviri CTE pot fi exprimate ca:

$$\varepsilon = \int_{T_p}^{T_r} (\alpha_p - \alpha_m) dT$$
 18.5

unde T_p este temperatura (~1000 °C) sub care plasticitatea este considerată neglijabilă, iar T_R este temperatura camerei. Câmpurile izotrope medii de stres din particule și matrice sunt desemnate ca $\langle \sigma \rangle_p$ și, respectiv, $\langle \sigma \rangle_m$, care sunt definite pentru o anumită fracțiune de volum a particulelor din a doua fază (f_p) conform următoarelor ecuații:

$$\frac{\langle \sigma \rangle_p}{E_m} = \frac{-2(1-f_p)\beta\varepsilon}{A}$$
18.6

si:

$$\frac{\langle \sigma \rangle_m}{E_m} = \frac{2f_p \beta \varepsilon}{A}$$
 18.7

unde:

$$A = (1 - f_p)(\beta + 2)(1 + v_m) + 3\beta f_p(1 - v_m)$$
18.8

$$\beta = \left(\frac{1+\nu_m}{1+\nu_p}\right) \left(\frac{E_p}{E_m}\right)$$
18.9

unde v_m și E_m sunt raportul lui Poisson (~0,2) și modulul de elasticitate (~700 GPa) al matricei (WC) [10, 24, 25] și v_p și E_p sunt raportul lui Poisson (~0,2) și modulul elastic (~210 GPa) a particulelor din a doua fază (ZrO₂) [10, 15]. Pentru nanocompozitul WC–(6% în greutate ZrO₂), fracția de volum a nanoparticulelor de ZrO₂ (f_p) este ~0,14. Prin urmare, ecuațiile precedente prezic o tensiune reziduală de compresiune de $<\sigma >_m \sim -0,2$ GPa în matrice, în timp ce particulele de t-ZrO2 sunt supuse unei tensiuni de tracțiune reziduale de $<\sigma >_p \sim +1,2$ GPa.

Creșterea tenacității compozitelor ceramice armate cu particule este atribuită tensiunilor reziduale induse de nepotrivire CTE [26, 65, 79–81]. Conform Taya și colab. ^[78] existența unor astfel de tensiuni reziduale de compresiune în matrice are ca rezultat scăderea tensiunii. factor de intensitate, care este dat de:

$$\Delta K_1 = 2\langle \sigma \rangle_m \sqrt{\frac{2(\lambda - d)}{\pi}}$$
18.10

unde λ este distanța dintre particule și d este diametrul mediu al particulelor din a doua fază. Distanța interparticule (λ) pentru particulele echiaxiale din a doua fază cu diametrul d și fracțiunea de volum fp poate fi determinată prin următoarea relație:

$$\lambda = d \times f_p^{-1/2} \tag{18.11}$$

Considerând că d este de 50 nm (vezi Fig. 18.6), distanța dintre particule în nanocompozitul W6Zr este estimată la ~150 nm. Prin urmare, ecuația 18.10 prezice o creștere a tenacității de $\Delta K_1 \sim 0,1$ MPa m^{1/2}, față de cea a WC nearmat. O astfel de îmbunătățire neglijabilă a tenacității la rupere din cauza tensiunii reziduale induse de nepotrivire CTE nu poate explica valorile ridicate ale tenacității (vezi Tabelul 18.3). Prin urmare, alte mecanisme de întărire trebuie să fie responsabile pentru duritatea generală la rupere a acestor

nanocompozite pe bază de WC armate cu nanoparticule ZrO_2 recent dezvoltate. Prezența ZrO_2 oferă o posibilitate puternică de contribuție a întăririi transformării în nanocompozitele WC– ZrO_2 . Prezența unui vârf puternic de zirconiu monoclinic (m- ZrO_2), împreună cu vârful t- ZrO_2 cu intensitate redusă a fost identificată în modelul XRD înregistrat de la suprafața fracturii. O astfel de observație indică faptul că t- ZrO_2 s-a transformat parțial în m- ZrO_2 în timpul ruperii nanocompozitelor WC- ZrO_2 . Așa cum este estimat folosind modelul propus de Taya și colab. [78], un CTE mai mic al WC, în comparație cu cel al ZrO_2 , are ca rezultat dezvoltarea tensiunii reziduale de tracțiune (~1,2 GPa) în ZrO_2 . Se crede că prezența unei astfel de tensiuni reziduale de tracțiune (σ_r) ajută la creșterea transformate în prezența ZrO_2 contribuie semnificativ la creșterea tenacității la rupere a nanocompozitelor. Pentru alte ceramice fragile care au coeficienți de dilatare termică mai mici decât ZrO_2 , prezența t- ZrO_2 are ca rezultat îmbunătățiri ale tenacității la rupere [82, 83].

În plus față de întărirea prin transformare, deformarea și formarea de punte a fisurilor de către particulele din a doua fază (ZrO₂), după cum se poate observa din Figura 18.7, contribuie, de asemenea, la rezistența ridicată la rupere a nanocompozitelor WC-ZrO₂ investigate. Un model propus de Faber și Evans ^[84] estimează că deformarea fisurii duce la o creștere a tenacității la rupere cu un factor de ~1,12 peste duritatea matricei pentru o fracțiune de volum de particule din a doua fază între 0,1 și 0,3.

18.3.5. Comparație cu alte nanocompozite ceramice

Într-un efort de a compara proprietățile mecanice ale WC–ZrO₂–Co cu diferite alte nanocompozite ceramice, Tabelul 18.4 rezumă cele mai bune rezultate raportate în literatură pentru diferite sisteme de nanocompozite ceramice. În linii mari, sunt dezvoltate șase sisteme de nanocompozite ceramice diferite, adică WC–ZrO₂, ZrO₂–WC, Al₂O₃–SiC, Si₃N₄–SiC, Al₂O₃–ZrO₂ și MgO–SiC [8, 22, 27, 36–41, 85]. Trebuie avut în vedere că diferența de proprietăți mecanice între diferitele sisteme nanocompozite depinde nu numai de scara microstructurală a armăturii nanodimensionate și de răspunsul mecanic al fazelor individuale, ci și de tehnica și parametrii de măsurare. În ceea ce privește sistemul WC–ZrO₂, duritatea excelentă (~25 GPa) și rezistența la încovoiere (~1,5 GPa) au fost măsurate cu nanocompozite WC–(10 vol%) ZrO₂ în lucrarea lui Malek și colegii ^[22]. Printre alți factori, prezența faza suplimentară de ZrC și W₂C în aceste compozite ar putea fi motivul pentru duritatea la rupere mai scăzută, ceea ce pune în lumină faptul că condițiile de procesare SPS pot influența considerabil proprietățile materialelor asdensificate. Se observă, de asemenea, că variațiile conținutului de SiC și ale dimensiunii particulelor au ca rezultat diferite combinații de proprietăți mecanice pentru nanocompozitele Al₂O₃–SiC. Cu toate acestea, duritatea la fractură rămâne modestă și mai mică de 5 MPa m^{1/2} în sistemul nanocompozit Al₂O₃-SiC. Deși în sistemul ZrO₂–WC au fost înregistrate rezistențe ridicate de 10 MPa m^{1/2} și rezistență de 2 GPa, duritatea a rămas considerabil mai mică (~15 GPa). Prin urmare, reiese clar din Tabelul 18.4 că nanocompozitele WC–ZrO₂–Co demonstrează o combinație superioară de duritate la rupere SEVNB, rezistență la încovoiere și duritate, decât a fost raportată vreodată mai devreme [27].



Figura 18.7. Imagini SEM ale fisurilor din jurul indentărilor Vickers pe nanocompozite WC–(4%)ZrO₂–(2%)Co. Săgețile indică trecerea și deformarea fisurii de către particulele din a doua fază [66]

În rezumat, înlocuirea parțială a Co metalic cu ZrO₂ ceramic, în același timp cu obținerea unei densificări similare și menținerea unei tenacități similare la fractură, este o realizare semnificativă în sistemul nanocompozit WC-ZrO₂-Co și rezolvă problema de lungă durată aferentă la înmuierea și coroziunea fazei metalice în timpul aplicațiilor solicitante ale cermeturilor pe bază de WC.

Tabelul 18.4. Rezumatul celor mai bune rapoarte din literatură pentru proprietățile mecanice (duritate, rezistență la rupere și rezistență la încovoiere) ale diferitelor nanocompozite ceramice, împreună cu cele obținute pentru nanocompozitele WC–ZrO₂–Co

Sistem de nanocompozit ceramic	Duritate (GPa)	Rigiditate la fisurare (MPa m ^{1/2})	Rezistența la încovoiere (GPa)
WC-(6wt%)ZrO2 (3mol% Y2O3)	21	10	1,3
WC-(4wt%)ZrO2(3mol%Y2O3)-(2wt%)Co	23	10	1,2
WC-(10vol%)ZrO2 (2mol% Y2O3)	25	6	1.5
WC-(10wt%)Co	18	12	-
ZrO2–(40vol%)WC	15	10	2
	-	5	1.5
Al2O3–(5vol%)SiC	20	3	1
	19	4	1
Al2O3–(20vol%)ZrO2	15	9	-
Al2O3–(15vol%)	18	5	1.2
ZrO2–(5vol%)SiC			
Si3N4–(25vol%)SiC	-	8	1.5
MgO-(10vol%)SiC	-	4.5	0.7

Rețineți că valorile obținute pentru tenacitatea și rezistența la rupere depind și de tehnica de încercare utilizată în lucrarea corespunzătoare [66].

BIBLIOGRAFIE

[1] B. Basu, J. H. Lee and D. Y. Kim, *Development of WC-ZrO2 nanocomposites by spark plasma sintering*, J. Am. Ceram. Soc. 87(2) (2004), 317.

[2] M. Sternitzke, *Review: Structural ceramic nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997), 1061.

[3] R. D. Shull, *View point: Nanocrystalline and nano phase materials*, Nano Struct. Mater. 2 (1993), 213.

[4] R. S. Averbek, H. J. Holfer and R. Tao, *Processing of nano-grained materials*, Mater. Sci. Eng. A 66 (1993), 169.

[5] S. Komarneni, Nanocomposites, J. Mater. Chem. 2(12) (1992), 1219–1230.

[6] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, Int. Mater. Rev. 40 (1995), 41-64.

[7] H. Gleiter, *Nanostructured materials: State of the art and perspectives*, Z. Metallkd. 86 (1995), 78.

[8] T. Kusunose, T. Sekino, Y. H. Choa and K. Niihara, *Machinability of silicon nitride/boron nitride nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 85(11) (2002), 2689–2695.

[9] K. Niihara, New design concept of structural ceramics—Ceramic nano composites, J. Ceram. Soc. Jpn. 99(10) (1991), 974. The Centennial Memorial Issue.

[10] H. Park, H. E. Kim and K. Niihara, *Microstructure and high-temperature strength of Si3N4-SiC nanocomposite*, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 907–914.

[11] Y. S. Oh, C. S. Kim, D. S. Lim and D. S. Cheong, *Fracture strengths and microstructures* of Si3N4/SiC nanocomposites fabricated by in-situ process, Scr. Mater. 44 (2001), 2079–2081.

[12] T. Hirano and K. Niihara, *Microstructure and mechanical properties of Si3N4/SiC composites*, Mater. Lett. 22 (1995), 249–255.

[13] Y. H. Koh, H. W. Kim and H. E. Kim, *Mechanical properties and oxidation resistance of Si3N4-SiC nanocomposites*, Scr. Mater. 44 (2001), 2069–2073.

[14] A. Tsuje, K. Nishida and M. Komatsu, *Effect of crystallizing the grain-boundary glass phase on the high-temperature strength of hot-pressed Si3N4 containing Y2O3*, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975), 323–326.

[15] M. Mitomo, Pressure sintering of Si3N4, J. Mater. Sci. 11 (1976), 1103–1107.

[16] T. Funahishi, K. Isomura, A. Harita and R. Uchimura, *In Ceramic Materials and Components for Engines*, V. J. Tenney (Ed.). American Ceramic Society, Las Vegas, NV, 1989, 968–976.

[17] K. Isomura, T. Fukuda, K. Ogasahara, T. Funahashi and R. Uchimura, *Machinable Si3N4-BN composite ceramics with high thermal shock resistance, high erosion resistance*, In UNITECR'89 Proceedings. L. J. Trostel Jr. (Ed.). American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989, 624–634.

[18] T. Kusunose, T. Sekino, Y. H. Choa and K. Niihara, *Fabrication and microstructure of silicon nitride/boron nitride nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002), 2678–2688.

[19] T. Kusunose, T. Sekino, Y. H. Choa and K. Niihara, *Machinability of silicon nitride/boron nitride nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002), 2689–2695.

[20] L. Gao, X. Jin, J. Li, Y. Li and J. Sun, *BN/Si3N4 nanocomposite with high strength and good machinability*, Mater. Sci. Eng. A 415 (2006), 145–148.

[21] L. Gao, X. Jin, H. Kawaoka, T. Sekino and K. Niihara, *Microstructure and mechanical properties of SiC-mullite nanocomposite prepared by spark plasma sintering*, Mater. Sci. Eng. A 334 (2002), 262–266.

[22] L. Gao, H. Wang, H. Kawaoka, T. Sekino and K. Niihara, *Fabrication of YAG–SiC nanocomposites by spark plasma sintering*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 785–789.

[23] Y. Luo, S. Li, W. Pan and L. Li, *Fabrication and mechanical evaluation of SiC–TiC nanocomposites by SPS*, Mater. Lett. 58 (2003), 150–153.

[24] S. J. Kalita, A. Bhardwaj and H. A. Bhatt, *Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering*, Mater. Sci. Eng. C 27 (2007), 441–449.

[25] J. L. Xu, K. A. Khor, Z. L. Dong, Y. W. Gu, R. Kumar and P. Cheang, *Preparation and characterization of nanosized hydroxypatite powders product in a radio frequency(rf) thermal plasma*, Mater. Sci. Eng. A 374 (2004), 101.

[26] G. Wei and P. X. Ma, Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering, Biomater 25 (2004), 4749–4757.

[27] C. Du, F. Z. Cui, X. D. Zhu and K. D. Groot, *Three-dimensional nanoHAp/collagen matrix loading with osteogenic cells in organ culture*, J. Biomed. Mater. Res. 44 (1999), 407–415.

[28] T. J. Webster, R. W. Siegel and R. Bizios, *Nanoceramic surface roughness enhance osteoblast and osteoclast functions for improved orthopedic/dental implant efficacy*, Scr. Mater. 44 (2001), 1639–1642.

[29] S. Best and W. Bonfield, *Processing behaviour of hydroxyapatite powders with contrasting morphology*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 5 (1994), 516–521.

[30] W. Li and L. Gao, *Fabrication of HAp ZrO2(3Y) nanocomposites by SPS*, Biomaterials 24 (2003), 937–940.

[31] T. Nakayama, B. S. Kim, H. Kondo, Y. H. Choa, T. Sekino, M. Nagashima, T. Kusunose,
Y. Hayashi and K. Niihara, *Fabrication of MgO based nanocomposites with multifunctionality*,
J. Eur. Ceram. Soc. 24(2) (2004), 259–264.

[32] F. E. Luborsky, L. I. Mendelsohn and T. O. Paine, *Reproducing the properties of alnico permanent magnet alloys with elongated single-domain cobalt-iron particles*, J. Appl. Phys. 28 (1957), 344–351.

[33] F. E. Luborsky and T. O. Paine, *Angular variation of the magnetic properties of elongated singledomain iron particles*, J. Appl. Phys. 31, (1960), S66–S68.

[34] T. Venkateswaran, D. Sarkar and B. Basu, *WC-ZrO2 composites: Processing and unlubricated tribological properties*, Wear 260(1–2) (2006), 1–9.

[35] B. K. Kim, G. H. Ha and D. W. Lee, *Sintering and microstructure of nanophase WC/Co hard metals*, J. Mater. Process. Technol. 63 (1997), 317–321.

[36] D. Sivaprahasam, S. B. Chandrasekar and R. Sundaresan, *Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by spark plasma sintering*, Int. J. Ref. Met. Hardn Mater. 25(2) (2007), 144–152.

[37] S. I. Cha, S. H. Hong and B. K. Kim, *Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC–10Co cemented carbide powders*, Mater. Sci. Eng. A 351 (2003), 31–38.

[38] K. Jia, T. E. Fischer and B. Gallois, *Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites*, Nanostructured Mater. 10(5) (1998), 875–891.

[39] V. Richter and M. V. Ruthendorf, *On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials*, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 17 (1999), 141–152.

[40] S. I. Cha, S. H. Hong, G. K. Ha and B. K. Kim, *Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-10Co cemented carbides*, Scr. Mater. 44 (2001), 1535–1539.

[41] H. C. Kim, I. J. Shon, J. K. Yoon and J. M. Doh, *Consolidation of ultrafine WC and WC– Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties*, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 25(1) (2007), 46–52. in press.

[42] A. Michalski and D. Siemiaszko, *Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method*, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 25(2) (2007), 153–158.

[43] M. S. E. Eskandarany, Fabrication of nanocrystalline WC and nanocomposite WC–MgO refractory materials at room temperature, J. Alloys Comp. 296 (2000), 175–182.

[44] V. K. Sarin, *Cemented carbide cutting tools, in Advances in Powder Technology*, D. Y. Chin (Ed.). ASM, Metals Park, OH, 1981, 253–287.

[45] H. Kolaska, The dawn of the hard metal age, Powder Metal. Int. 24(5) (1992), 311–314.

[46] A. Bock, W. D. Schubert and B. Lux, *Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides*, Powder Metall. Ind. 24(1) (1992), 20–26.

[47] F. V. Lenel, *Powder Metallurgy Principles and Applications*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1980, 383.

[48] S. Berger, R. Porat and R. Rosen, *Nanocrystalline materials: A study of WC-based hard metals*, Prog. Mater. Sci. 42(1–4) (1997), 311–320.

[49] X. L. Shi, G. Q. Shao, X. L. Duan, R. Z. Yuan and H. H. Lin, *Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hard metals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder*, Mater. Sci. Eng. A 392 (2005), 335–339.

[50] H. C. Kim, I. J. Shon, J. K. Yoon and J. M. Doh, *Consolidation of ultra fine WC and WC-Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties*, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 25(1) (2007), 46–52.

[51] H. C. Kim, I. K. Jeong, I. J. Shon, I. Y. Ko and J. M. Doh, *Fabrication of WC-8â•>wt.% Co hard materials by two rapid sintering processes*, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 25(4) (2007),
336–340.

[52] H. Suzuki, *Cemented Carbide and Sintered Hard Materials*, Maruzen, Tokyo, Japan, 1986, 262.

[53] (a) H. Suzuki, K. Hayashi, T. Yamamoto and N. J. Nakajo, *Relations between some properties of sintered WC-10%Ni alloy and its binder phase composition*, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 13 (1966), 290–295. (b) ASM International Handbook Committee. Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13. Corrosion, Metals Park, OH, 1987, 855–857.

[54] Y. Masumoto, K. Takechi and S. Imasato, *Corrosion resistance of cemented carbide*, Nippon Tungsten Rev. 19 (1986), 26–33.

[55] L. J. Prakash, *Application of fine grained tungsten carbide based cemented carbides*, Int.J. Ref. Met. Hard Mater. 13 (1995), 257–264.

[56] A. Parasiris, K. T. Hartwig and M. N. Srinivasan, *Formation/consolidation of WC-Co cermets by simple shear*, Scr. Mater. 42 (2000), 875–880.

[57] H. K. Tonshoff and C. Blawit, *Development and evaluation of PACVD coated cermet tools*, Surf. Coat. Technol. 99 (1997), 119–127.

[58] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer and K. Drever, *Ti* (*C*,*N*)—*Metallurgy and properties*, Int. J Ref. Mat. Hard Meter. 13 (1995), 343–351.

[59] S. Imasato, K. Tokumoto, T. Kitada and S. Sakaguchi, *Properties of ultra-fine grain binderless cemented carbide "RCCFN"*, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 13 (1995), 305–312.

[60] H. C. Kim, I. J. Shon, J. E. Garay and Z. A. Munir, *Consolidation and properties of binderless sub-micron WC by field activated sintering*, Int. J. Ref. Metal. Hard Mater. 22 (2004), 257–264.

[61] H. C. Kim, I. J. Shon, J. K. Yoon, S. K. Lee and Z. A. Munir, *One step synthesis and densification of ultra-fine WC by high-frequency induction combustion*, Int. J. Ref. Metal. Hard Mater. 24 (2006), 202–209.

[62] S. I. Cha and S. H. Hong, *Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process*, Mater. Sci. Eng. A 356 (2003), 381–389.

[63] K. Biswas, A. Mukhopadhyay, B. Basu and K. Chattopadhyay, *Densification and microstructure development in spark plasma sintered WC–6â•>wt.% ZrO2 nanocomposites*, J. Mater. Res. 22(6) (2007), 1491–1501.

[64] T. Venkateswaran, D. Sarkar and B. Basu, *Tribological properties of WC-ZrO2 nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 88(3) (2005), 691–697.

[65] M. Omori, *Sintering, co nsolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*, Mater. Sci. Eng. A 287 (2000), 183–188.

[66] A. Mukhopadhyay, D. Chakrabarty and B. Basu, *Spark plasma sintered WC-ZrO2-Co nanocomposites with high fracture toughness and strength*, J. Am. Ceram. Soc. 93(6) (2010), 1754–1763.

[67] O. Malek, B. Lauwers, Y. Perez, P. D. Baets and J. Vleugels, *Processing of ultrafine ZrO2 toughened WC composites*, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009), 3371–3378.

[68] A. V. Shatov, S. A. Firstov and I. V. Shatova, *The shape of WC crystals in cemented carbides*, Mater. Sci. Eng. A 242 (1998), 7–14.

[69] R. P. Herber, W. D. Schubert and B. Lux, *Hard metals with "rounded" WC grains*, Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 24(5) (2006), 360–364.

[70] P. Klaer, F. Kiefer, K. Stjernberg and J. J. Oakes, *The influence of binder constitution on the shape of WC grains*, Adv. Powder Metall. Part. Mater. 3 (1999), 10/51–10/61.

[71] H. E. Exner, *Physical and chemical nature of cemented carbides*, Int. Mater. Rev. 4 (1979), 149–173.

[72] G. D. Quinn and R. C. Bradt, *On the vickers indentation fracture toughness test*, J. Am. Ceram. Soc. 90(3) (2007), 673–680.

[73] M. T. Laugier, *Palmqvist cracking in WC-Co composites*, J. Mater. Sci. Lett. 4 (1985), 207–210.

[74] K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselmann, *Evaluation of K1c of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*, J. Mater. Sci. Lett. 1(1) (1982), 13–16.

[75] M. Mizuno and H. Okuda, *VAMAS round robin on fracture toughness of silicon nitride*, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995), 1793–1801.

[76] ASM Engineered Materials Reference Book. ASM International, Materials Park, OH, 1989, 182.

[77] H. J. Scussel, *Friction and Wear of Cemented Carbides*, ASM Handbook 18. ASM Int., Metals Park, OH, 1992, 795.

[78] M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kabayashi and H. S. Yoon, *Toughening of a particulatereinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stresses*, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990), 1382–1391.

[79] A. Mukhopadhyay and B. Basu, *Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review*, Int. Mater. Rev. 52(5) (2007), 257–288.

[80] A. Mukhopadhyay, Fabrication and properties of oxide nanocomposites containing uniformly dispersed second phases, PhD thesis, Oxford University, Oxford, UK, 2009.

[81] T. Ohji, Y. K. Jeong, Y. H. Choa and K. Niihara, *Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 81(6) (1998), 1453–1460.

[82] J. Wang and R. Stevens, *Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics*, J. Mater. Sci. 24(10) (1989), 3421–3440.

[83] T. Watanabe and K. Shoubu, *Mechanical properties of hot-pressed TiB2–ZrO2 composites*, J. Am. Ceram. Soc. 68(2) (1985), C34–C36.

[84] K. T. Faber and A. G. Evans, *Crack deflection processes—I. Theo*,y. Acta Metall. 31(4) (1983), 565–576.

[85] D. Jiang, O. VanderBiest and J. Vleugels, *ZrO2-WC nanocomposites with superior properties*, J. Eur. Ceram. Soc. 27(2–3) (2006), 1247–1251.

[86] J. Wan, R. G. Duan and A. K. Mukherjee, *Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts*, Scr. Mater. 53 (2005), 663–667.

SECȚIUNEA A ȘAPTEA MATERIALE BIOCERAMICE ȘI BIOCOMPOZITE

CAPITOLUL 19. PREZENTARE GENERALĂ: INTRODUCERE ÎN DOMENSIUL BIOMATERIALELOR CERAMICE

În ultimele decenii, dezvoltarea de noi materiale pentru a obține performanțe mai bune în aplicații biomedicale a atras o atenție mai largă. Succesul unor astfel de eforturi pe scară largă necesită o mai bună înțelegere a diferitelor concepte, de exemplu, biocompatibilitate, răspunsul gazdei și interacțiunea celulă-biomaterial. În acest capitol de prezentare generală, trecem în revistă înțelegerea fundamentală care este necesară pentru dezvoltarea biomaterialelor în contextul înlocuirii țesuturilor dure. Ca exemplu ilustrativ, posibilitatea utilizării materialelor vitroceramice SiO₂–MgO–Al₂O₃–K₂O–B₂O₃–F pentru aplicații ortopedice și dentare este revizuită împreună cu rezultatele cercetării.

19.1. INTRODUCERE

Unul dintre domeniile majore de cercetare emergente în știința materialelor se referă la aplicarea materialelor în îngrijirea sănătății și, în special, la chirurgia reconstructivă. În Statele Unite, cheltuielile totale pentru îngrijirea sănătății în anul 2000 au fost de aproximativ 14 miliarde de dolari, în timp ce piața americană pentru biomateriale în 2000 a fost de 9 miliarde de dolari. S-a estimat că va atinge 904 de miliarde de dolari până în anul 2015. Se mai poate remarca aici că cheltuielile anuale respective în alte țări în curs de dezvoltare pot fi de aproximativ două până la trei ori mai mari decât cheltuielile SUA ^[1]. Prin urmare, dezvoltarea biomaterialelor și a dispozitivelor aferente este important.

S-a recunoscut pe scară largă faptul că domeniul biomaterialelor este multidisciplinar și, prin urmare, proiectarea biomaterialelor necesită interacțiunea sinergică dintre știința materialelor, știința biologică, știința chimică, știința medicală și știința mecanică. O astfel de interacțiune este ilustrată schematic în Figura 19.1. De asemenea, Figura 19.1 relevă necesitatea adoptării unei abordări transdisciplinare, la proiectarea de noi biomateriale.



Figura 19.1. Triunghi conceptual care ilustrează interacțiunea sinergică a disciplinelor de inginerie și științe biologice implicate în proiectarea biomaterialelor. Schema demonstrează și abordarea multidisciplinară a stiinței si tehnologiei biomaterialelor^[1]

Printre diversele biomateriale, metalele și aliajele sunt utilizate în ortopedie, stomatologie și alte aplicații portante; ceramica este folosită pentru natura lor inertă din punct de vedere chimic sau pentru bioactivitatea lor ridicată; polimerii sunt utili pentru aplicațiile de înlocuire a țesuturilor moi. În linii mari, toate biomaterialele sunt dezvoltate pentru a atinge un echilibru între proprietățile fizice ale țesuturilor înlocuite și efectele biochimice ale materialului asupra țesutului. Cu toate acestea, pentru majoritatea aplicațiilor biomedicale, este necesară o serie de proprietăți, de exemplu, activitate biologică, rezistență mecanică și durabilitate chimică. Prin urmare, o nevoie clinică poate fi satisfăcută doar de un material proiectat care prezintă o combinație personalizată de mai multe proprietăți, cum ar fi cele menționate aici. Figura 19.2 prezintă diferitele organe ale unui corp uman viu care pot fi înlocuite cu diverse biomateriale.



Figura 19.2. O reprezentare schematică a diferitelor părți ale corpului uman care pot fi potențial înlocuite cu biomateriale sintetice [1]

În Figura 19.3 sunt rezumate diverse probleme care determină cercetarea continuă asupra biomaterialelor – și în special a materialelor de implant bioceramice. În ciuda cercetărilor semnificative asupra biomaterialelor, s-a realizat că materialele sintetice nu pot imita structura extrem de complexă a osului în toate aspectele și dezavantajul major al materialelor sintetice este că nu se pot repara singure așa cum o face osul viu.



Figura 19.3. Ilustrare schematică a diferitelor probleme legate de biomateriale și, în special, implanturi bioceramice.

La un om viu, înlocuirile articulare și restaurările dentare necesită utilizarea de materiale analoge de țesut dur și oase corticale, cum ar fi metale de înaltă rezistență și ceramică de înaltă duritate, iar astfel de materiale de înlocuire a osului trebuie să aibă combinația dorită de în proprietăți de biocompatibilitate in vitro și in vivo. Cea mai mare parte a acestui capitol de prezentare generală discută acest aspect.

19.2. ȚESUTURI DURE

Ţesuturile dure, caracterizate prin duritatea lor mare și modulul elastic (E), includ oasele și dinții corpului uman și animal. Osul poate fi clasificat ca os spongios și os cortical. Osul spongios (numit și os trabecular sau spongios) are o structură poroasă caracteristică; în contrast, osul cortical are o microstructură foarte anizotropă care prezintă o rezistență mai mare în direcția de încărcare ^[2]. Proprietățile mecanice ale țesuturilor dure sunt rezumate în Tabelul 19.1. Osul cortical are cea mai bună combinație de rezistență și modul, urmat de osul cancellus, dentina și smalț. Cu toate acestea, trebuie amintit că proprietățile osoase sunt sensibile la locația anatomică. Toate țesuturile dure sunt în general formate din patru faze: fibre de colagen, minerale (hidroxiapatită [HAp]), substanțe organice și apă. Fracția relativă a fiecărei faze variază între tipurile de oase și dinți; compoziția tipică a osului este prezentată în Tabelul 19.2. În cazul smalțului dinților, conținutul de minerale (adică HAp) este de aproximativ 95%.

Ţesut	Modulul de elasticitate (GPa)	Rezistenta la tractiune (MPa)
Osul cortical	17,7	133
Os spongios	12,8	52
Smalţ	0,4	7,4
Dentina	11	39,3

Tabelul 19.1. Proprietăți mecanice ale diferitelor țesuturi dure ale sistemului uman

Tabelul 19.2. Compoziția osului

Organice – fibre de colagen (tip 1)	16%
Minerale—hidroxiapatită [HAp, Ca10(PO4)6(OH)2]	60%
Substanță fundamentală	2%
Apă	23%

Excluzând masa organică și apa, osul natural poate fi descris ca un nanocompozit natural care conține nanoparticule de HAp și fibre de colagen. Fibrele de colagen oferă rezistență osului, particulele de HAp fiind situate între fibre. Proteinele, polizaharidele și mucopolizaharidele, în combinație, acționează ca ciment.

19.3. UNELE DEFINIȚII UTILE ȘI IMPLICAȚIILE LOR

19.3.1 Biomaterial

În linii mari, biomaterialele sunt definite ca materiale sintetice care sunt concepute pentru a induce o activitate biologică specifică ^[3]. Diferența majoră dintre biomateriale și alte clase de materiale este capacitatea lor de a funcționa într-un mediu biologic fără a deteriora mediul înconjurător și fără a fi deteriorat în acest proces [4]. Trebuie trebuie subliniat aici că proprietățile biologice și răspunsul unui material în mediul fiziologic sunt factorii determinanți pentru selectarea și definirea biomaterialelor. Cel mai important aspect este, așadar, modul în care un biomaterial interacționează atunci când este implantat într-un corp uman sau animal.

19.3.2. Biocompatibilitate

Cerința fundamentală a oricărui biomaterial se referă la capacitatea materialului de a funcționa eficient cu un răspuns adecvat al gazdei pentru o aplicație vizată; adică materialul și mediul țesut al corpului ar trebui să coexiste fără a avea niciun efect nedorit unul asupra celuilalt. Acest lucru este menționat în Figura 19.1. O astfel de cerință este cunoscută în linii mari sub numele de biocompatibilitate [5]. În linii mari, biocompatibilitatea este definită ca

"abilitatea unui material de a funcționa cu un răspuns adecvat al gazdei într-o anumită aplicație". O definiție mai recentă a fost propusă de DF Williams [6]: "Biocompatibilitatea se referă la capacitatea unui biomaterial de a-și îndeplini funcția dorită în raport cu o terapie medicală, fără a provoca niciun efect local sau sistemic nedorit la beneficiarul sau beneficiarul terapiei respective, dar generarea celui mai adecvat răspuns celular sau tisular benefic în acea situație specifică și optimizarea performanței relevante din punct de vedere clinic a terapiei respective". Din punct de vedere biologic, biocompatibilitatea provine din acceptabilitatea unui biomaterial sintetic neviu la mamifere și oameni vii. Trei aspecte importante ale biocompatibilității pe care un biomaterial candidat trebuie să le atingă în diverse medii, cum ar fi oasele, vasele de sânge și ochiul, sunt următoarele: (1) Ar trebui să fie compatibil biochimic, netoxic, neiritant, nonalergenic și necarcinogen; (2) ar trebui să fie compatibil biomecanic cu tesuturile din jur; si (3) trebuie să se stabilească un contact bioadeziv între material si tesuturile vii. Trebuie subliniat aici că biocompatibilitatea unui material depinde de locul de aplicare; de exemplu, un anumit material de înlocuire osoasă poate să nu fie biocompatibil într-o aplicație care implică contact direct cu sânge. După cum se discută mai târziu, o serie de teste in vitro și in vivo sunt sugerate pentru a descrie complet proprietățile de biocompatibilitate ale unui material.

19.3.3. Răspunsul gazdei

Când se dezvoltă noi biomateriale, este de dorit să se înțeleagă răspunsul gazdei in vivo al diferitelor biomateriale. Un scenariu ideal ar fi formarea unei legături structurale și biologice între materialul implantului și țesuturile gazdă. Adesea, materialele provoacă reacții tisulare, care pot fi sistemice sau locale. În funcție de persistența efectelor sistemice ale unui biomaterial într-un sistem osos, efectul sistemic poate fi clasificat în patru categorii conform standardelor ISO 10993-11:

(1) acută, dacă este observată în 24 de ore de la implantare; (2) subacută, dacă este observată în 14-28 de zile de la implantare; (3) subcronic, dacă este observat în termen de până la 90 de zile de la implantare sau în termen de 10% din durata de viață a animalului; și (4) cronică, dacă este observată după mai mult de 90 de zile postimplantare sau mai mult de 10% din durata de viață a animalului. În funcție de biocompatibilitate și răspunsul gazdei, biomaterialele pot fi clasificate pe scară largă în trei categorii principale ^[7]:

(a) Bioinert și Biotolerant.Materialele bioinerte nu pot induce nicio legătură biologică interfacială între implanturi și os, de exemplu, Al₂O₃ și ZrO₂.

(b) Bioactiv. Materialele bioactive se pot atașa direct la țesuturile corpului și pot forma o legătură chimică-biologică în timpul stadiului incipient al implantării, de exemplu, 45S5 biosticlă și fosfați de calciu (HAp).

(c) Bioresorbabil. Materialele bioresorbabile sunt treptat resorbite și în cele din urmă înlocuite cu noi țesuturi in vivo, de exemplu, fosfat tricalcic (TCP) și ciment osos.

19.4. INTERACȚIUNEA CELULA-MATERIAL

Ar trebui să fie evident că citocompatibilitatea, adică compatibilitatea materialelor cu celule biologic-animale, este unul dintre criteriile definitorii în dezvoltarea biomaterialelor. Din punct de vedere biologic, o celulă poate fi descrisă ca o unitate auto-duplicată, având în vedere nutrienții și mediul adecvat. În Figura 19.4a, a fost prezentată anatomia unei celule eucariote. Diverse organite importante, așa cum sunt identificate în Figura 19.4a, includ mitocondria (depozitul de energie), aparatul Golgi și reticulul endoplasmatic (ER). Structura citoscheletului este de asemenea vizibilă; citoscheletul este compus din trei structuri proteice: filament de actină, microtubuli și filamente intermediare. În înțelegerea interacțiunii biomaterialelor într-un corp uman, este important să menționăm condițiile fizico-chimice ale mediului înconjurător al corpului uman. De exemplu, valorile pH-ului nominal se află într-un interval larg de la 1,0 (conținut gastric) la 7,4 (sânge)^[8]. În plus, valorile pH-ului se pot schimba în funcție de condițiile de sănătate. Temperatura normală a miezului corpului uman este în jur de 37,4 °C; cu toate acestea, abaterile într-un interval de temperaturi, 20,0–42,5 °C, sunt raportate și pentru pacienții bolnavi^[8]. De asemenea, încărcarea totală a corpului de ioni de Ca, Na și Cl este mult mai mare și urme de Mg, Fe, Zn, Cu, Al și așa mai departe, se găsesc în citoplasmă.

Este esențial ca orice material de implant în general, chiar dacă într-o măsură minimă, să nu provoace un răspuns toxic care ucide celulele din țesuturile înconjurătoare sau să elibereze substanțe chimice care pot migra în fluidele tisulare pentru a provoca modificări sistemice în mediul fiziologic in vivo. Prin urmare, este important să înțelegeți interacțiunea biomaterial-celulă. O ilustrare schematică a fenomenologiei interacțiunii biomaterial-celulă este prezentată în figurile 19.4b și 19.5.



Figura 19.4. (a) Ilustrație schematică care arată anatomia unei celule animale eucariote (vezi insertul color); (b) mecanismele fundamentale implicate în interacțiunea biomaterial-celulă, stabilite de proteinele adsorbite (cercuri, cutii și triunghiuri) cu proteinele integrinei unei celule biologice ^[1]

Se poate aminti aici că, la implantarea unui material, un număr mare de molecule de proteine sunt adsorbite pe suprafața biomaterialului. Acest lucru se datorează faptului că numărul de molecule de proteine per celulă eucariotă este estimat la aproximativ 10⁹, iar un calcul simplu arată de ordinul a 10¹⁴ celule eucariote la un om sănătos. Adsorbția proteinelor acționează ca un precursor al interacțiunii celulă-material. O schemă a fenomenului de adsorbție

a proteinelor este prezentată în Figura 19.6. Important este că o celulă nu aderă direct la o suprafață materială și interacțiunea inițială este stabilită prin interacțiunea receptorilor de suprafață celulară cu liganzii proteici adsorbiți. O astfel de legare de proteină la proteină facilitează răspândirea unei celule pe suprafața materialului. Răspândirea ulterioară pentru a acoperi suprafața biomaterialului este promovată de reorganizarea citoscheletică, așa cum se arată schematic în Figura 19.5.



Figura 19.5. Fizica procesului de atașare a celulei pe o suprafață de biomaterial: (A) abordarea inițială a celulei de un material implantat; (B) formarea legăturii chimico-fizice între suprafața celulei și proteina aderată; și (C) răspândirea celulei pe suprafața materialului [1]

Ulterior, transportul diferitelor tipuri de celule către suprafața biomaterialului are loc prin procese de semnalizare celulară și se stabilește interacțiunea proteinelor integrinei cu proteina absorbită de pe suprafața biomaterialului. Secreția de enzime celulare formează o matrice extracelulară (ECM).



Figura 19.6. (A) Cinetica absorbției proteinelor pe suprafața biomaterialului cu concentrația de proteine. (B) Proteina adsorbită la suprafață (vedere de sus). (C) Proteine la suprafață (vedere laterală) [1]

Diverse tipuri de celule care aderă într-o manieră auto-organizată formează un țesut. Formarea vaselor de sânge mici (angiogeneza), precum și a vaselor de sânge mari (vasculogeneza) are loc în cele din urmă în stratul de țesut nou format, iar acest lucru este necesar pentru furnizarea locală de nutrienți diferitelor tipuri de celule, precum și pentru îndepărtarea deșeuri de la ECM.

19.5. INFECȚIE BACTERIANĂ ȘI FORMAREA BIOFILMULUI

Infecția protetică rămâne o provocare majoră pentru utilizarea pe termen lung a multor dispozitive implantate sau intravasculare, cum ar fi protezele articulare, valvele cardiace, catetere vasculare, lentile de contact și proteze dentare [9]. Aderența bacteriană la suprafețele biomaterialului este un pas esențial în patogeneza aceste infectii. Frecvent, eșecul implanturilor medicale este raportat a fi cauzat de acumularea de biofilm bacterian. Biofilmul constă dintr-o comunitate de microorganisme ținute împreună printr-o matrice, în care microorganismele cooperează și interacționează unele cu altele. Biofilmul poate conține un singur organism sau o varietate de microorganisme diferite. Unitatea principală a biofilmului este microcolonia, care conține grupuri de microorganisme. Microcoloniile sunt situate în întreaga matrice și conțin canale pentru transportul oxigenului, nutrienților, deșeurilor și a altor particule. În unele situații, straturile la microscală dintr-un biofilm conțin celule din aceeași specie care prezintă fenotipuri diferite. Gradienții de concentrație de oxigen, diferențele de pH și alte variații de mediu sunt create de aceste straturi la microscală.

Un microorganism sau un microb este un organism viu care este microscopic (prea mic pentru a fi văzut cu ochiul uman). Microorganismele sunt foarte diverse și includ bacterii, ciuperci, arhee și protisti. Bacteriile sunt microorganisme procariote unicelulare sau simple asociații de celule similare. De obicei, au câțiva micrometri lungime și au o gamă largă de forme, de la sfere la tije și spirale. Înmulțirea celulelor se realizează de obicei într-o fisiune binară. Celula bacteriană este înconjurată de o membrană lipidică sau membrană celulară, care înglobează conținutul celulei și acționează ca o barieră pentru a reține nutrienții, proteinele și alte componente esențiale ale citoplasmei în interiorul celulei. Deoarece sunt procariote, bacteriile nu tind să aibă organele legate de membrană în citoplasmă și, astfel, conțin puține structuri intracelulare mari. Prin urmare, le lipsește un nucleu, mitocondrii, cloroplaste și celelalte organite prezente în celulele eucariote, cum ar fi aparatul Golgi și ER. Bacteriile nu au un nucleu legat de membrană, iar materialul lor genetic este de obicei un singur cromozom circular situat în citoplasmă într-un corp cu formă neregulată numit nucleoid. Nucleoidul conține cromozomul cu proteine asociate și ARN. Flagelii sunt structuri proteice rigide, de aproximativ 20 nm în diametru și până la 20 µm în lungime, care sunt utilizate pentru motilitate. Flagelii sunt conduși de energia eliberată prin transferul ionilor pe un gradient electrochimic prin membrana celulară. Fimbriile sunt filamente fine de proteine, cu doar 2-10 nm în diametru și până la câțiva micrometri în lungime (vezi Fig. 19.7a). Ele sunt distribuite pe suprafața celulei și seamănă cu firele de păr fine când sunt văzute la microscopul electronic. Se crede că fimbriile sunt implicate în atașarea la suprafețele solide sau la alte celule și sunt esențiale pentru virulența unor agenți patogeni bacterieni. Pili (singular, pilus) sunt anexe celulare, puțin mai mari decât fimbriile, care pot transfera material genetic între celulele bacteriene într-un proces numit conjugare. Aderența bacteriană poate fi descrisă ca interacțiuni fizico-chimice prin care bacteriile aderă ferm la un substrat material sau la o suprafață biologică (celulă sau țesuturi). A fost descrisă ca echilibrul dintre interacțiunile fizico-chimice atractive și respingătoare dintre bacterii și suprafețe. Adeziunea bacteriană și creșterea ulterioară a celulelor pe o suprafață au roluri importante într-o varietate de sisteme, inclusiv dezvoltarea de biomateriale și sistemele de livrare bacteriană utilizate pentru bioremediere [10, 11].

Precursorul aderenței bacteriene este formarea slimei, iar consecința unui număr mare de celule bacteriene este formarea biofilmului. Slime este definită ca o substanță extracelulară (exopolimeri formați în principal din polizaharide) produsă de bacterii care poate fi parțial lipsită de bacterii după dispersare într-un mediu lichid (solubil în apă) și poate fi îndepărtată din celulele bacteriene prin spălare. Biofilmul este o biomasă acumulată de bacterii și materiale extracelulare (practic slime) pe o suprafață solidă. Substratul este o suprafață solidă la care poate adera un microorganism. Orice structură responsabilă de activitățile adezive poate fi numită adezine. Bacteriile pot avea adezine multiple pentru diferite suprafețe (receptori diferiți) ^[12]. Un receptor este o componentă (cunoscută și presupusă) de pe suprafețele biomaterialelor sau țesutului gazdă care este legată de situsul activ sau de adezină în timpul procesului de aderență specifică.

Formarea biofilmului începe cu aderarea unui microorganism la o suprafață. Interacțiunea inițială dintre celulele microbiene și suprafață este slabă. În această perioadă biofilmele sunt cele mai fragile, celulele care se atașează și se detașează frecvent de suprafața biofilmului. Odată ce celulele s-au atașat, ele produc o matrice de polizaharidă extracelulară (EPS), care oferă stabilitate biofilmului prin permițând interacțiunile celulă-suprafață și celulă-celulă. După atașarea stabilă, biofilmul se dezvoltă într-un mediu mai complex; celule planctonice suplimentare aderă, se dezvoltă microcolonii și se formează o arhitectură complexă a biofilmului (vezi Fig. 19.7b, c).

19.6 FACTORI DIFERIȚI CARE INFLUENȚEAZĂ ADEZIUNEA BACTERIANĂ

Adeziunea bacteriană pare a fi pasul inițial pentru infecția bacteriană și depinde de diverși factori, așa cum se discută în următoarele subsecțiuni.





Figura 19.7. (a) Strictura caracteristică a unei celule de bacterii gram-negative, E. coli. (b) Reprezentare schematică a formării biofilmului pe substratul material (vezi insertul color). (c) Imagine SEM care ilustrează formarea tipică a unui biofilm stafilococic. Rețineți că straturile multiple de bacterii sunt acoperite cu o matrice polizaharidă.^[54]

19.6.1 Factori datorați materialelor

a) Compoziția suprafeței materialului. Compoziția suprafeței materialului guvernează în mare măsură aderența bacteriană ^[13]. În grupul suturilor absorbabile, suturile cu polidioxanone prezintă cea mai mică afinitate față de aderența atât a Escherichia coli, cât și a Staphylococcus aureus. Un studiu realizat de Sugarman și Musher ^[14] a raportat că aderența bacteriilor la intestin a fost de până la 100 de ori mai mare decât la nailon, iar aderența la acidul poliglicolic sau mătasea a fost intermediară. Conform lui Gristina et al. ^[15], Staphylococcus epidermidis aderă preferențial la polimeri, iar S. aureus la metale. Dacă chimia suprafeței este schimbată sau modificată, cum ar fi cu o acoperire cu peptide antimicrobiene, aderența bacteriană la aceste suprafete este descurajată ^[16].

b) Proprietățile suprafeței materialului. Configurația fizică a suprafeței materialului este un alt factor de bază care influențează aderența bacteriilor pe suprafața biomaterialului. Este practic o descriere morfologică a modelului unei suprafețe de material, cum ar fi o suprafață monofilament, o suprafață împletită, o suprafață poroasă sau o suprafață asemănătoare grilei și este un parametru tridimensional. Merritt et al. ^[17] au descoperit că ratele de infectare

a locului de implant sunt în mod evident diferite între materialele dentare poroase și cele dense, unde materialele poroase au o rată mult mai mare. Aceasta implică faptul că bacteriile aderă de preferință și colonizează suprafața poroasă.

c) Rugozitatea suprafeței. Rugozitatea suprafeței este un parametru bidimensional al suprafeței unui material și se presupune că acest parametru influențează aderența bacteriană. Este o măsurătoare a distanței dintre părțile de vârf și de vale pe o suprafață materială și nu reprezintă configurațiile morfologice ale suprafeței. McAllister et al. ^[18] au descoperit că neregularitățile suprafețelor polimerice promovează aderența bacteriană și depunerea de biofilm. Baker și Greenham ^[19] au descoperit că asprurea suprafeței fie a sticlei, fie a polistirenului cu o piatră de șlefuit a crescut foarte mult rata de colonizare bacteriană într-un mediu fluvial. Cauzele acestui fenomen pot include faptul că o suprafață rugoasă are o suprafață mai mare și depresiunile din suprafețele rugoase oferă locuri mai favorabile pentru colonizare. Din punct de vedere clinic, diferite proteze sau dispozitive de implantare au diferite rugozități ale suprafeței, care pot juca un rol în aderența bacteriană și în infecția implantului.

d) Hidrofobicitatea sau hidrofilitatea de suprafață. Suprafețele metalice au o energie de suprafață mare și sunt încărcate negativ. Prin urmare, suprafețele metalice sunt hidrofile, așa cum arată unghiurile de contact cu apa. În schimb, polimerii precum polietilena cu greutate moleculară ultra-înaltă (UHMWPE) sau politetrafluoretilena (PTFE; Teflon) au energie de suprafață scăzută. Suprafețele polimerice sunt mai puțin încărcate electrostatic și sunt hidrofobe. În funcție de hidrofobicitatea atât a bacteriilor, cât și a suprafetelor materialelor, bacteriile aderă diferit la materialele cu hidrofobicități diferite [20]. Materialele hidrofile sunt mai rezistente la aderenta bacteriană decât materialele hidrofobe. Fletcher și Loeb [21] au investigat atașarea unui Pseudomonas sp. pe o varietate de suprafete. Un număr mare de bacterii s-au putut atașa de materialele plastice hidrofobe cu încărcătură de suprafață mică sau deloc (teflon, PE, polistiren si tereftalat de PE); numere moderate atasate la metale hidrofile cu o sarcină de suprafață pozitivă sau neutră; și foarte puține atașate de substraturi hidrofile, încărcate negativ (sticlă, mică, materiale plastice oxidate). Satou et al. [22] au studiat aderența a două tulpini de Streptococcus sanguis și a două tulpini de Streptococcus mutans la patru lame de sticlă modificate la suprafață cu hidrofobicitate diferită. Tulpinile de Streptococcus sanguis (cu suprafețe mai hidrofobe) au aderat mai mult la lamele de sticlă hidrofobă decât altele.

19.6.2. Interacțiunea dintre materialele ceramice și bacterii

(a) Caracteristicile bacteriilor. Pentru o anumită suprafață de material, diferite specii și tulpini bacteriene aderă diferit. Acest lucru poate fi explicat fizico-chimic, deoarece caracteristicile fizico-chimice ale bacteriilor sunt diferite între specii și tulpini.

(b) Hidrofobicitatea bacteriană. Hidrofobia suprafeței bacteriilor este un factor fizic important pentru aderență, mai ales atunci când suprafețele substratului sunt fie hidrofile, fie hidrofobe. Hidrofobia bacteriilor poate fi determinată prin măsurători ale unghiului de contact, cum ar fi metoda picăturii sesile ^[23]. Hidrofobicitatea bacteriilor variază în funcție de speciile bacteriene și este influențată de mediul de creștere și structura suprafeței bacteriene. Krekeler et al. ^[24] au trecut în revistă acești factori. În general, bacteriile cu proprietăți hidrofobe preferă suprafețele materialelor hidrofobe; cei cu caracteristici hidrofile preferă suprafețele hidrofile; de asemenea, bacteriile hidrofobe aderă într-o măsură mai mare decât bacteriile hidrofile. Hogt și colab. ^[20] au descoperit că o tulpină de S. epidermidis cu caracteristici hidrofobă (FEP) decât S. saprophyticus. Satou și colab. ^[22] au mai descoperit că tulpinile de Streptococcus sanguis cu suprafețe hidrofobe au aderat mai mult la lamele de sticlă hidrofobă decât altele cu un caracter mai puțin hidrofob.

(c) Sarcina de suprafață bacteriană. Încărcarea de suprafață a bacteriilor poate fi un alt factor fizic important pentru aderența bacteriană ^[20, 25]. Majoritatea particulelor capătă o sarcină electrică în suspensie apoasă datorită ionizării grupărilor lor de suprafață. Sarcina de suprafață atrage ioni cu sarcină opusă în mediu și are ca rezultat formarea unui strat dublu electric. Sarcina de suprafață este de obicei caracterizată de punctul izoelectric ^[26], potențialul electrocinetic (sau potențialul zeta). Bacteriile în suspensie apoasă sunt întotdeauna încărcate negativ ^[19]. O sarcină de suprafață mare este însoțită de un caracter hidrofil al bacteriilor, dar o bacterie hidrofobă poate avea totuși o sarcină de suprafață destul de mare. Sarcina de suprafață a bacteriilor variază în funcție de speciile bacteriene și este influențată de mediul de creștere, vârsta bacteriilor și structura suprafeței bacteriene ^[24]. Forțele electrostatice cu rază lungă de acțiune pot influența faza inițială a aderenței bacteriene pe suprafețele solide.

19.6.3. Factori externi

(a) Proteine de suprafață. Rolul adsorbției proteinelor pe suprafața materialului sau membrana exterioară a bacteriilor este crucial pentru aderența bacteriană. În micromediu, sinteza proteinelor și a enzimelor înrudite poate influența echilibrul electrochimic al mediului, ceea ce poate afecta comportamentul de aderență al acestuia. Multe proteine (proteine serice sau tisulare) au fost studiate pentru efectele lor asupra aderenței bacteriene la suprafețele

materialelor, inclusiv albumină, fibronectină, fibrinogen, laminină, colagen denaturat și multe altele. Ele promovează sau inhibă aderența bacteriană fie prin legarea de suprafețele substratului, fie prin legarea de suprafața bacteriană, fie prin prezenta în mediul lichid în timpul perioadei de adeziune. În paragrafele următoare se discută rolul unor proteine tipice.

(b) Fibronectină. Fibronectina (F_n), care este recunoscută pentru capacitatea sa de a media adeziunea la suprafață a celulelor eucariote, s-a dovedit, de asemenea, că se leagă de S. aureus ^[27]. Fibronectina promovează în mod clar aderența S. aureus la suprafața substratului. Kuusela et al. ^[28] au demonstrat o aderență dependentă de timp și F_n concentrație a S. au reus la lamele acoperite cu F_n . Stafilococii pot fi saturați cu F_n la un nivel care sugerează prezența unor receptori specifici (molecule de legare a F_n -ului stafilococic) pe celulele bacteriene, iar această moleculă de legare a F_n a fost donată în E. coli și purificată ^[29]. Domeniul de legare a S. aureus. de F_n a fost găsit și în molecula F_n ^[30].

(c) Albumină. Albumina, adsorbită pe suprafețele materialelor, a demonstrat efecte inhibitorii evidente asupra aderenței bacteriene la suprafețele ceramice ^[31]. Mecanismul efectului inhibitor al albuminei nu este clar. Albumina poate reduce aderența bacteriană prin modificarea hidrofobiei suprafeței substratului, deoarece în prezența albuminei serice bovine (BSA) dizolvate și adsorbite, s-a dovedit că suprafețele substratului devin mult mai puțin hidrofobe ^[32].

(d) Fibrinogen. Fibrinogenul este o altă proteină serică importantă care mediază aderența bacteriană la biomateriale și la țesuturile gazdă. Cele mai multe studii au arătat că fibrinogenul adsorbit promovează aderența bacteriilor, în special a stafilococilor, la biomateriale. În studiul lui Herrmann et al. ^[33], fibrinogenul a promovat în mod semnificativ aderența tuturor tulpinilor de S. aureus, dar doar a câtorva tulpini coagulazo-negative. Ultima constatare a fost susținută de studiul lui Muller și colab. ^[34]. Fibrinogenul legat de lamelele de acoperire a crescut, de asemenea, aderența streptococică ^[27]. Într-un alt studiu in vitro, pretratarea bacteriilor sau atât a bacteriilor, cât și a suprafețelor cateterului PE cu fibrinogen a îmbunătățit aderența bacteriană, sugerând prezența liganzilor pentru fibrinogen pe suprafața celulelor stafilococice ^[35].

19.7. EVALUAREA EXPERIMENTALĂ A BIOCOMPATIBILITĂȚII

Standardul internațional de testare a biocompatibilității, proiectul ISO-10993, clasifică dispozitivele pe baza naturii contactului lor cu organismul:

(a) Dispozitive care conțin suprafață, de exemplu, electrozi, bandaje compresive, lentile de contact și catetere urinare

(b) Dispozitive de comunicare externă, de exemplu, cimenturi dentare, artroscoape, catetere intravasculare și tuburi de dializă

(c) Dispozitive de implant, de exemplu, proteze de şold şi genunchi, stimulatoare cardiace, tendoane artificiale și valve cardiace

Orice program de cercetare asupra biomaterialelor noi trebuie să includă o serie de teste in vitro și in vivo, așa cum se precizează în ISO-10993. Sunt respectate ghidurile ISO pentru a selecta testele utilizate pentru evaluarea biologică a materialelor și a dispozitivelor medicale și dentare. Merită menționată diferența dintre testele in vitro și in vivo. Testele in vitro sunt experimente simulate de laborator, care sunt obligatorii ca teste de screening inițiale. Cu toate acestea, nu pot fi obținute informații despre inflamația și răspunsul imun al materialelor din testele in vitro. De asemenea, majoritatea experimentelor in vitro folosesc o singură linie celulară, care nu simulează interacțiunile reale țesut-material care apar in vivo. Cu toate acestea, testele in vitro sunt eficiente ca prim pas al evaluărilor de biocompatibilitate. Este important că testele in vivo oferă interacțiuni ale materialelor cu ECM, celulele din sânge, proteinele și moleculele. Aceste experimente sunt considerate a doua etapă înainte de utilizarea clinică. Deoarece atât cultura celulară pentru evaluarea citotoxicității, cât și cultura bacteriilor pentru evaluarea proprietăților antimicrobiene sunt utilizate în mod semnificativ în cercetarea biomaterialelor pentru înlocuirea țesuturilor dure, atât protocoalele de cultură, cât și testele biochimice aferente sunt descrise în detaliu în următoarea discuție.

a) Cultura celulară. Acesta este un test in vitro pentru evaluarea toxicității celulare. Experimentele de citotoxicitate sunt efectuate în laborator, folosind linii celulare relevante, iar celulele sunt însămânțate pe materiale. Prima etapă presupune sterilizarea probelor pentru a îndepărta alte microorganisme de la suprafață. Sterilizarea se realizează în general într-o autoclavă la 15 psi și 121 °C, iar pentru unele materiale sterilizarea se realizează folosind expunerea la raze ultraviolete sau oxidul de etilenă (EtO). Mediul de cultură este Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM), care conține 10% ser, 1% cocktail de antibiotice. Probele sunt incubate timp de 24 de ore la 37,4 °C (temperatura corpului uman) pentru scala de timp dorită (24 de ore sau mai mult). Ulterior, celulele sunt fixate în glutaraldehidă/formaldehidă, iar creșterea-proliferarea-aderența celulelor este studiată folosind un microscop cu fluorescență sau microscopie electronică cu scanare (SEM). În Figura 19.8, pașii experimentali urmați în cultivarea celulelor de mamifere pe substraturi materiale sunt prezentate schematic.



Figura 19.8. Rezumatul pașilor experimentali și al protocolului biologic implicat în protocolul de cultură celulară pentru a observa aderența celulară pe biomateriale, precum și diverse teste de biomineralizare pentru a investiga viabilitatea celulelor și diferențierea osteoblastului în stadiu incipient versus ultim, în contact cu suprafața biomaterialului^[55]. Imunosorbent legat de enzime. testul (ELISA) furnizează valori cuantificate ale densității optice (OD). ALP, fosfatază alcalină.

(b) Test de citotoxicitate. Testul MTT este un test colorimetric utilizat pe scară largă (un test care măsoară schimbările de culoare) pentru măsurarea cantitativă a celulelor biologice mitocondriale active. MTT (adică, bromura de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium, un tetrazol) formează produsul formazan albastru închis format prin reducerea inelului de tetrazoliu al MTT de către enzima mitocondrială succinat dehidrogenaza . Prin urmare, reducerea MTT va fi mai mare dacă este prezent un număr mai mare de celule viabile. În timpul unui test MTT, o soluție de solubilizare (de obicei fie dimetil sulfoxid, fie o soluție de detergent dodecil sulfat de sodiu în acid clorhidric diluat) este adăugată la mediul de cultură pentru a dizolva produsul formazan violet insolubil într-o soluție colorată. Absorbanța soluției tratate poate fi cuantificată folosind măsurători la o anumită lungime de undă (de obicei între 500 și

600 nm) cu ajutorul unui spectrofotometru. Această reducere este asociată cu activitatea enzimelor reductazei mitocondriale și, prin urmare, conversia este direct legată de numărul de celule viabile (vii).

Principiul implicat în testul MTT pentru investigarea viabilității celulare este ilustrat în Figura 19.9.



OC enzyme Antiboby-coated MAB 1 + MAb 2 – HRP + tetramethylbenzydine Color change of MAb MAb: monoclonal antibody, HRP: horseradish peroxide (b)

Figura 19.9. (a) Structura chimică a MTT (stânga, preluată de la http://en.wikipedia.org/wiki), precum și principiul fundamental implicat în testul MTT pentru a investiga viabilitatea celulelor (vezi insertul de culoare) și (b) reacția biochimică implicat în testul osteocalcinei (OC).

Un alt test biochimic, testul fosfatazei alcaline (ALP), este considerat ca un marker de diferențiere în stadiu incipient pentru diferențierea celulelor osoase, cum ar fi osteogeneza, care este utilizat pentru a examina osteogeneza asociată cu exprimarea crescută a ALP. Enzima ALP este legată de membrana celulară a osteoblastelor și funcționează pentru a promova osteogeneza prin degradarea pirofosfaților. Testul osteocalcinei (OC) este util în evaluarea capacității de diferențiere a osteoblastelor în stadiu avansat a unui biomaterial. OC este cunoscut a fi o proteină noncolagenă. Gena OC codifică o polipeptidă de 6 kDa, una dintre cele mai abundente proteine osoase necolagenoase. În principiu, o placă cu microgodeuri preacoperită cu un anticorp policlonal conjugat cu biotină specific pentru OC reacționează cu un substrat biomaterial. Se adaugă avidină conjugată cu peroxidază de hrean (HRP) în fiecare godeu de microplăci și se incubează. În fiecare godeu se adaugă o soluție de OC și 3,3',5,5'-tetrametil-benzidină (TMB); pentru un godeu care conține enzimă OC, anticorpul HRP prezintă o

schimbare în culoare (vezi Fig. 19.9b). Schimbarea culorii este măsurată spectrofotometric la o lungime de undă de 450 nm.

(c) Teste antimicrobiene. În cele ce urmează, este prezentat protocolul pentru cultura unei bacterii model, E. coli. Înainte de însămânțare pe suprafața probei, bacteriile E. coli sunt incubate peste noapte într-un bulion nutritiv suplimentat cu drojdie și extract de carne de vită, la 37 °C într-un incubator. Cultura în suspensie pură cu densitate bacteriană de 5 x 10⁷ este în mod normal recomandată să fie însămânțată pe un biomaterial și incubată timp de 4 ore la 37 °C. Urmând protocolul standard, celulele bacteriene sunt deshidratate și apoi uscate cu 100% hexametildisilazan (HMDS) timp de 10 minute. Pentru a evalua proprietățile antimicrobiene ale biomaterialelor, atât calitativ, cât și cantitativ, poate fi urmată o metodă de numărare directă pe imaginile SEM și o metodă indirectă de numărare, cum ar fi numărul de plăci de unitate formatoare de colonii (CFU). Pentru a studia morfologia bacteriană și aderența acesteia pe suprafață, se utilizează în mod normal analiza SEM. Un protocol similar poate fi urmat pentru bacteriile gram-pozitive S. aureus și S. epidermidis folosind bulion Luria-Bertani. Întregul protocol de cultură a bacteriilor este prezentat schematic în Figura 19.10a.

Un număr de plăci CFU este una dintre metodele de bază pentru cuantificarea aderenței bacteriene pe biomateriale. Testul se efectuează prin luarea unei concentrații de pulbere de 50 mg/mL din proba de testat. Se prepară o suspensie bacteriană de 0,1 absorbanță folosind un spectrofotometru ultraviolet-vizibil; principiul fundamental de funcționare este prezentat în figura 19.10b. După aceea, suspensia bacteriană este adăugată în flacoane și incubată la 37 °C timp de 4 ore împreună cu agitare continuă. Plăcile de agar sunt în mod normal preparate prin împrăștierea soluțiilor de agar în cutii Petri sterile după incubare. Ulterior, fiecare soluție incubată poate fi răspândită pe plăcile de agar într-un număr egal de linii. În cele din urmă, acele plăci sunt incubate timp de 24 de ore la 37 °C și se numără coloniile bacteriene de pe fiecare placă.

(d) Genotoxicitate. În acest experiment in vitro, capacitatea de deteriorare a ADN-ului
 a unui eluat de biomaterial este evaluată utilizând electroforeza pe gel cu o singură celulă
 (SCGE; cunoscută și sub numele de testul cometei) și un test de micronucleu.

(e) Hemocompatibilitate. Hemocompatibilitatea semnifică compatibilitatea unui material cu celulele roșii din sânge. în particular, proprietatea trombogenă a unui material este evaluată într-un flux sanguin care curge peste biomaterial; un material mai bun ar trebui să prezinte în mod ideal o formare limitată de trombi. O astfel de evaluare este necesară pentru materialele pentru implanturi cardiovasculare. Exemple de materiale hemocompatibile includ PTFE (Teflon) și carbon asemănător diamantului (DLC).

(f) Sensibilizare. Acesta este un test in vivo în care materialele sunt păstrate în regiunea subcutanată a unui animal și se observă periodic modificarea culorii pielii, efectul alergic sau alte iritații.

(g) Carcinogenitate. Carcinogenitatea este un experiment in vivo pe termen lung care determină orice efect canceros al eluatului biomaterial asupra celulelor. Exemple de materiale cancerigene includ Pb și Sn.

(h) Investigarea implantării și histopatologice.Implantarea este un experiment in vivo important în care o probă cu o formă predefinită este plasată în defectul osos al unui mamifer (iepure, șobolan sau șoarece); după perioada de timp dorită, probele și țesuturile înconjurătoare sunt examinate histopatologic pentru a investiga răspunsul in vivo al materialelor. În general, testele de implantare pe termen scurt sunt efectuate până la 12 săptămâni și testele pe termen lung până la 78 de săptămâni. Deoarece animalele sunt sacrificate la sfârșitul testelor de implantare, numărul de animale este limitat la un număr minim din punct de vedere al bunăstării animalelor.





Figura 19.10. (a) Rezumatul etapelor experimentale și protocolului biologic implicat în protocolul de cultură a bacteriilor pentru a evalua proprietățile antimicrobiene ale suprafeței biomaterialului. (b)
Principiu fundamental, aplicat spectrofotometrului ultraviolet-vizibil, pentru cuantificarea numărului de celule bacteriene ^[54]. LSP, profilometru de suprafață cu laser; PBS, soluție salină tamponată cu fosfat.

În ceea ce privește procedura aprobată de ISO, toate probele de biomaterial sunt curățate cu ultrasunete și sterilizate cu oxid de etilenă (ETO). Probele de control, de exemplu, HAp sau UHMWPE, sunt utilizate pentru comparație. Un exemplu de implantare a probelor bioceramice în femurul unui iepure este dat în Figura 19.11. Procedura de implantare se desfășoară în mod necesar în condiții curate și aseptice. Animalele de experiment sunt premedicate cu atropină (0,15 mg/kg) și diazepam (3,0 mg/kg). Ulterior, animalele sunt anesteziate cu xilaxină (5 mg/kg) și ketamină (90 mg/kg) prin injecție intramusculară. Pieile iepurilor anesteziați sunt tratat cu alcool 70% urmat de soluție de Betadină (povidonă-iod). În timpul operației, pe femur se fac găuri cilindrice și se implantează probe de testare în găuri; ulterior, rana este închisă cu cusături. Radiografiile cu raze X sunt efectuate în mod regulat pentru a monitoriza implanturile in situ. Locurile de implantare sunt examinate macroscopic pentru orice semn de răspuns al gazdei și oasele femurului împreună cu materialele de testare sunt îndepărtate și fixate în formol tamponat 10%.


Figura 19.11 Imagini ale camerei digitale care arată (a) implantul bioceramic în formă de ac (2 mm diametru și 6 mm lungime), înainte de implantare, (b) femurul iepurelui înainte de implantare, care arată locurile de implantare (găuri), (c) probe de control introduse în interiorul găurilor și (d) probe de mulit HAp–(20% în greutate), implantate în interiorul găurilor ^[55]. Vezi insertul color.

Urmând protocoalele standard, secțiunile subțiri ale implantului cu os înconjurător sunt colorate cu albastru Stevenel și contracolorate cu picrofuchsină Van Gieson. Ulterior, probele uscate pot fi investigate folosind SEM și microscopie de forță atomică (AFM). Întreaga procedură de pregătire a probelor pentru analiza histopatologică este ilustrată schematic în Figura 19.12.



Figura 19.12. Etapele majore implicate în timpul pregătirii probei pentru analiza histopatologică: (a) femurul iepurelui după fixare, unde cercurile roșii indică implanturi; (b) deshidratarea osului piese împreună cu implanturi; (c) încorporarea în polimer poli(metacrilat de metil) (PMMA); (d) bucată de os încorporată în PMMA, după îndepărtarea din sticlă; (e) tăierea secțiunilor subțiri prin ferăstrău cu diamant, unde liniile punctate subțiri indică calea de tăiere; (f) secțiune subțire care arată osul (galben) și măduva osoasă (roz) încorporate în matricea PMMA; (g) lustruirea secțiunii subțiri folosind pastă de diamant; (h) colorare în albastrul lui Stevenel; (i) observarea la microscopie optică ^[55]. Vezi insertul color.

Mai mult, documentul ISO-10993 clasifică implanturile în funcție de durata interacțiunii lor cu organismul: expunere limitată (<24 ore), expunere prelungită (>24 ore și <30 de zile) sau contact permanent (>30 de zile). Durata interacțiunii și tipul de contact dintre dispozitiv și țesuturi influențează, de asemenea, selecția testului utilizat pentru a evalua compatibilitatea dispozitivului.

19.8. PREZENTARE GENERALĂ A PROPRIETĂȚILOR UNOR BIOMATERIALE

19.8.1. Acoperirea pe metale

După cum sa menționat mai devreme, o abordare alternativă a utilizării biomaterialelor în vrac sunt acoperirile. Forta motrice pentru dezvoltarea diferitelor acoperiri este aceea că proprietățile bioimplanturilor acoperite vor combina proprietățile avantajoase atât ale materialelor de acoperire, cât și ale substratului. De exemplu, acoperirile ceramice bioactive pe implanturi metalice pot prezenta o rezistență bună (datorită metalului), precum și o bună bioactivitate (datorită acoperirii ceramice). Aderența acoperire-substrat influențează proprietățile fizice ale acoperirilor. De exemplu, un strat de sticlă care conține HAp pe un implant dentar de titan poate prezenta o aderență mai bună decât acoperirile HAp pulverizate cu flacără. Straturile de sticlă care conțin HAp au proprietăți avantajoase, care includ rezistență crescută la abraziune, estetică îmbunătățită (culoare etc.) și bioactivitate îmbunătățită. Un studiu in vitro a fost utilizat pentru a investiga răspunsul biologic al acoperirilor compozite HAp/Ti-6Al-4V în soluții de fluid corporal simulat (SBF) ^[36]. S-a raportat că acoperirile suferă două procese de biointegrare, adică dizolvarea în primele 4 săptămâni de înmuiere în SBF și precipitarea ulterioară a cristalelor de apatită asemănătoare. Acoperirile au prezentat o stabilitate mecanică superioară acoperirilor HAp pure, indicând o stabilitate mult mai bună pe termen lung a acoperirilor compozite într-un mediu fiziologic. Prin interpunerea unui strat de liant compozit (50 vol% HAp și 50 vol% TiO₂), a fost sintetizată o acoperire compozită pe substrat de titan prin pulverizare cu plasmă; nu a fost observată nicio reactie chimică între HAp și TiO2 și s-a constatat că duritatea a crescut odată cu adăugarea de TiO₂^[37].

Godley și colaboratorii 38 au propus că condiția esențială pentru ca un biomaterial să se lege de osul viu este formarea unei apatite biologic active asemănătoare osului pe suprafața sa. În munca lor, s-a demonstrat că tratamentul chimic este util în crearea unui strat de suprafață de fosfat de calciu (CaP), care ar putea oferi metalului Nb tratat alcalin capacitatea de legare osoasă. Formarea unui strat similar de CaP la implantarea de Nb tratat cu alcali în corpul uman este de așteptat să îmbunătățească legarea implantului de osul înconjurător. Pajamaki et al. ^[39] au investigat efectul unei acoperiri vitroceramice asupra implanturilor de titan. Ei au raportat rezultatele cu Ti neacoperit și au arătat că, după 52 de săptămâni, metalul acoperit a prezentat o creștere a osului de 78%, în timp ce în cazul metalului neacoperit, acoperirea osoasă a fost de numai 37%. Munting ^[40] a discutat despre avantajele și dezavantajele acoperirii HAp pe implanturi metalice. Rezultatele utilizării acoperirilor HAp pentru fixarea implantului sunt discutate în urma unui studiu histomorfologic de 5 ani al încorporării osoase a hemiartroplastiilor macroporoase fără tulpină la câini. Munting a arătat că, în mod important,

acoperirile HAp au prezentat rezistență limitată și rezistență slabă la oboseală ^[40]. De asemenea, HAp este dizolvată in vivo într-un mediu acid, creat de macrofage. Creșterile osoase sunt totuși observate în contact cu suprafața de rezecție. De asemenea, grosimea stratului de acoperire este un parametru cheie, deoarece un strat mai gros are șanse să se delamineze, iar un strat mai subțire are o durată de viață mai scurtă. Se raportează că o grosime de acoperire de 40-60 µm este ideală. Wang și colab. ^[41] au comparat histocompatibilitatea in vivo a acoperirilor HAp pulverizate cu plasmă și depozitate electrochimic pe aliajul Ti–6Al–4V cu aliajul Ti–6Al–4V neacoperit. S-a raportat că straturile de HAp pulverizate cu plasmă aveau un raport de apoziție osoasă mai mare decât cele prezentate de Ti–6Al–4V goale și straturile de HAp depuse electrochimic după 7 zile. Cu toate acestea, după 14 zile de implantare, ambele materiale acoperite au prezentat rapoarte similare de apoziție osoasă, mult mai mari decât cele pentru Ti–6Al–4V neacoperite. Figura 19.13 prezintă interacțiunea țesutului cu straturile pulverizate cu plasmă și depuse electrochimic.



Figura 19.13. Micrografii TEM în secțiune transversală ale probelor de diferite materiale implantate timp de 14 zile la iepuri: (a) hidroxiapatită pulverizată cu plasmă (PSHA) și (b) acoperiri cu hidroxiapatită depusă electrochimic (EDHA); secțiunile subțiri au fost colorate cu acetat de uranil și citrat de plumb^[41].





Figura 19.14. Morfologiile suprafeței implanturilor după 13 săptămâni de implantare: (a) o celulă puțin bombată și o rețea fibroasă de colagen pe implantul NiTi neacoperit; (b) un număr mare de celule osoase și structuri fibroase de colagen pe implant NiTi acoperit ^[42].

În munca lor, Chen et al. [42] au pregătit o suprafață bioactivă prin scufundarea unui aliaj cu memorie de formă în SBF. S-a constatat că un strat de HAp se poate forma cu ușurință pe suprafața aliajului NiTi după scufundarea timp de 48 de ore în SBF. Implanturile cilindrice de NiTi modificate la suprafață și primite au fost implantate în femuri de iepure. S-a raportat că o acoperire HAp poate facilita proliferarea rapidă a osteoblastelor. După 13 săptămâni de implantare, interfața dintre implantul acoperit și osul natural a evidențiat osteobonding. În schimb, interfața dintre implantul neacoperit și os are goluri, arătând o interfață os-implant slabă (Fig. 19.14). Într-o altă lucrare, Choubey și colab. [43] au raportat comportamentul tribologic, sub contacte de fretting, al aliajelor Co–Cr–Mo acoperite prin depunerea chimică în vapori a

carbonului asemănător diamantului (CVD-DLC). Ei au efectuat experimentele pe materiale acoperite în soluția de sare echilibrată a lui Hank pentru a evalua performanța in vitro în soluția SBF (fiziologică). În soluția SBF, aliajele Co-Cr-Mo acoperite cu DLC au prezentat un coeficient de frecare (COF) scăzut de 0,07-0,10, în timp ce un COF ridicat (0,4) a fost măsurat pentru Co-Cr-Mo neacoperit, în condiții de fretting identice. Mecanismul de uzură a fost guvernat în principal de uzura ușoară, fără o schimbare semnificativă a morfologiei suprafeței în materialul plat acoperit cu DLC. Rezultatele cercetării obținute au confirmat performanța tribologică superioară a acoperirilor DLC în comparație cu Co-Cr-Mo neacoperite aliaje. Întrun articol de recenzie, Hanawa [44] a raportat efectul eliberării de ioni metalici din implanturile metalice in vivo. Filmele de oxid, care s-au format pe suprafața materialelor metalice, au protejat suprafața de eliberarea de ioni. Concentrația scăzută de oxigen dizolvat, ioni anorganici, proteine si celule pot accelera eliberarea ionilor metalici. De asemenea, formarea si descompunerea, precum și timpul de regenerare a stratului de oxid de pe suprafața implantului metalic determină viteza de eliberare. În unele aplicații specifice, ionii și resturile sunt de asemenea eliberate din cauza unor acțiuni mecanice, cum ar fi uzura și fretarea. S-a ajuns la concluzia că există o șansă mică ca ionii metalici în combinație cu biomoleculele să poată provoca citotoxicitate, alergie și alte influențe biologice.

19.8.2. Biomateriale pe bază de sticlă-ceramică

Ceramica vitroasă este prelucrată folosind un tratament termic prelungit al sticlei la temperatură ridicată (peste temperatura de tranziție vitroasă, Tg). În funcție de condițiile de prelucrare, cantitatea de fază ceramică cristalină poate varia între 50 și 99 vol%. Din anul 2000, mai multe sisteme vitroceramice au fost cercetate pentru aplicațiile lor biomedicale, în special, restaurarea dentară. Se poate aminti aici că dinții umani acționează ca dispozitive mecanice în timpul proceselor masticatorii, iar materialul dentar este deteriorat sau uzat odată cu vârsta și, prin urmare, este necesară înlocuirea parțială sau totală a dinților umani cu un material biocompatibil adecvat.

Dintre diferitele compoziții vitro-ceramice, sticla 45S5, inventată de Hench și colaboratorii, este considerată cel mai bun material de sticlă bioactivă (BG) [45]. O compoziție tipică ^[46] este SiO₂, 46,1; P₂O₅, 2,6; CaO, 26,9; Na₂O, 24,4. Un studiu realizat de Chevalier și colegii ^[47] a raportat cinetica de cristalizare a sticlei 45S5. Rezultatele indică faptul că sticla 45S5 suferă o serie de transformări structurale, ducând la formarea de cristale de Na₂CaSi₂O₆ la 610 °C. Cu toate acestea, proprietățile mecanice slabe și lipsa de prelucrabilitate rămân o preocupare majoră pentru sticla 45S5. Prin urmare, aceste materiale nu sunt potrivite pentru

aplicații stomatologice sau orice aplicații biomedicale care necesită o formă complexă. Pe lângă sticla 45S5, sticla de bază Bioverit[®]I are aplicații mai largi, inclusiv posibilitatea de a utiliza sticla de bază Bioverit II ca matrice pentru acoperirile compozite armate cu particule de Ti [48]. Acoperirile au fost fabricate printr-o metodă de pulverizare cu plasmă cu vid într-o singură etapă pe substraturi Ti-6Al-4V. Caracterizare mecanică a dezvăluit o bună aderență a acoperirilor la substrat si un efect de întărire al particulelor de Ti dispersate. Într-un alt studiu, compozitele din sticlă de bază Bioverit III și matrice vitroceramică cu armare cu particule de Ti au fost prelucrate folosind o metodă simplă de sinterizare fără presiune [49]. Procesul de sinterizare a fost optimizat cu atenție utilizând calorimetria cu scanare diferențială (DSC) și microscopia în etapă caldă. Creșterea celulelor fibroblaste pe suprafața compozitului cu matrice vitroceramică confirmă biocompatibilitatea acestora. Într-un sistem diferit, s-au raportat că au loc reactii complexe între titan și HAp în timpul sinterizării compozitelor Ti/HAp/BG [50]. Compozitele sinterizate fără presiune din matricea vitroceramică Bioverit III [51] cu zirconiu parțial stabilizat cu ytriu (Y- Armatura cu particule PSZ) a confirmat, de asemenea, efectul de întărire al particulelor Y-PSZ. În mod similar, compozitul Si₃N₄-biosticlă [52] foarte dens (>98% din densitatea relativă) are avantajul potențial al fiecărui constituent, adică rezistența ridicată la rupere a Si₃N₄ cu bioactivitatea unui biosticlă. Cea mai semnificativă caracteristică privind proprietățile mecanice ale acestui biocompozit este îmbunătățirea tenacității la rupere (4,4 MPa m^{1/2}) și a rezistenței la încovoiere (383 \pm 47 MPa) față de sticla și vitroceramica utilizate în prezent pentru aplicații portante. da Rocha Barros et al. [53] au raportat răspunsul tesutului osos in vivo al unei alte canazite vitroceramice care conține fluor (0,47K₂O-0,94Na₂O-1,42CaO-5,67SiO₂-1,5CaF₂). HAp a fost folosit ca probă martor pentru acest experiment. În mod interesant, formula de canasite evaluată nu a fost osteoconductivă si sa raportat că se degradează în mediul biologic.

19.9. PERSPECTIVE

Ca o notă de încheiere, un rezumat al combinației de aspecte legate de prelucrare, precum și de proprietățile biologice fizice care trebuie luate în considerare la dezvoltarea materialelor analoge osoase este prezentat în Figura 19.15. Printre proprietățile fizice, modulul E, rezistența și duritatea sunt parametri importanți și astfel de proprietăți sunt determinate de microstructura materialelor procesate.



Figura 19.15. Ilustrare schematică a diferitelor aspecte care trebuie luate în considerare la dezvoltarea unui material de implant.

Printre proprietățile biologice, funcționalitatea celulară și procesele de soartă celulară, precum și proprietățile antimicrobiene și osteointegrarea in vivo sunt importante pentru aplicațiile de înlocuire a țesuturilor dure. Este imposibil să optimizați gama de proprietăți întro compoziție unică de material. Acest lucru se datorează faptului că osul natural are o compoziție și proprietăți unice, iar multe materiale sintetice nu pot imita nici măcar îndeaproape structura și proprietățile osului natural. Prin urmare, o abordare sinergică pentru combinarea diferitelor proprietăți în materialele compozite proiectate este posibil singura soluție.

BIBLIOGRAFIE

[1] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen and J. E. Lemons, *Biomaterials Science—An Introduction to Materials in Medicine*, 2nd ed. Academic Press, New York, 2004, 526.

[2] J. Black, Orthopaedic Biomaterials: Research and Practice, Churchill Livingstone, New York, 1988.

[3] D. F. Williams, *Consensus and Definitions in Biomaterials: Advances in Biomaterials*, Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1988.

[4] M. S. Valiathan and V. K. Krishnan, *Biomaterial: An overview*, Natl. Med. J. Ind. 12(6) (1999), 270–274.

[5] D. F. Williams, *Definitions in Biomaterials*, Progress in Biomedical Engineering. Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1987.

[6] D. F. Williams, On the mechanisms of biocompatibility, Biomaterials 29 (2008), 2941–2953.

[7] B. Basu, D. Katti and A. Kumar, *Advanced Biomaterials: Fundamentals*, Processing and Applications. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009.

[8] F. H. Silver and D. L. Christiansen, *Biomaterials Science and Biocompatibility*. Springer, London, 1999.

[9] M. Katsikogianni and Y. F. Missirlis, *Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria material interactions*, Eur. Cell Mater. 8 (2004), 37–57.

[10] Y. L. Ong, A. Razatos, G. Georgiou and M. M. Sharma, *Adhesion forces between E. coli bacteria and biomaterial surfaces*, Langmuir 15 (1999), 2719–2725.

[11] L. M. Schmidt, J. J. Delfino, J. F. Preston and G. St Laurent, *Biodegradation of low aqueous concentration pentachlorophenol (PCP) contaminated groundwater*, Chemosphere 38 (1999), 2897–2912.

[12] D. L. Hasty, I. Ofek, H. S. Courtney and R. J. Doyle, *Multiple adhesins of streptococci*, Infect. Immun. 60 (1992), 2147–2152.

[13] Y. H. An, R. J. Friedman, R. A. Draughn, E. Smith, C. Qi and J. F. John, *Staphylococci adhesion to orthopaedic biomaterials*, Trans. Soc. Biomater. 16 (1993), 148.

[14] B. Sugarman and D. Musher, *Adherence of bacteria to suture materials*, Proc. Soc. Exp.Biol. Med. 167 (1981), 156–160.

[15] A. G. Gristina, C. D. Hobgood and E. Barth, *Biomaterial specificity, molecular mechanisms, and clinical relevance of S. epidermidis and S. aureus infections in surgery, in Pathogenesis and Clinical Significance of Coagulase-Negative Staphylococci, G. Pulverer, P. G. Quie, and G. Peters (Eds.). Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1987, 143–157.*

[16] L. W. Duran, J. A. Pietig and J. E. Driemeyer, *Prevention of microbial colonization on medical devices by photochemical immobilization of antimicrobial peptides*, Trans. Soc. Biomater. 16 (1993), 35.

[17] K. Merritt, J. W. Shafer and S. A. Brown, *Implant site infection rates with porous and dense materials*, J. Biomed. Mater. Res. 13 (1979), 101–108.

[18] E. W. McAllister, L. C. Carey, P. G. Brady, R. Heller and S. G. Kovacs, *The role of polymeric surface smoothness of biliary stents in bacterial adhesion, biofilm deposition, and stent occlusion*, Gastrointest. Endosc. 39 (1993), 422–425.

[19] A. S. Baker and L. W. Greenham, *Release of gentamicin from acrylic bone cement: Elution and diffusion studies*, J. Bone Joint Surg. 70 (1998), 1551–1557.

[20] A. H. Hogt, J. Dankert, J. A. de Vries and J. Feijen, *Adhesion of coagulase-negative staphylococci to biomaterials*, J. Gen. Microbiol. 129 (1983), 1959–1968.

[21] M. Fletcher and G. I. Loeb, *Influence of substratum characteristics on the attachment of a marine pseudomonad to solid surfaces*, Appl. Environ. Microbiol. 37 (1979), 67–72.

[22] N. Satou, J. Satou, H. Shintani and K. Okuda, *Adherence of streptococci to surface-modified glass*, J. Gen. Microbiol. 134 (1988), 1299–1305.

[23] H. J. Busscher, A. H. Weerkamp, H. C. van der Mei, A. W. J. van Pelt, H. P. de Jong and J. Arends, *Measurement of the surface free energy of bacterial cell surfaces and its relevance for adhesion*, Appl. Environ. Microbiol. 48 (1984), 980–983.

[24] C. Krekeler, H. Ziehr and J. Klein, *Physical methods for characterization of microbial cell surfaces*, Experientia 45 (1989), 1047–1054.

[25] J. Dankert, A. H. Hogt and J. Feijen, *Biomedical polymers: Bacterial adhesion, colonization, and infection, CRC Crit. Rev. Biocompat.* 2 (1986), 219–301.

[26] V. P. Harden and J. O. Harris, *The isoelectric point of bacterial cells*, J. Bacteriol. 65 (1953), 269–271.

[27] P. Kuusela, Fibronectin binds to Staphylococcus aureus, Nature 276 (1978), 718–720.

[28] P. Kuusela, T. Vartio, M. Vuento and E. B. Myhre, *Attachment of staphylococci and streptococci on fibronectin, fibronectin fragments, and fibrinogen bound to a solid phase*, Infect. Immunol. 50 (1985), 77–85.

[29] J. I. Flock, G. Fröman and K. Jönsson, *Cloning and expression of the gene for a fibronectinbinding protein from Staphylococcus aureus*, EMBO J. 6 (1987), 2351–2357.

[30] D. F. Mosher and R. A. Proctor, *Binding and factor XIII amediated cross-linking of a 27 kilodalton fragment of fibronectin to Staphylococcus aureus*, Science 209 (1980), 927–929.

[31] R. J. Gibbons and I. Etherden, *Comparative hydrophobicities of oral bacteria and their adherence to salivary pellicles*, Infect. Immunol. 41 (1983), 1190–1196.

[32] E. C. Reynolds and A. Wong, *Effect of adsorbed protein on hydroxyapatite zeta potential and Streptococcus mutans adherence*, Infect. Immunol. 39 (1983), 1285–1290.

[33] M. Herrmann, P. E. Vaudaux and D. Pittit, *Fibronectin, fibrinogen, and laminin act as mediators of adherence of clinical staphylococci isolates to foreign material*, J. Infect. Dis. 158 (1988), 693–701.

[34] E. Muller, S. Takeda, D. Goldmann and G. B. Pier, *Blood proteins do not promote adherence of coagulase-negative staphylococci to biomaterials*, Infect. Immunol. 59 (1991), 3323–3326.

[35] P. Brokke, J. Dankert, J. Carballo and J. Feijen, Adherence of coagulase-negative staphylococci onto polyethylene catheters in vitro and in vivo: A study on the influence of various plasma proteins, J. Biomater. Appl. 5 (1991), 204–226.

[36] Y. W. Gua, K. A. Khora and P. Cheang, *In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF)*, Biomaterials 24 (2003), 1603–1611.

[37] Y. PengLu, M. S. Li, S. T. Li, Z. G. Wang and R. F. Zhu, *Plasma sprayed* hydroxyapatite $\hat{a} \cdot + \hat{a} \cdot \overline{titania}$ composite bond coat for hydroxyapatite coating on titanium substrate, Biomaterials 25 (2004), 4393–4403.

[38] R. Godley, D. Starosvetsky and I. Gotman, *Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 15 (2004), 1073–1077.

[39] J. Pajamaki, S. Lindholm, O. Andersson, K. Karlsson, A. Yli-Urpo and R. R. Happonen, *Glass-ceramic-coated titanium hip endoprosthesis experimental study in rabbits*, Arch. Orthop. Trauma Surg. 114 (1995), 119–122.

[40] E. Munting, *The contributions and limitations of hydroxyapatite coatings to implant fixation: A histomorphometric study of load bearing implants in dogs*, Int. Orthop. (SICOT) 20 (1996), 1–6.

[41] H. Wang, N. Eliaz, Z. Xiang, H. P. Hsu, M. Spector and L. W. Hobbs, *Early bone apposition in vivo on plasma-sprayed and electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on titanium alloy*, Biomaterials 27(23) (2006), 4192–4203.

[42] M. F. Chen, X. J. Yang, R. X. Hu, Z. D. Cui and H. C. Man, *Bioactive NiTi shape memory* alloy used as bone bonding implants, Mater. Sci. Eng. C 24 (2004), 497–502.

[43] A. Choubey, A. Dorner-Reisel and B. Basu, *Friction and wear behaviour of DLC coated biomaterials in simulated body fluid solution at fretting contacts*, Key Eng. Mater. 264–268(3) (2004), 2115–2118.

[44] T. Hanawa, *Metal ion release from metal implants*, Mater. Sci. Eng. C 24 (2004), 745–752.

[45] D. C. Clupper, J. E. Gough, P. M. Embanga, I. Notingher, L. L. Hench and M. M. Hall, *Bioactive evaluation of 45S5 bioactive glass fibres and preliminary study of human osteoblast attachment*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 15(7) (2004), 803–808.

[46] K. D. Lobel and L. L. Hench, *In-vitro protein interactions with a bioactive gel-glass*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 7 (1996), 69–76.

[47] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant and A. Govin, *Structural transformations of bioactive glass 4555 with thermal treatments*, Acta Mater. 55 (2007), 3305–3313.

[48] E. VerneÂ, M. Ferraris, C. Jana and L. Paracchini, *Bioverit1 I base glass/Ti particulate biocomposite: "in situ" vacuum plasma spray deposition*, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), 473–479.

[49] E. VerneÂ, M. Ferraris and C. Jana, *Pressureless sintering of bioverit1 III/Ti particle biocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999), 2039–2047.

[50] C. Q. Ninga and Y. Zhoub, *On the microstructure of biocomposites sintered from Ti, HA and bioactive glass*, Biomaterials 25 (2004), 3379–3387.

[51] C. Fernandeza, E. Verne, J. Vogel and G. Carlb, *Optimisation of the synthesis of glass-ceramic matrix biocomposites by the "response surface methodology"*, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003), 1031–1038.

[52] M. Amarala, M. A. Lopesb, R. F. Silva and J. D. Santos, *Densification route and mechanical properties of Si3N4–bioglass biocomposites*, Biomaterials 23 (2002), 857–862.

[53] V. M. da Rocha Barros, L. A. Salata, C. E. Sverzut, S. P. Xavier, R. van Noort, A. Johnson and P. V. Hatton, *In vivo bone tissue response to a canasite glass-ceramic*, Biomaterials 23 (2002), 2895–2900.

[54] N. Saha, *Development of hydroxyapatite-ZnO biocomposites with antimicrobial property*. *MTech thesis*, Indian Institute of Technology, Kanpur, India, May, 2010.

[55] S. Nath, *Development of novel calcium phosphate-mullite composites for orthopedic application*, PhD thesis, Indian Institute of Technology, Kanpur, India, September, 2008.

CAPITOLUL 20. COMPOZITE BIOCERAMICE PE BAZĂ DE FOSFAT DE CALCIU

În comunitatea biomaterialelor, hidroxiapatita (HAp) și alți fosfați de calciu (CaPs) sunt investigate pe scară largă pentru aplicații de înlocuire a țesuturilor dure, deoarece HAp are o proximitate chimică strânsă cu compoziția anorganică a osului natural și are proprietăți bune de biocompatibilitate. În ciuda acestor avantaje, trei limitări majore limitează utilizarea mai largă a HAp monolitic în aplicații biomedicale:

(1) fragilitate extremă (rezistență la fractură <1 MPa m^{1/2}), (2) absența proprietăților antimicrobiene și (3) contact limitat cu țesuturile gazdă. Prin urmare, dezvoltarea de noi compozite pe bază de HAp necesită îmbunătățiri ale proprietăților fizice (rezistență, tenacitate) fără a compromite aspectul de biocompatibilitate.

Din această perspectivă, acest capitol prezintă rezultatele obținute cu sistemele HAptitan și HAp-mullit pentru a demonstra modul în care compoziția materialului poate fi optimizată pentru a îmbunătăți funcționalitatea celulară, îmbunătățind în același timp proprietățile fizice și mecanice. Rezultatele cercetării obținute cu sistemele HAp–Ag și HAp– ZnO sunt, de asemenea, discutate pentru a demonstra modul de optimizare a funcționalității celulare, îmbunătățind în același timp proprietățile antimicrobiene ale HAp. În cele din urmă, rezultatele experimentelor in vivo la iepuri sunt prezentate pentru a ilustra histocompatibilitatea bună a compozitelor CaP-mullit nou dezvoltate.

20.1. INTRODUCERE

În căutarea unui material ideal de înlocuire a osului, s-au investit eforturi semnificative în dezvoltarea compozitelor în vrac pe bază de HAp sau CaP, cu diverse armături ^[1]. Din perspectiva aplicațiilor biologice, compozitele pe bază de HAp sunt o alegere rezonabilă pentru înlocuirea țesuturilor dure, în comparație cu ceramica bioinertă, metalele sau aliajele metalice. Deoarece osul natural este un compozit hibrid de diferite minerale și compuși organici ^[2], o abordare nouă ar trebui să conducă în mod ideal la dezvoltarea unui material compozit multifuncțional, în care fiecare element va îndeplini o funcție diferită. Deoarece HAp este componenta anorganică majoră a osului natural, prezența HAp face compozitul bioactiv. Cu toate acestea, CaP-urile și ochelarii bioactivi (BG) sunt în mod inerent fragili, afectând utilizarea lor în aplicații portante și îngreunând manipularea de către chirurg. O abordare mai bună pentru a obține înlocuitori de oase mai puțin fragile este utilizarea materialelor intrinsec mai dure, de exemplu, compozite ceramică-polimer. Cu toate acestea, ceramica pe bază de CaP, printre diferitele bioceramice, este investigată pe scară largă pentru aplicații biomedicale, în special pentru înlocuirea țesuturilor dure, datorită biocompatibilității lor acceptabile ^[3–5] - deoarece osul natural conține HAp ca fază minerală primară. Amintiți-vă că este foarte de dorit ca materialele pentru ingineria țesutului osos să aibă o combinație de proprietăți, inclusiv osteoinductive (capate de a promova diferențierea celulelor progenitoare pe o descendență osteoblastică), osteoconductoare (capabile să susțină creșterea osoasă și să încurajeze creșterea în interior a osului înconjurător) și proprietățile de osteointegrare (capabil să se integreze în osul din jur).

În proiectarea materialelor pe bază de HAp pentru a depăși diferitele limitări, o serie de grupuri de cercetare au făcut mai multe încercări de a încorpora metale ^[6], ceramică ^[7–9] și polimeri ^[10]. În mod ideal, orice încercare de a îmbunătăți proprietățile fizice (rezistența la fractură, rezistență) sau pentru a induce efect bactericid nu ar trebui să compromită funcționalitatea celulară în ceea ce privește viabilitatea celulară, osteoinducția sau proprietățile de mineralizare osoasă. Prin urmare, îmbunătățirea proprietăților fizice fără a compromite biocompatibilitatea necesită utilizarea unei cantități optime de armătură, precum și adaptarea parametrilor de procesare. Rețineți că condițiile de procesare influențează combinația fazelor de HAp și fosfat tricalcic (TCP) într-un compozit, precum și interacțiunile termochimice ale fazelor CaP cu armare. Acest aspect trebuie urmărit ținând cont de faptul că biocompatibilitatea generală nu este compromisă. În acest context, o parte importantă a cercetării pentru dezvoltarea de noi materiale biocompatibile implică și caracterizarea proprietăților in vitro ale biomaterialelor, în condiții controlate științific. De exemplu, metodele de testare a culturilor de țesuturi sunt utilizate ca teste de screening acute pentru testarea biocompatibilității materialelor ^[11, 12].

Cu toate acestea, HAp are problema proprietăților slabe de biodegradare, care împiedică creșterea naturală a oaselor pentru perioade îndelungate. De asemenea, rezistența sa scăzută și duritatea la rupere au redus domeniul de aplicații posibile doar la acelea în care implantul va fi supus la solicitări scăzute. Pentru a depăși diversele limitări ale HAp ^[13-16], cercetătorii au folosit amestecuri de materiale HAp-TCP împreună cu armarea în a doua fază pentru a realiza compozite cu proprietăți dezirabile. Într-un studiu asupra ceramicii HAp-TCP, MgO a fost utilizat ca aditiv de sinterizare; testele de cultură celulară in vitro pe aceste compozite folosind fibroblaste L929 au confirmat o bună biocompatibilitate și proprietăți bune de biodegradare ^[17]. Într-un alt studiu, adăugarea de HAp la nanocompozite cu zirconiu-alumină a crescut semnificativ biocompatibilitatea acestora, așa cum este evident din rezultatele testelor in vitro. folosind celule osteoblastice MG63 ^[18]. În unele cazuri, compozitele pe bază de HAp

au prezentat o biocompatibilitate mai bună in vitro decât HAp pur. De exemplu, Boanini et al. ^[19] au studiat soarta celulelor de tip osteoblast pe nanocompozite de HAp cu acid aspartic și acid glutamic. Rezultatele lor au arătat că nanocompozitele pe bază de HAp ar putea prezenta o proliferare celulară mai bună, activitate de fosfatază alcalină (ALP) și expresie a genei osteocalcinei (OC) decât HAp pur. Într-un studiu diferit, răspunsul celulelor osteoblastice la o peliculă subțire de cristale de apatită de fosfat de calciu slab cristalin a fost investigat in vitro. Celulele osteoblastice au prezentat activitate celulară ridicată, cum ar fi aderența și proliferarea. De fapt, celulele formatoare de oase s-au ataşat mai rapid la filmul subțire de apatită decât la vasele de control^[20]. Studiile efectuate pe trei pahare sol-gel bioactive atât cu cât si fără un strat de hidroxicarbonat apatită (HCA) au confirmat că formarea stratului de HCA a îmbunătățit atașarea celulelor la suprafață ^[21]. Într-un studiu de evaluare a biocompatibilității in vitro a acoperirilor HAp fluorurate, Wang si colab. ^[22] au testat răspunsul celulelor osteoblastice folosind linii celulare MG63; în timp ce au evaluat biocompatibilitatea in vitro a unor astfel de compozite, au analizat morfologia celulară, proliferarea și diferențierea (activitatea ALP și expresia genei OC). Shu et al.^[23] au raportat rolul HAp asupra diferentierii si cresterii celulelor osteoblastice MC3T3-E1, confirmând că HAp îmbunătățește diferențierea osteoblastelor. În contrast. Alliot-Licht si colab.^[24] au demonstrat că, datorită fagocitozei particulelor de HAp, celulele osteoblastice au prezentat o creștere celulară redusă și activitate ALP. Într-un alt studiu, Ogata și colab.^[25] au comparat răspunsurile osteoblastelor la HAp cu compozite HAp/fosfat de calciu solubil (SCaP). Rezultatele lor au arătat că compozitele HAp/SCaP ar putea prezenta o capacitate mai mare în osteogeneză decât HAp, prin creșterea sintezei de colagen și calcificarea matricei extracelulare.

20.2. CERAMICE BIOINERTE

În cele ce urmează, sunt prezentate pe scurt materialele bioinerte și domeniile lor de aplicare. Utilizarea fibrelor de carbon și de sticlă inertă, având în vedere proprietățile lor anizotrope tipice, au câteva aplicații importante ^[26]. Aceste fibre de inginerie pot fi folosite ca întăriri în dispozitivele ortopedice, cum ar fi tulpini femurale de șold, proteze de genunchi și plăci de fixare a fracturilor. De asemenea, compozitele pe bază de carbon, folosite pentru articularea suprafețelor, au tendința de a provoca probleme inflamatorii din cauza pierderii particulelor de carbon ^[27].

O potențială ceramică bioinertă, alumina (Al_2O_3), a prezentat performanțe bune in vivo, deși rezistența sa scăzută la rupere (3–4 MPa m^{1/2}) limitează de obicei utilizarea sa în

aplicații solicitante. În acest sens, ceramica cu zirconiu tetragonal (t-ZrO₂) (8–11 MPa m^{1/2}) are o margine peste alumină. Sunt urmărite diferite încercări de întărire a Al₂O₃ prin adăugarea de zirconiu monoclinic (m-ZrO₂), ZrO₂ parțial stabilizat (PSZ) și așa mai departe, ducând la dezvoltarea aluminei întărite cu zirconiu (ZTA)^{[28].} Sa raportat că ZTA dens are o tenacitate ^[29] și rezistență la uzură ^[30, 31] considerabil mai bună decât alumina monolitică. Deși materialele compozite ceramice pot fi utilizate potențial în aplicații ortopedice portante, foarte puține materiale au fost testate clinic până acum. Într-un studiu important, Hayashi et al. ^[32] au investigat răspunsul in vivo al ceramicii bioinerte, cum ar fi ceramica de alumină (99,5% pur Al₂O₃), ceramica de zirconiu (5% în greutate ZrO₂ stabilizat cu ytria) și oțelul inoxidabil SUS316L (Fe, 65% Cr, 18%, Ni, 13%, MO, 2%, Mn, 2%). Rezultatele in vivo au fost comparate cu cele ale HAp sinterizat dens. S-a ajuns la concluzia că ceramica bioinertă nu este ideală ca materiale pentru lipirea oaselor, ci ca materiale pentru suprafețele articulare. Colon și colab. ^[33] au raportat funcția osteoblastelor și a Staphylococcus epidermidis pe bioceramica inertă ZnO și TiO₂ în nanofază. Din rezultatele lor a fost evident că nanofaza ZnO și TiO₂ au scăzut aderența S. epidermidis și au crescut aderența osteoblastului în comparație cu materialele macrofazice.

Lucrări mai recente ^[34, 35] asupra zirconiei dopate cu Ca și Mg au indicat că ceramica PSZ dopată cu oxid de calciu (CaO) 8% poseda 97,5% din densitatea teoretică (pth) și 16 moli% ceramică cu zirconiu complet stabilizat (FSZ) dopată cu CaO poseda doar 91,6% pth, în timp ce mai mult de 95% oth atât în Mg-PSZ cât și în Mg-FSZ ar putea fi obținute, când toate sunt sinterizate la microunde (MW) la 1585 °C timp de 1 oră. Microstructura ceramicii Ca-PSZ prezintă o distribuție bimodală a mărimii granulelor a granulelor mai grosiere de m-ZrO2 încorporate într-o matrice cubică. Microstructura optimizată a ambelor probe de Mg-PSZ și Mg-FSZ a dezvăluit prezența granulelor mai grosiere cu dimensiunea în intervalul 5-10 µm. Este important că microstructura obținută a fost superioară în comparație cu calea convențională de densificare, care are ca rezultat în mod normal dimensiuni ale granulelor de 20-50 µm. Analiza de difracție cu raze X (XRD) a confirmat prezența fazei predominant de zirconiu cubic (c-ZrO₂) în Ca-FSZ sinterizat MW, în timp ce m-ZrO₂ a fost o fază predominantă în probele de Mg-PSZ. Ceramica optimizată Ca-PSZ și Ca-FSZ a prezentat o duritate Vickers de aproximativ 10 și, respectiv, 9 GPa, în timp ce duritatea a fost înregistrată ca 6 MPa m0,5 pentru Ca-PSZ. În mod similar, ceramica Mg-PSZ, MW sinterizată la 1585°C, poseda o combinație bună de duritate (10,6 GPa) și duritate la rupere (6,8 MPa $m^{0,5}$).

20.3. BIOMATERIALE PE BAZĂ DE FOSFAT DE CALCIU

După cum sa menționat mai devreme, HAp, alte CaP și compozitele lor sunt materiale potențiale pentru implanturi, în special pentru aplicațiile de înlocuire a țesuturilor dure ^[36]. Cel mai popular material bioactiv CaP este HA sau HAp (cu compoziție chimică Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), care are o compoziție minerală asemănătoare cu cea a oaselor și a dinților naturali. În Figura 20.1, este prezentată regiunea de stabilitate a HAp în sistemul ternar CaO–P₂O₅–H₂O. O serie de compuși cu raport variabil Ca/P, aparținând familiei CaP, sunt relevanți pentru aplicațiile biomedicale. Acești compuși CaP sunt fosfat octacalcic (OCP, Ca/P=1,33), TCP (Ca/P=1,5), HAp (Ca/P=1,67) și fosfat tetracalcic (TTCP, Ca/P=2). De asemenea, un raport Ca/P mai mic de 1,0 nu este important din punct de vedere biomedical. Deși TCP și HAp sunt fazele raportate frecvent, formarea in vitro sau in vivo a OCP sau a altor faze este, de asemenea, raportată întro măsură limitată ^[37, 38]. TCP există în două polimorfe: α -TCP și β -TCP. Dintre acestea două, α -TCP se formează la temperatură ridicată. Este important de remarcat aici că o serie de rapoarte din literatură subliniază faptul că HAp nestoichiometrică promovează o mai bună osteoconducție ^[39].

Până în prezent, au fost urmărite mai multe încercări de a dezvolta compozite bioceramice pe bază de HAp în diferite sisteme, inclusiv compozite HAp–alumină, HAp–zirconiu, HAp–biosticlă, HAp–HAp-whisker (HAp_w) și compozite HAp–TiO₂^[7, 8, 40, 41]. În cele mai multe cazuri, apar două fenomene comune majore: (1) disocierea HAp la TCP (α/β) și (2) reacții interfațiale între HAp și armătura ceramică (de exemplu, CaZrO₃ în cazul HAp–ZrO₂⁴²). Pe lângă armăturile ceramice, s-au făcut încercări limitate de a utiliza armături metalice, cum ar fi titanul, pentru a fabrica biocompozite. Atât Ti, cât și TiO₂ sunt biocompatibile și pot fi utilizate ca fază de armare în compozitele pe bază de CaP. O problemă comună în utilizarea Ti este oxidare la temperaturi de sinterizare, formând TiO₂ și alți produși de oxid. De asemenea, s-a raportat că disocierea HAp de alte faze CaP (în principal TCP) are loc la temperaturi mai mari de 900 °C, în functie de deficitul de calciu ^[43].



Figura 20.1. Diagrama de fază ternară a sistemului ternar CaO–P₂O₅–H₂O care arată regiunea de stabilitate a diferitelor faze CaP împreună cu hidroxiapatită ^[92]. SHAp, hidroxiapatită stoichiometrică; DCP, fosfat dicalcic; DCPD, fosfat dicalcic dihidrat; CDHAp, hidroxiapatită cu deficit de calciu.

Au fost făcute, de asemenea, diverse încercări de a evalua experimental citocompatibilitatea materialelor pe bază de CaP. De exemplu, Suzuki et al. ^[44] au raportat că proteina serică adsorbită pe suprafața ceramicii TCP-Ap este eficientă în prevenirea rupturii celulare prin funcționarea ca strat intermediar. Chen și colab. ^[45] au raportat mecanismul de legare osoasă a HAp cristalin in vivo. Inițial, pe suprafața implantului HAp s-a format un strat de HAp amorf. După 3 luni, între implantul sintetic și țesutul osos natural sa format un strat de apatită asemănător osului. După 6 luni, s-a constatat că contactul direct os-implant HAp a fost stabilit și fibra de colagen a intrat în interiorul implantului. Ca rezultat, regiunea de interfață a prezentat o rezistență mecanică bună cu noua apoziție osoasă.

În compozitele presate la cald HAp–ZrO₂, zirconia ^[46] nu a facilitat descompunerea matricei HAp. Într-un alt studiu, s-a raportat că compozitele HAp/Al₂O₃ cu structură unică gradată funcțional pot fi fabricate prin tehnica de compactare sub apă prin șoc fără utilizarea vreunui ajutor de sinterizare ^[47]. Hill și Clifford au descoperit că HAp se descompune la 950 $^{\circ}C^{[48]}$ și, în consecință, experimentele de sinterizare au fost efectuate folosind fluorohidroxiapatită (FHA), în timp ce s-a înlocuit HAp. S-a descoperit că FHA cu 40% ZrO₂ poate fi sinterizat la 1400 $^{\circ}C^{[49]}$ fără disociere. Important este că biocompatibilitatea FHA este comparabilă cu cea a HAp pur.

Un alt studiu ^[18] a raportat formarea fosfatului de calciu bifazic (BCP) în nanocompozite HA–ZrO₂–Al₂O₃, atunci când sunt presate la cald la 1400 °C. În ultimele două decenii, ceramica

BCP a atras o atenție mai largă ca substitut ideal al osului datorită degradabilității lor controlate ^[50]. Se poate aminti aici că orice compozit cu proprietăți fizice și de biocompatibilitate superioare ar fi materialul de alegere în viitorul apropiat. Un raport a indicat că este posibil să se modifice raportul HAp/TCP pentru a forma BCP-uri cu proprietățile dorite ^[50]. Într-un studiu anterior, sa raportat că adăugarea de sticlă fosfatată de 10% în greutate la un compozit HAp a condus la disocierea parțială a HAp la TCP ^[51]. Odată cu variația cantității de sticlă adăugată, resorbția TCP poate fi controlată. Suchanek și colegii ^[52] au observat că duritatea HAp–HApw (adăugare 10%) ar putea fi crescută la 1,1 MPa m^{0,5} în condiții optime de procesare (presare la cald la 1000–1100 °C).

Xin și colab. ^[53] au investigat capacitatea de biomineralizare a câtorva solide poroase sinterizate bioceramice, inclusiv biosticlă, sticlă-ceramică, HAp, α-TCP și β-TCP atât în condiții de fluid corporal simulat (SBF) in vitro, cât și în mediu fiziologic in vivo. Prezența fosfatului octacalcic a fost observată în toate suprafețele bioceramice investigate, cu excepția uneia (β-TCP), in vitro și in vivo. O concluzie importantă a fost că formarea CaP pe suprafețele bioceramice este mai dificilă in vivo decât in vitro. Într-un studiu interesant, Dong și colab. ^[54] au sondat formarea osoasă a unui compozit osteoblast/HAp poros in vivo. Folosind observațiile microscopiei electronice cu scanare (SEM) (Fig. 20.2), matricea extracelulară colagenă mineralizată, precum și osteoblastul activ au fost confirmate pe compozit pe bază de HAp după 2 săptămâni de implantare. S-a ajuns la concluzia că aplicarea sistemului de joasă presiune la subcultivarea celulelor osoase pe blocuri poroase HAp poate crește formarea de țesut osos in vivo.



Figura 20.2. Imagini SEM ale secțiunilor transversale ale compozitelor osteoblast-HAp după două săptămâni de implantare: (A) Suprafața porilor este acoperită de celule rotunde, precum şi de matrice extracelulară colagenă; E indică matricea extracelulară colagenă; bara=37,5 mm. (B) Mărire mai mare a zonei dreptunghiulare mari în (A). O celulă rotundă, care pare a fi un osteoblast activ, poate fi văzută pe suprafața HAp; bar=5 μm ^[54].

Gatti și colab. ^[55] au comparat comportamentul de creștere a osului la implantarea granulelor de HAp și TCP. Ei au descoperit că granulele TCP au indus creșterea totală a osului după 4 luni de implantare, în timp ce granulele HAp nu au putut induce niciun os nou chiar și după 12 luni de implantare. Balcik și colab. ^[56] au efectuat un studiu cu greutate al ceramicii poroase HAp/TCP (60/40), implantate ca fixare intramedulară în defecte osoase segmentare în osul de iepure. Ei au raportat că aceste ceramice sunt limitate în capacitatea lor de a trata defectele osoase segmentare portante, dar nu au eșuat în stadiile incipiente ale implantării. S-a sugerat că ar trebui utilizată o fixare internă suplimentară atunci când este necesară mobilizarea imediată și suportarea sarcinii. Fini et al. ^[57] au raportat efectul câmpurilor electromagnetice pulsate (PEMF) asupra osteointegrării implanturilor HAp în osul spongios. Ei au descoperit că PEMF-urile ar putea îmbunătăți osteointegrarea precoce a HAp în osul trabecular al iepurilor sănătoși. Histocompatibilitatea mai rapidă a fost asociată cu un grad mai mare de mineralizare și maturare osoasă, care a fost menținută în perioadele de 6 și 3 săptămâni de nestimulare.

Se știe că microstructura joacă un rol important în determinarea proprietăților mecanice; prin urmare, a fost efectuat un studiu pentru a evalua influența microstructurală asupra materialului implantat in vivo. Okuda et al. ^[58] au raportat efectul microstructurii β-TCP asupra metabolismului neobonului. Comparând particulele în formă de tijă și particulele globulare, sa susținut că β-TCP în formă de tijă poate stimula activitatea osteoblastică. Au existat unele rapoarte, în mare parte din cercetările lui Webster și colab. ^[59], că prezența unei zone crescute de graniță promovează aderența celulelor osteoblastice. Tsai et al. ^[60] au efectuat un studiu pentru a investiga comportamentul de bioresorbție al cimentului CaP derivat din TTCP implantat în femurul de iepure. Rezultatele lor au indicat că cimentul CaP nu a evocat răspuns inflamator, necroză sau încapsulare fibroasă în țesuturile osoase din jur. După 24 de săptămâni de implantare, toate materialele de ciment CaP investigate au fost resorbite. Similar cu TTCP, TCP a fost, de asemenea, raportat a fi un material biocompatibil foarte util pentru aplicațiile de înlocuire osoasă ^[61]. În secțiunea următoare, rezultatele cercetării obținute cu unele sisteme reprezentative de biomateriale sunt rezumate.

20.4. COMPOZITE FOSFAT DE CALCI-MULIT

Din discuția anterioară, este evident că HAp, TCP și alte faze CaP sunt bioactive. Preocuparea majoră în adăugarea unei a doua faze la o matrice HAp este că biocompatibilitatea acesteia poate fi foarte afectată. 2SiO₂) compozite ^[9] sunt în curs de dezvoltare. Se știe că mulitul este o soluție solidă de alumină (Al₂O₃) și silice (SiO₂). Formula chimică pentru soluția solidă de mulit este Al_(4+2x)Si_(2-2x)O_(10-x), unde x=0,17–0,59. În rezultatele experimentale prezentate mai târziu în această secțiune, formula pentru ceramica mulită este luată ca $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Mullitul este inert din punct de vedere chimic și utilizat în principal ca material refractar în cuptoarele cu temperatură înaltă ^[70]. De asemenea, mulitul are o densitate mai mică (~3,05 g/cm³) decât Al_2O_3 (~3,95 g/cm³) și ZrO_2 (~6,1 g/cm³). Are o combinație bună de proprietăți mecanice, cum ar fi duritate mai mare (~15 GPa), modul elastic mai mare (~240 GPa) și tenacitate moderată la rupere (~3 MPa m ^{0,5}) ^[71]. În ceea ce privește procesarea, pulberea de HAp poate fi sintetizată folosind substanțe chimice disponibile comercial, cum ar fi CaO și acid fosforic (H₃PO₄), urmând o cale suspensie-precipitare bine stabilită ^[72, 73]. Pentru a obține o combinație mai bună de proprietăți fizice, cantități diferite de mulit (10-30% în greutate) au fost amestecate cu HAp și pulberile au fost sinterizate în mod convențional. Sinterizarea peletelor compozite a fost efectuată la 1350 °C timp de 2 ore, în timp ce sinterizare convențional fără presiune.

Un studiu din 2010^[74] a demonstrat că compozitele HAp-mullit cu o densitate teoretică mai mare de 90% pot fi obținute folosind sinterizarea fără presiune la 1300–1350 °C. Combinând rezultatele XRD, microscopiei electronice cu transmisie (TEM) și dilatometriei, s-a ajuns la concluzia că densificarea compozitelor CaP-mullit are loc inițial prin sinterizare în stare solidă până la o temperatură de 1150 °C, urmată de sinterizarea în fază lichidă la temperatură mai mare. În microstructurile sinterizate au putut fi observate prezența acelor de mulit și microporozitatea reziduală (vezi Fig. 20.3). Pe baza analizei atente a cineticii contracției, s-a confirmat că trebuie adăugată o cantitate optimă de mulit pentru a permite sinterizarea în fază lichidă a compozitelor. O concluzie importantă a fost că disocierea HAp la TCP depinde atât de conținutul de mulit, cât și de temperatura de sinterizare. De exemplu, compozitele cu conținut mai mare de mulit sunt mai sensibile la disociere la β - și α -TCP.



Figura 20.3. (a) Micrografia TEM cu mărire redusă a HAp–(10% în greutate) mulit sinterizat la 1350 °C arată ace tipice de mulit împreună cu faza HAp. (b) Imagine cu mărire mai mare care arată prezența produsului sinterizat la interfața mullit–Hap ^[9]

20.4.1. Proprietăți mecanice

Un raport detaliat asupra proprietăților mecanice ale sistemului CaP-mullit este prezentat într-o lucrare din 2010^[75]. Valorile modulului elastic al compozitelor sinterizate măsurate prin excitație de impuls și o tehnică de indentare instrumentată arată rezultate comparabile. Valorile modulului elastic al compozitelor sinterizate CaP-mullit au fost în intervalul 60-80 GPa. Toate compozitele au prezentat valori de duritate mai mici decât HAp monolitic (~6 GPa) și a fost înregistrat și efectul mărimii indentării. Duritatea măsurată cu încărcare de indentare de 5-N, folosind o metodă de indentare instrumentată, a compozitelor CaP cu continut de mulită de 20–30% în greutate se află în intervalul 4–5 GPa (Fig. 20.4). Au fost înregistrate, de asemenea, valori mai mici de duritate (~3,5 GPa) folosind indentarea Vickers la o sarcină de 10 kg. Răspunsul de nanoindentare al compozitelor CaP-mullit a fost raportat într-o lucrare din 2009^[76]. Analiza critică a măsurătorilor instrumentate de indentare relevă că duritatea, estimată utilizând munca totală efectuată (suma recuperării elastice și a lucrului plastic), urmărește îndeaproape valorile durității obținute prin metoda de penetrare în adâncime (Oliver și Pharr). Tenacitatea la rupere măsurată prin metoda grinzii în V cu o singură muchie (SEVNB) oferă o estimare mai mică decât metoda de fisurare prin indentație, iar tenacitatea maximă de 1,5 MPa m^{0,5} a fost înregistrată pentru compozite cu 20-30% în greutate adaos de mulit. Important este că aceste valori de duritate sunt de 2,5 ori mai mari decât pentru HAp monolitic pur. S-a sugerat că prezența acelor de mullit în formă de mustăți în compozitele sinterizate este responsabilă pentru o rezistență mai bună. Rezistența la compresiune a

compozitelor CaP (până la 350 MPa) cu adăugare de mulită de 30% în greutate este de departe mai bună decât HAp pur.



Figura 20.4. Răspunsul instrumentat de indentare al compozitelor CaP-mullit. Pentru comparație, sunt prezentate și răspunsul HAp monolitic și al mulitei ^[76]

Rezistența la încovoiere în trei puncte de 70~80 MPa a fost măsurată pentru compozitele CaP–(20% în greutate mullit) și CaP–(30% în greutate).

20.4.2. Biocompatibilitate (in vitro și in vivo)

A fost raportată evaluarea in vitro a biocompatibilității folosind teste biochimice multiple pentru o serie de compozite CaP-mullit (până la 30% în greutate) folosind linii celulare MG63 asemănătoare osteoblastelor umane și fibroblast de șoarece L929 ^[77]. Observația a fost că CaP- ca sinterizat. Compozitele de mullit care conțin cantități mai mari de β-TCP pot fi utilizate ca substraturi adecvate pentru atașarea celulară și proliferarea liniei celulare osoase umane funcționale (MG63 asemănător osteoblastului) și a celulelor fibroblaste de șoarece L929 in vitro (vezi Fig. 20.5). În ceea ce privește citotoxicitatea, rezultatele testelor MTT cu fibroblaste și celule asemănătoare osteoblastelor nu au indicat nicio variație semnificativă statistic în ceea ce privește numărul de celule active metabolic pentru compozitele care conțin mulit în comparație cu HAp pur. Este important, rezultatele atât ale testului fosfatazei alcaline, cât și ale osteocalcinei demonstrează că compozitele pe bază de BCP cu substraturi de mulită 20% sau 30% au capacitatea de a susține o osteoconducție mai bună decât ceramica HA monolitică de bază. Prezența predominantă a fazei β-TCP în compozitele BCP-mullit are ca

rezultat o bună funcție osteoblastică și o expresie fenotipică. Pe baza tuturor analizelor biomedicale in vitro, biocompozitele CaP care conțin 20 sau 30% mulit pot fi considerate materiale analoge osoase.

Într-un studiu separat ^[78], pe baza analizei calitative a observatiilor histologice, radiografice, SEM și microscopiei cu forță atomică (AFM) ale interfeței os-implant după un studiu de implantare pe termen scurt (până la 12 săptămâni) la iepuri, a fost a concluzionat că biocompozitul CaP-mullit investigat ar putea prezenta o concordanță model în depunerea de neobon, care pare să se remodeleze în perioada de supraviețuire. Este evident că, deși formarea osoasă nouă este prezentă în jurul HAp-mullit la 12 săptămâni (Fig. 20.6), foarte puține zone de interfață directă material-os au fost observate în comparație cu polietilena cu greutate moleculară ultraînaltă (UHMWPE), care a fost utilizată. ca control. Figura 20.6 a-d afișează interfața dintre os și materialul compozit CaP-mullit. Nu au fost observate modificări degenerative, necrotice sau inflamații la locul implantului. Neovascularizarea nu a fost observată la interfața os-material. Fibroza minimă cu fibrocite și macrofage ocazional distinge noua interfață os-material. Colagen cu focare de condrogeneză, iar la interfață au fost observate și osteocite. Observații similare au fost făcute în jurul implanturilor UHMWPE cu contact direct implant-os (Fig. 20.6 e, f). Figura 20.7 prezintă o imagine SEM reprezentativă a interfeței osmaterial după 4 săptămâni de implantare. Remodelarea osoasă cu formarea canalelor Havers a putut fi observată la interfața implantului. Nu a fost găsit niciun decalaj între implantul os natural/HAp-mullite. Cu toate acestea, un decalaj vizibil de mai puțin de 2 µm lățime a fost raportat la interfața os-Ti, în timp ce interfața os-HAp a fost complet mineralizată ^[79]. Pe baza absentei inflamatiei, precum si a prezentei formării osoase noi și a colagenului minim la interfață, adecvarea compozitului HAp-mullit ca material de înlocuire osoasă pentru aplicații ortopedice poate fi stabilită în continuare.



Figura 20.5. Imagini SEM selectate care ilustrează aderența celulelor fibroblaste de șoarece L929 pe diferite suprafețe de material - BCP – (20% în greutate mulită (a și b); BCP–(30% în greutate mulită (c și d); iar proba martor (e și f) după 24 de ore de cultură ^[77].











Figura 20.6. Fotomicrografii ale interfeței os-implant gazdă (a–d) BCP–(20% în greutate mullit și (e și f) UHMWPE după 12 săptămâni postimplantare: (a) formarea osoasă în jurul implantului cu contact direct focal (săgeată) cu implantul ; (b) mărire mai mare a contactului focal os-implant; (c) condrogeneza focală (săgeată) la interfață; (d) osteocite (săgeata albă) la interfața implant-gazdă os nou (săgeata neagră); (e) formarea osoasă (săgeată) în jurul implantului; (f) os țesut (săgeată groasă) la interfața implantului (săgeți subțiri) ^[78]. A se vedea insertul de culoare.



Figura 20.7. Imaginea SEM a zonei de contact a implantului de mulit os – BCP – (20% în greutate) care arată zona de interfață, remodelarea Haversiană și formarea de nou după 4 săptămâni de implantare ^[78].

20.5 SISTEMUL HIDROXIAPATIT-Ti

Înainte de prezentarea rezultatelor asupra sistemului HAp-Ti, se poate aminti aici că problemele importante în dezvoltarea compozitelor pe bază de CaP includ compatibilitatea termochimică, disocierea și influența asupra proprietăților de biocompatibilitate. Într-un studiu din 2009 ^[6], un set planificat de experimente de sinterizare a fost efectuat pe diferite amestecuri de pulbere de pornire HAp–titan (10–40% în greutate Ti) în intervalul de temperatură 1000–1400 °C în atmosfera ambiantă. Rezultatele experimentelor de sinterizare arată că, deși HAp monolitic complet dens (~99% ρ th) a putut fi obținut după sinterizare la 1200 °C, apariția reacțiilor de sinterizare extinse și disocierea de fază a HAp a dus la compozite TCP-TiO₂ cu densitate scăzută. În toate probele sinterizate, fosfatul tricalcic β (β -TCP) și rutilul (TiO₂) sunt fazele cristaline majore cu alți produși de reacție, cum ar fi CaTiO₃ și CaO (vezi Fig. 20.8). Experimentele de cultură celulară folosind celule fibroblaste L929 confirmă aderența celulară și proliferarea celulară pe compozite. Observarea punților celulare, adică interacțiunea celulă-celulă, precum și aplatizarea celulelor, indică o bună citocompatibilitate a compozitului dezvoltat (vezi Fig. 20.9).

20.6. ÎMBUNĂTĂRIREA PROPRIETĂȚILOR ANTIMICROBIENE ALE HIDROXIAPATITULUI

Se poate reitera acum că infecția asociată implanturilor este considerată pe scară largă a fi o preocupare majoră în aplicațiile biomedicale și aceasta a fost forța motrice pentru dezvoltarea biomaterialelor pe bază de HAp cu aditivi antibacterieni pentru o posibilă utilizare în dispozitive protetice. În acest scop, particulele metalice (Ag) sau ceramice (ZnO) pot fi încorporate într-o matrice HAp. Un avantaj important al argintului este că poate spori duritatea și rezistența printr-un mecanism de punte din metal ductil ^[80, 81]. Pe lângă îmbunătățirea proprietăților mecanice, argintul oferă o inerție biochimică avantajoasă, precum și proprietăți antibacteriene ^[82, 83]. Zhang și colab. ^[81] au fabricat compozite HAp–Ag din pulbere de HAp și Ag₂O. O combinație bună de rezistență și tenacitate de 80 MPa și, respectiv, 2,45 MPa m^{0,5}, a fost măsurată pentru 30 vol% Ag, deși modulul elastic a fost scăzut odată cu creșterea adăugării de argint. Principalul mecanism de întărire a fost crearea de punte a fisurilor și lucrul plastic al Ag. Chaki și Wang ^[82] au obținut o rezistență la încovoiere de ~ 75 MPa în biocompozitul HAp–(10% în greutate Ag).





Figura 20.9. Imagini SEM, care dezvăluie aderența celulelor fibroblaste de șoarece L929 însămânțate timp de 24 de ore pe BCP–(30% în greutate Ti (a și b) și eșantion de control (c și d) ^[6]

Feng et al.84 au raportat efectul antimicrobian al filmelor subțiri Ag-HAp pe substratul de alumină. Ei au înmuiat probele de alumină acoperite cu HAp în soluții de AgNO₃, iar rezultatele lor arată că probele tratate cu AgNO₃ pot prezenta efecte antimicrobiene împotriva diferitelor celule bacteriene, inclusiv Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus și S. epidermidis.

A existat un consens general că lipsa proprietăților bactericide duce la infecția protetică pentru multe implanturi pe bază de HAp. Potrivit mai multor studii, o astfel de infecție nu numai că duce la eșecul artroplastiei și îndepărtarea chirurgicală a dispozitivului, dar impune și un traumatism fizic și psihologic semnificativ pentru pacient ^[85, 86]. În timp ce mecanismul exact al infecției protetice rămâne neclar, mai multe studii au raportat că formarea biofilmului microbian joacă un rol cheie pentru majoritatea infecțiilor protetice. O serie de cercetători au urmărit multe modalități diferite de a preveni formarea biofilmului, cum ar fi prin utilizarea unui film protector de agenți antibacterieni pe suprafața implantului sau prin dezvoltarea unei noi compoziții de material. O altă modalitate de a restricționa creșterea biofilmului este utilizarea unui material care are proprietăți antimicrobiene in situ pentru a ucide microorganismele înainte ca acestea să crească.

În acest context, mai multe ceramice, cum ar fi CaO, CuO, MgO și ZnO, au demonstrat o activitate antibacteriană considerabilă în diferite studii în ultimii câțiva ani. Printre acești oxizi CaO/MgO poate fi dizolvat în mediu de creștere, rezultând o creștere a pH-ului soluției la 12,0-12,5. Un astfel de nivel crescut de pH nu permite creșterea celulelor bacteriene. Studiile anterioare au arătat că ZnO poate prezenta, de asemenea, un comportament antibacterian puternic ^[87]. Principalul avantaj al ZnO, cu excepția producerii de H₂O₂, este că nu crește pHul mediului biologic, ceea ce poate fi dăunător țesuturilor osoase. Potrivit unor studii, oxidul de zinc din apă produce radical hidroxil (OH⁻), care oferă o proprietate antimicrobiană prin distrugerea membranelor celulelor procariote ^[88]. În schimb, un alt raport a menționat că peroxidul de hidrogen generat de la suprafața ZnO este cheia inhibării bacteriilor. creștere. Întrun alt studiu, Stoimenov și colab. a susținut că legarea particulelor de pe suprafața bacteriană din cauza forțelor electrostatice este posibilul mecanism responsabil pentru activitatea antimicrobiană a ZnO. Totuși, un alt studiu a raportat că acea prezență a ionului Zn²⁺, în soluție, nu are niciun efect asupra creșterii celulelor bacteriene.89 În următoarele subsecțiuni, este prezentat un rezumat al rezultatelor cercetării obținute cu sistemele HAp–Ag și HAp–ZnO.

20.6.1. Sistemul hidroxiapatită-Ag

O lucrare din 2010 [90] a raportat că sinterizarea fără presiune a pulberilor amestecate mecanic poate fi folosită pentru a dezvolta compozite bioceramice HAp-Ag cu combinații superioare de proprietăți fizice (duritate, tenacitate), noncitotoxicitate, citocompatibilitate și antimicrobiene. O observație importantă este că disocierea fazei HAp poate fi limitată în mare măsură la sinterizarea compozitelor HAp-(10% în greutate Ag la 1300 °C timp de 2 ore. O astfel de stabilitate ar putea fi explicată prin încorporarea Ag în rețeaua HAp și a fost propus un mecanism bazat pe reacții defect, precum și pe formarea HAp nestoichiometrică. În ciuda adăugării de particule de Ag 10% în greutate, duritate mare de aproximativ 6,5 GPa ar putea fi înregistrate în compozitele HAp-(10%) Ag, atunci când sunt sinterizate la 1200 °C. De asemenea, a fost măsurată o tenacitate modestă la indentare de aproximativ 1 MPa m1/2, iar ramificarea fisurilor a fost identificată ca singurul mecanism de întărire. Rezultatele experimentelor de cultură celulară cu celule fibroblaste de șoarece L929 au arătat că adăugarea de 10% Ag la matricea HAp nu degradează atașarea totală a celulelor, formarea punții celulare și comportamentul de proliferare celulară, cu referire la HAp pur. De fapt, HAp-(10%) Ag sustine favorabil proliferarea celulară a celulelor fibroblaste de șoarece L929 in vitro (vezi Fig. 20.10). În ceea ce privește citotoxicitatea, rezultatele testului MTT cu celule fibroblaste nu dezvăluie nicio diferență semnificativă statistic cu HAp pur. Combinația dintre activitatea ALP și rezultatele expresiei OC indică faptul că compozitele HAp-(10% în greutate Ag pot prezenta o diferențiere comparabilă sau mai bună a celulelor osoase și proprietăți de mineralizare osoasă mai bune decât ceramica HAp de bază. Un rezultat important a fost că adăugarea de 10% Ag poate oferi o proprietate antimicrobiană excelentă în ceea ce privește activitatea bactericidă împotriva bacteriilor E. coli fără a compromite citocompatibilitatea in vitro a HAp (vezi Fig. 20.11).







Figura 20.10. Imagini SEM ale celulelor L929 aderate pe HAp pur (a și b), pe HAp–10Ag sinterizat la 1200 °C timp de 2 ore (c și d) și pe probele de control negative (e și f). Rezultatele au fost obținute după 48 de ore de cultură. Densitatea celulelor însămânțate a fost de 5 x 10⁵ celule/ml ^[90].





Figura 20.11. Imagini SEM care dezvăluie aderența celulelor bacteriene E. coli pe (a) compozit HAp–(10% în greutate Ag (sinterizat la 1200 °C), (b) HAp pur (sinterizat la 1200 °C) și (c) negativ disc polimer de control la 4 ore după inoculare ^[90]

20.6.2. Sistemul hidroxiapatită-ZnO

În lucrările publicate în 2010^[91] de mostre de HAp cu diferite cantități de microtire de oxid de zinc (ZnO) au fost sinterizate la 1250 °C pentru a produce biocompozite HAp–ZnO (HZ). Atât bacteriile gram-pozitive (S. aureus, S. epidermidis) cât și gram-negative (E. coli) au fost folosite pentru a înțelege cum adăugarea de ZnO (până la 30% în greutate la HAp duce la îmbunătățirea proprietăților bacteriostatice și bactericide (vezi Figurile 20.12–20.14).







Figura 20.12. Imagini SEM reprezentative ale bacteriilor E. coli aderate la (a) martor, (b) HAp pur, (c) HZ 5, (d) HZ 10, (e) HZ 20 și (f) HZ 30 ^[91]





(c)



Figura 20.13. Imaginile SEM selectate ale bacteriilor S. epidermidis au aderat la probele (a) martor, (b) HZ 1,5, (c) HZ 5, (d) HZ 7,5, (e) HZ 10 și (f) HZ 20 [91].



Figura 20.14. Datele densității optice medii după 4 ore de incubare a bacteriilor E. coli pe probe de peleți pur HAp, HZ 1,5, HZ 5, HZ 7,5, HZ 10, HZ 20 și HZ 30. Inoculul bacterian inițial conținea 1 x 10⁷ CFU/mL. Asteriscurile (*) reprezintă o diferență semnificativă la p<0,05 față de HAp pur, iar barele de eroare corespund la ±1,00 SE ^[91].

Tabelul 20.1. Numărul de colonii individuale observate pentru bacteriile E. coli Gramnegative după 24 de ore de incubație pe diferite compozite HAp–ZnO ^[91]

Compoziția materialelor	Utilitatea probelor	Concentrația de ZnO (mg/mL)	Numărul aproximativ de colonii
НАр	Hap pur	0	73
HAp-(1.5wt%)ZnO	HZ 1.5	0.75	54
HAp-(5wt%)ZnO	HZ 5	2.5	49
HAp-(7.5wt%)ZnO	HZ 7.5	3.75	46
HAp-(10 wt%)ZnO	HZ 10	5	47
HAp-(20wt%)ZnO	HZ 20	10	31
HAp-(30wt%)ZnO	HZ 30	15	29

Observarea SEM și analiza turbidometrică au confirmat comportamentul antimicrobian al compozitului HAp-ZnO împotriva bacteriilor E. coli gram-negative. S-a raportat că creșterea concentrației de ZnO a redus cantitativ formarea de colonii și aderența bacteriană. Acțiune antimicrobiană semnificativă a fost înregistrată și atunci când aceste biocompozite au fost testate împotriva S. aureus și S. epidermidis gram-pozitive, deoarece o reducere semnificativă a numărului de bacterii de pe suprafața probei a fost observată în mod
obișnuit cu adăugarea de ZnO de peste 7,5% în greutate, indicând comportamentul bacteriostatic. (vezi Fig. 20.14 și Tabelul 20.1).

În ciuda îmbunătățirii menționate mai sus a proprietăților antimicrobiene, o creștere a adăugării de ZnO a demonstrat o influență modestă asupra durității sau durității la fractură. Densificarea și duritatea maximă pentru compozitul HAp-ZnO ar putea fi atinse pentru 5% în greutate adiție de ZnO. În biocompozite HAp-ZnO s-au măsurat o duritate maximă la rupere prin indentare de până la 1,7 MPa m^{1/2} și o duritate de până la 6,8 GPa. S-a sugerat că aproximativ 7,5-10,0% în greutate din adăugarea de ZnO ar putea prezenta un echilibru între proprietățile mecanice și antimicrobiene ale compozitului HAp-ZnO. Ca o notă de încheiere, trebuie menționat aici că se fac mai multe încercări în comunitatea biomaterialelor pentru a aborda probleme specifice de îmbunătățire a proprietăților fizice (rezistență, tenacitate) a compozitelor bioceramice, împreună cu efectul bactericid, biocompatibilitatea in vitro și in vivo și curând. Cu toate acestea, rămâne un vis să se dezvolte un biomaterial ideal - unul care are combinația dorită de biocompatibilitate excelentă cu o combinație bună de proprietăți fizice, precum și proprietăți antibacteriene - pentru a imita proprietățile oaselor naturale.

BIBLIOGRAFIE

[1] S. Nath and B. Basu, *Designing materials for hard tissue replacements*, J. Kor. Ceram. Soc. 45 (2008), 1–29.

[2] J. Black, *Orthopaedic Biomaterials: Research and Practice*, Churchill Livingstone, New York, 1988.

[3] H. Oonishi, Orthopedic application of hydroxyapatite, Biomaterials 12 (1991), 171–178.

[4] M. Wang, *Developing bioactive composite materials for tissue replacement*, Biomaterials 24 (2003), 2133–2151.

[5] B. Basu, D. Katti and A. Kumar, *Advanced Biomaterials: Fundamentals*, Processing and Applications. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009.

[6] S. Nath, R. Tripathi and B. Basu, Understanding phase stability, microstructure development and biocompatibility in calcium phosphate–titania composites, synthesized from hydroxyapatite and titania powder mix, Mater. Sci. Eng. C 29 (2009), 97–207.

[7] R. Rao and T. S. Kannan, *Synthesis and sintering of hydroxyapatite–zirconia composites*, Mater. Sci. Eng. C 20 (2002), 187–193.

[8] S. Gautier, E. Champion and D. B. Assollant, *Processing, microstructure and toughness of Al2O3 platelet-reinforced hydroxyapatite*, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997), 1361–1369.

[9] S. Nath, K. Biswas and B. Basu, *Phase stability and microstructure development in hydroxyapatitemullite system*, Scr. Mater. 58 (2008), 1054–1057.

[10] N. Ignjatovic and D. Uskokovic, *Synthesis and application of hydroxyapatite/polylactide composite biomaterial*, Appl. Surf. Sci. 238 (2004), 314–319.

[11] F. J. Schottler, *Tissue culture methods for determining biocompatibility*, ASTM STP 810 (1983), 19–24.

[12] Y. M. Kong, C. J. Bae, S. H. Lee, H. W. Kim and H. E. Kim, *Improvement in biocompatibility of zirconia-alumina nanocomposite by addition of HA*, Biomaterials, 26 (2005), 509–517.

[13] H. S. Ryu, K. S. Hong, J. K. Lee, D. J. Kim, J. H. Lee, B. S. Chang, D. H. Lee, C. K. Lee and S. S. Chang, *Magnesia-doped HA/TCP ceramics and evaluation of their biocompatibility*, Biomaterials, 25 (2004), 393–401.

[14] E. Adolfson, P. A. Henning and L. Hermannson, *Phase analysis and thermal stability of hot isostatically pressed zirconia-hydroxyapatite composites*, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000), 2798–2802.

[15] H. W. Kim, Y. M. Kong, Y. H. Koh and H. E. Kim. *Pressureless sintering and mechanical and biological properties of flour-hydroxyapatite composites with zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003), 2019–2026.

[16] A. Clifford and R. Hill, *Apatite-mullite glass ceramics*, J. Non-Crys Sol. 196 (1996), 346–351.

[17] H. S. Ryu, K. S. Hong, J. K. Lee, D. J. Kim, J. H. Lee, B. S. Chang, D. H. Lee, C. K. Lee and S. S. Chung, *Magnesia-doped HA/β-TCP* ceramics and evaluation of their biocompatibility, Biomaterials, 25 (2004), 393–401.

[18] Y. M. Kong, C. J. Bae, S. H. Lee, H. W. Kim and H. E. Kim, *Improvement in biocompatibility of ZrO2–Al2O3 nano-composite by addition of HA*, Biomaterials 26 (2005), 509–517.

[19] E. Boanini, P. Torricelli, M. Gazzano, R. Giardino and A. Bigi, *Nanocomposites of hydroxyapatite with aspartic acid and glutamic acid and their interaction with osteoblast-like cells*, Biomaterials, 27 (2006), 4428–4433.

[20] J. Y. Hong, Y. J. Kim, H. W. Lee, W. K. Lee, J. S. Ko and H. M. Kim, *Osteoblastic cell response to thin film of poorly crystalline calcium phosphate apatite formed at low temperatures*, Biomaterials, 24 (2003), 2977–2984.

[21] N. Olmo, A. I. Martin, A. J. Salinas, J. Turnay, M. V. Regi and M. A. Lizarbe, *Bioactive sol-gel glasses with and without a hydroxycarbonate apatite layer as substrates for osteoblast cell adhesion and proliferation*, Biomaterials 24 (2003), 3383–3393.

[22] Y. Wang, S. Zhang, X. Zeng, L. L. Ma, W. Weng, W. Yan and M. Qian, *Osteoblastic cell response on fluoridated hydroxyapatite coatings*, Acta Biomater. 3 (2007), 191–197.

[23] R. Shu, R. McMullen, M. J. Baumann and L. R. McCabe, *Hydroxyapatite accelerates differentiation and suppresses growth of MC3T3-E1 osteoblasts*, J. Biomed. Mater. Res. A. 67 (2003), 1196–1204.

24 B. Alliot-Licht, M. Gregoire, I. Orly, and J. Menanteau. Cellular activity of osteoblasts in the presence of hydroxyapatite: An in vitro experiment. Biomaterials 12 (1991), 752–756.

[25] K. Ogata, S. Imazato, A. Ehara, S. Ebisu, Y. Kinomoto, T. Nakano and Y. Umakoshi, *Comparison of osteoblast responses to hydroxyapatite and hydroxyapatite/soluble calcium phosphate composites*, J. Biomed. Mater. Res. A 72 (2005), 127–135.

[26] G. Zhang, R. A. Latour Jr., J. M. Kennedy, H. D. Schutte Jr. and R. J. Friedman, *Long*term compressive property durability of carbon fibre-reinforced polyetheretherketone composite in physiological saline, Biomaterials 17(8) (1996), 781–789. [27] T. R. Martin, S. W. Meyer and D. R. Luchtel, *An evaluation of the toxicity of carbon fiber composites for lung cells in vitro and in vivo*, Environ. Res. 49 (1989), 246–261.

[28] J. Wang and R. Stevens, *Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics*, J. Mater. Sci. 24 (1989), 3421–3440.

[29] A. H. D. Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl and R. Torrecillas, *Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses*, Biomaterials 23(3) (2002), 937–945.

[30] B. Kerkwijk, L. Winnubst, E. J. Mulder and H. Verweij, *Processing of homogeneous zirconiatoughened alumina ceramics with high dry-sliding wear resistance*, J. Am. Ceram. Soc. 82(8) (1999), 2087–2093.

[31] C. He, Y. S. Wang, J. S. Wallace and S. M. Hsu, *Effect of microstructure on the wear transition of zirconia-toughened alumina*, Wear 162–164 (1993), A 314–A 321.

[32] K. Hayashi, T. Inadome, H. Tsumura, T. Mashima and Y. Sugioka, *Bone-implant interface mechanics of in vivo bio-inert ceramics*, Biomaterials 14 (1993), 1173–1179.

[33] G. Colon, B. C. Ward and T. J. Webster, *Increased osteoblast and decreased Staphylococcus epidermidis functions on nanophase ZnO and TiO2*, J. Biomed. Mater. Res. A 78A(3) (2006), 595–604.

[34] S. Nath, N. Sinha and B. Basu, *Microstructure, mechanical and tribological properties microwave sintered of Ca-stabilised ZrO2 ceramics*, Ceram. Int. 34 (2008), 1509.

[35] S. Nath, S. Bajaj and B. Basu, *Microwave-sintered MgO-doped zirconia with improved mechanical and tribological properties*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 5(1) (2008), 49–62.

[36] S. Yu, K. P. Hariram, R. Kumar, P. Cheang and K. K. Aik, *In vitro apatite formation and its growth kinetics on hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposites*, Biomaterials 26 (2005), 2343–2352.

[37] R. Z. LeGeros, *Preparation of octacalcium phosphate (OCP): A direct fast method*, Calcif. Tissue Int. 37 (1985), 194–197.

[38] W. E. Brown, N. Eidelman and B. Tomazic, *Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation*, Adv. Dent. Res. 1(2) (1987), 306–313.

[39] F. Betts, N. C. Blumenthal and A. S. Posner, *Bone mineralization*, J. Crys. Grow. 53 (1981), 63–73.

[40] J. Li, B. Fartash and B. L. Hermansson, *Hydroxyapatite–alumina composites and bonebonding*, Biomaterials. 16 (1995), 417–422. [41] V. V. Silva, R. Z. Domíngues and F. S. Lameiras, *Microstructural and mechanical study of zirconiahydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications*, Composites Science and Technology. 61 (2001), 301–310.

[42] H. W. Kim, Y. J. Noh, Y. H. Koh, H. E. Kim and H. M. Kim, *Effect of CaF2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications*, Biomaterials 23(20) (2002), 4113–4121.

[43] N. Y. Mostaf, *Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes*, Mat. Chem. Phys. 94 (2005), 333–341.

[44] T. Suzuki, R. Ohashi, Y. Yokogawa, K. Nishizawa, F. Nagata, Y. Kawamoto, T. Kameyama and M. Toriyama, *Initial anchoring and proliferation of fibroblast L-929 cells on unstable surface of calcium phosphate ceramics*, J. Biosci. Bioeng. 87(3) (1999), 320–327.

[45] Q. Z. Chen, C. T. Wong, W. W. Lu, K. M. C. Cheung, J. C. Y. Leong and K. D. K. Luk, *Strengthening mechanisms of bone bonding to crystalline hydroxyapatite in vivo*, Biomaterials 25 (2004), 4243–4254.

[46] A. Rapacz-Kmita, A. Slosarczyk and Z. Paszkiewicz, *Mechanical properties of HAp–ZrO2 composites*, J. Eur. Ceram. Soc. 26(8) (2006), 1481–1488.

[47] A. Chiba, S. Kimura, K. Raghukandan and Y. Morizono, *Effect of alumina addition on hydroxyapatite biocomposites fabricated by underwater-shock compaction*, Mater. Sci. Eng. A 350 (2003), 179–183.

[48] R. Hill and A. Clifford, *Apatite-mullite glass-ceramics*, J. Non-Cryst. Sol. 196 (1996), 346–351.

[49] C. M. Gorman and R. G. Hill, *Heat-pressed ionomer glass-ceramics. Part I: An investigation of flow and microstructure*, Dent. Mater. 19(4) (2003), 320–326.

[50] I. Manjubala and M. Sivakumar, *In-situ synthesis of biphasic calcium phosphate Ceramics using microwave irradiation*, Mater. Chem. Phys. 71 (2001), 272–278.

[51] D. C. Tancred, B. A. O. McCormack and A. J. Car, *A quantitative study of the sintering and mechanical properties of hydroxyapatite/phosphate glass composites*, Biomaterials 19(19) (1998), 1735–1743.

[52] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, *Hydroxyapatite/hydroxyapatitewhisker composites without sintering additives: Mechanical properties and microstructural evolution*, J. Am. Ceram. Soc. 80(11) (1997), 2805–2813.

[53] R. Xin, Y. Leng, J. Chen and Q. Zhang, *A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo*, Biomaterials 26 (2005), 6477–6486.

[54] J. Dong, T. Uemura, H. Kojima, M. Kikuchi, J. Tanaka and T. Tateishi, *Application of lowpressure system to sustain in vivo bone formation in osteoblast-porous hydroxyapatite composite*, Mater. Sci. Eng. C 17 (2001), 37–43.

[55] A. M. Gatti, D. Zaffe and G. P. Poli, *Behaviour of tricalcium phosphate and hydroxyapatite granules in sheep bone defects*, Biomaterials 11 (1990), 513–517.

[56] C. Balcik, T. Tokdemir, A. Senkoylu, N. Koc, M. Timucin, S. Akin, P. Korkusuz and F. Korkusuz, *Early weight bearing of porous HA/TCP (60/40) ceramics in vivo: A longitudinal study in a segmental bone defect model of rabbit*, Acta Biomat. 3 (2007), 985–996.

[57] M. Fini, R. Cadossi, V. Cane, F. Cavani, G. Giavaresi, A. Krajewski, L. Martini, N. N. Aldin, A. Ravaglioli, L. Rimondini, P. Torricelli and R. Giardino, *The effect of pulsed electromagnetic fields on the osteointegration of hydroxyapatite implants in cancellous bone:* A morphologic and microstructural in vivo study, J. Ortho. Res. 20 (2002), 756–763.

[58] T. Okuda, K. Ioku, I. Yonezawa, H. Minagi, G. Kawachic, Y. Gonda, H. Murayama, Y. Shibata, S. Minami, S. Kamihira, H. Kurosawa and T. Ikeda, *The effect of the microstructure* of β tricalcium phosphate on the metabolism of subsequently formed bone tissue, Biomaterials 28 (2007), 2612–2621.

[59] T. J. Webster, R. W. Siegel and R. Bizios, *Nanoceramic surface roughness enhances osteoblast and osteoclast functions for improved orthopaedic/dental implant efficacy*, Scr. Mater. 44(8–9) (2001), 1639–1642.

[60] C. H. Tsai, R. M. Lin, C. P. Jua and J. H. C. Lin, *Bioresorption behavior of tetracalcium phosphatederived calcium phosphate cement implanted in femur of rabbits*, Biomaterials 29 (2008), 984–993.

[61] H. E. Koepp, S. Schorlemmer, S. Kessler, R. E. Brenner, L. Claes, K. P. Gunther and A. A. Ignatius, *Biocompatibility and Osseointegration of \beta-TCP: Histomorphological and Biomechanical Studies in a Weight-Bearing Sheep Model*, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 70B (2004), 209–217.

[62] V. V. Silva, F. S. Lameiras and R. Z. Domínguez, *Microstructural and mechanical study of zirconiahydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications*, Comput. Sci. Technol. 61 (2001), 301–310.

[63] G. Gollera, H. Demirkıran, F. N. Oktar and E. Demirkesen, *Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites*, Ceram. Int. 29 (2003), 721–724.

[64] S. Nath, S. Bodhak and B. Basu, *Tribological investigation of Novel HDPE-HAp-Al2O3 hybrid biocomposites against steel under dry and simulated body fluid condition*, J. Biomed. Mater. Res. A 83A (2007), 191–208.

[65] S. Nath, N. Sinha and B. Basu, *Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered Ca-stabilized zirconia for biomedical applications*, Ceram. Int. 34 (2008), 1509–1520.

[66] S. Bodhak, S. Nath and B. Basu, *Understanding the fretting wear properties of HAp, Al2O3 containing HDPE biocomposites against ZrO2*, J. Biomed. Mater. Res. A 85A (2008), 83–98.

67 S. Nath, S. Bajaj, and B. Basu. Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered Mg-doped zirconia. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 5 (2008), 49–62.

[68] S. Nath, S. Bodhak and B. Basu, *HDPE-Al2O3-HAp composites for biomedical applications: Processing and characterization*, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 88 (2009), 1–11.

[69] S. Bodhak, S. Nath and B. Basu, *Friction and wear properties of novel HDPE -HAp-Al2O3 composites against alumina counterface*, J. Biomater. Appl. 23 (2009), 407.

[70] H. Schneider, K. Okada and J. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1994.

[71] S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, *Sintering and mechanical properties of stoichiometric mullite*, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1984), C6–C7.

[72] W. Rathje, Zur Kentnis der phosphate: I. Über hydroxyapatite, Bodenk Pflernah. 12 (1939), 121–128.

[73] M. H. Santos, M. Oliveira, L. P. F. Souza, H. S. Mansurand and W. L. Vasconcelos, *Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process*, Mater. Res. 7 (2004), 625–630.

[74] S. Nath, B. Basu, K. Biswas, K. Wang and R. K. Bordia, *Sintering, phase stability and properties of calcium phosphate-mullite composites*, J. Am. Ceram. Soc. 93(6) (2010), 1639–1649.

[75] S. Nath, A. Dubey and B. Basu, *Hardness, compressive strength and toughness properties of novel hydroxyapatite-mullite composites*, J. Biomed. Appl. Published online before print February 22, 2011, (doi: 10.1177/0885328210393292).

[76] S. Nath, A. Dey, A. K. Mukhopadhyay and B. Basu, *Nanoindentation response of novel hydroxyapatite-mullite composites*, Mater. Sci. Eng. A. 513–514 (2009), 197–201.

[77] S. Nath, *Development of novel calcium phosphate-mullite composites for orthopedic application*, Ph.D. thesis, IIT Kanpur, India, 2008.

[78] S. Nath, B. Basu, M. Mohanty and P. V. Mohanan, *In vivo response of novel hydroxyapatitemullite composites: Results up to 12 weeks of implantation*, J. Biomed. Mater. Res. B 90B (2009), 547–557.

[79] J. Li, *Behaviour of titanium and titania-based ceramics in vitro and in vivo*, Biomaterials 14 (1993), 229–232.

[80] P. Ducheyne and L. L. Hench, *The processing and static mechanical properties of metal fibre reinforced bioglass*, J. Mater. Sci. 17 (1982), 595–606.

[81] X. Zhang, G. H. M. Gubbels, R. A. Terpstra and R. Metselaar, *Toughening of calcium hydroxyapatite with silver particles*, J. Mater. Sci. 32 (1997), 235–243.

[82] T. K. Chaki and P. E. Wang, *Densification and strengthening of silver-reinforced hydroxyapatitematrix composite prepared by sintering*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 5 (1994), 533–542.

[83] S. M. F. Asmus, S. Sakakuoorand and G. Pezzotti, *Hydroxyapatite toughened by silver inclusions*, J. Comput. Math. 37 (2003), 2117–2129.

[84] Q. L. Feng, T. N. Kim, J. Wu, E. S. Park, J. O. Kim, D. Y. Lim and F. Z. Cui, *Antibacterial effects of Ag-HAp thin films on alumina substrates*, Thin Solid Films 335 (1998), 214–219.

[85] N. Saha, A. K. Dubey and B. Basu, *Cellular proliferation, cellular viability and in vivo biocompatibility of HA-ZnO composites*, Journal of Biomedical Materials Research B (2011), in press.

[86] S. D. Gittard, J. R. Perfect, N. A. Monteiro-Riviere, W. Wei, C. Jin and R. J. Narayan, *Assessing the antimicrobial activity of zinc oxide thin films using disk diffusion and biofilm reactor*, Appl. Surf. Sci. 255 (2009), 5806–5811.

[87] O. Yamamoto, M. Komatsu, J. Sawai and Z. Nakagawa, *Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 15 (2004), 847–851.

[88] G. Applerot, A. Lipovsky, R. Dror, N. Perkas, Y. Nitzan, R. Lubart and A. Gedanken, *Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury*, Advanced Functional Materials 19(6) (2009), 842–852.

[89] J. Sawai, *Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders* (*ZnO, MgO and CaO*) by conductimetric assay, J. Microb. Methods 54 (2003), 177–182.

[90] S. Nath, S. Kalmodia and B. Basu, *Densification, phase stability and in vitro biocompatibility property of hydroxyapatite-10/wt% silver composites*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 21 (2010), 1273–1287.

[91] N. Saha, K. Keskinbora, E. Suvaci and B. Basu, *Sintering, microstructure, mechanical properties and antimicrobial property of HAp-ZnO biocomposites*, Journal of Biomedical Materials Research 95B (2010), 430–440.

[92] P. W. Brown, *Phase relationships in the ternary system CaO-P2O5-H2O at 25°C*, J. Am. Ceram. Soc. 75(1) (1992), 17–22.

CAPITOLUL 21. PROPRIETĂȚILE TRIBOLOGICE ALE BIOCOMPOZITELOR CERAMICE

Tribologia este de o importanță capitală pentru evaluarea proprietăților mecanice ale unui implant. În mod ideal, odată ce un implant este inserat chirurgical in vivo, acesta ar trebui să fie suficient pentru durata de viață rămasă a persoanei și să nu necesite înlocuire din cauza eșecului. Prin urmare, anumite măsuri, atât la scară subgranulară, cât și la scară macro, trebuie avute în vedere pentru a caracteriza performanța tribologică a unui implant.

21.1. INTRODUCERE

Știința tribologiei poate fi descrisă pe baza interacțiunii sinergice între concepte extrase din mai multe discipline, inclusiv fizică, chimie, metalurgie, știința materialelor și ingineria mecanică (vezi Fig. 21.1). În esență, tribologia cuprinde uzura, frecarea și lubrifierea. Se poate menționa aici că mai multe aliaje metalice, ceramice și polimeri noi, precum și compozitele acestora au fost dezvoltate în ultimele decenii folosind corelația procesare-structură-proprietate, un concept fundamental utilizat în ingineria materialelor. În disciplina ingineriei mecanice, mai multe grupuri de cercetare au contribuit în mare măsură la aspectul de lubrifiere al tribologiei. În linii mari, răspunsul tribologic al oricărei combinații de materiale de împerechere depinde atât de proprietățile suprafeței, cât și de interacțiunea tribologică cu mediul, care depinde de mecanica la interfața tribologică. Acest lucru are ca rezultat frecarea și uzura ambelor suprafețe de împerechere. Prin urmare, înțelegerea modului în care două materiale de împerechere vor răspunde la un contact încărcat, în timp ce experimentează mișcare relativă, este importantă în evaluarea potențialului materialelor nou dezvoltate pentru aplicații tribologice.

Frecarea este în general descrisă ca rezistența la mișcare care apare din interacțiunile cu suprafața solidă în zona reală de contact. Frecarea scăzută este de dorit pentru anumite aplicații, cum ar fi balamalele, niturile, rulmenții și articulațiile șoldurilor umane. În schimb, aplicațiile precum frânele, ambreiajele și anvelopele pe drumuri necesită frecare mult mai mare. În orice caz, realitatea controlului frecării optime pentru o anumită aplicație depinde de înțelegerea performanței materialelor și a proprietăților lor de suprafață.



Figura 21.1. Concept triunghi care ilustrează interacțiunea dintre știința de bază și disciplinele de inginerie și parametrii multipli, așa cum sunt implicați în știința tribologiei.

Pierderea progresivă a materialelor de împerechere la interfețele de contact sub mișcare relativă este definită ca uzură. Variantele de uzură includ alunecarea, rularea, eroziunea, impactul și cavitația, printre altele, în diferite condiții atmosferice. Purtarea poate cauza eșec catastrofal a diferitelor implanturi, necesitând în final o intervenție chirurgicală de înlocuire. Totuși, la fel ca și în cazul frecării, controlul și predicția uzurii materialelor pentru o anumită aplicație este importantă și, prin urmare, este cheia succesului fiecărei aplicații tribologice. Se știe că frecarea și uzura sunt proprietăți dependente de sistem ^[11]. Prin urmare, este esențial să înțelegem și să luăm în considerare natura și răspunsurile materialelor de împerechere, iar acest lucru este foarte important pentru selectarea materialelor adecvate, oferind în același timp servicii satisfăcătoare în condițiile cerute de frecare si uzura. În acest scop, scopul oamenilor de știință din materiale este de a controla proprietățile unei componente specifice prin încorporarea unor modificări compoziționale adecvate la nivel microstructural în timpul etapei de prelucrare, dar ținând cont de cerințele tribologice. Acest lucru este deosebit de important pentru multe materiale avansate, cum ar fi bioceramica și biocompozitele.

21.2. TRIBOLOGIA BIOCOMPOZITELOR CERAMICE

Hidroxiapatită (HAp) și diverse materiale pe bază de fosfat de calciu (CaP) sunt investigate pe scară largă ca biomateriale potențiale, dar aplicarea materialelor monolitice CaP este limitată de duritatea lor slabă la rupere ^[2–7]. Un CaP superior cu mulit (3Al₂O₃·2SiO₂) s-a raportat armătura care s-a dovedit a avea o rezistență la rupere sporită a fasciculului cu crestătură în V (SEVNB) cu o singură muchie (1,5 MPa m^{0,5}), prezentând în același timp o rezistență la compresiune de ~ 300 MPa. Studiile in vitro și in vivo asupra fosfatului de calciu întărit cu mulită (până la 30% în greutate) au arătat că biocompatibilitatea compozitului este similară cu cea a HAp pur ^[8, 9]. Pentru evaluarea performanței generale, este imperativ să se includă tribologic răspunsul compozitelor HAp-mullit în evaluarea potențialului lor ca biomateriale.10 Prin urmare, răspunsul lor tribologic (uzura prin fretare) este evaluat în Secțiunea 21.3 pentru a ilustra rezistența lor la abraziune în contact cu o suprafață de împerechere.

21.3. PROPRIETĂȚI TRIBOLOGICE ALE MULLITEREINFORȚATE HIDROXIAPATIT

Este adesea raportat că biomaterialele ar experimenta un coeficient de frecare (COF) mai scăzut în condițiile de lubrifiere în fluidul corporal simulat (SBF). Fu și colab. a raportat că o acoperire HAp pulverizată termic a prezentat COF de 0,2–0,3 în prezența lubrifierii cu albumină bovină, în timp ce uzura nelubrifiată a produs un are valoarea COF între 0,7 și 0,8 ^[11]. Principalele mecanisme de uzură includ delaminarea, fracturarea, pitting și uzura abrazivă. Eșecul indus de uzură a biomaterialelor a necesitat studii detaliate de uzură și tribologice ale diverselor materiale de implant, atât în condiții uscate, cât și în condiții de lubrifiere umedă a unui mediu simulat de fluid corporal (SBF). -30 gr%) Compozitele CaP au fost sinterizate fără presiune la 1350 °C timp de 2 ore; pentru comparație, HAp pur și mullita pură au fost sinterizate la 1200 °C timp de 2 ore și, respectiv, 1700 °C timp de 4 ore. Densitatea sinterului și asamblarea fazelor sunt rezumate în Tabelul 21.1.

Tabelul 21.1. Densificarea, condițiile de sinterizare și fazele prezente după sinterizare sunt menționate față de denumirea probei

Probe	Densitatea de sinterizare (%pth)	Condiții de sinterizare	Faze prezente
HAp pur	99.17	1200 °C, 2 ore	HAp-ss
HAp-10M	94	1350 °C, 2 ore	α-TCP-ss, HAp-ss, β-TCP-w, mulit- ww, CaO-ww
HAp-20M	98.1	1350 °C, 2 ore	α-TCP-s, β-TCP-ss, HAp-ww, mulit-w, gelenit-ww, CaO-ww, alumina-ww
HAp-30M	95.6	1350 °C, 2 ore	β-TCP-ss, HAp-ww, mulit-s, gelenit- ww, CaO-ww, alumina-s
Mulit pur	98.7	1700 °C, 4 ore	mulit-ss

Fazele prezente în corpul sinterizat sunt rezumate pe baza intensităților de vârf XRD. ss, foarte puternic; s, puternic; ww, foarte slab; w, slab^[21]

21.3.1. Materiale și experimente

Bilele de zirconiu disponibile comercial au fost folosite ca contracorp pentru evaluarea uzurii prin frecare (atât în condiții uscate, cât și în condiții de lubrifiere SBF) a peletelor HAp sinterizate care conțin mulită. Testele de fretting au fost efectuate la frecvența de 5 Hz, schimbând o distanță liniară de 80 µm la o sarcină normală de 10 N, pe un total de 100.000 de cicluri; răspunsul a fost monitorizat in situ pentru a evalua rezistența la uzură la fretting a compozitelor HAp-mullite. După frecare, suprafața uzată poate fi scanată tridimensional pentru a estima pierderea de material din cauza fretting. Un profilometru de suprafață cu laser poate face treaba de a scana zona uzată și de a calcula volumul de uzură. Volumul de uzură obținut pentru diferite probe poate produce rezistența comparativă la uzură. COF pentru diferite probe este reprezentat grafic în Figura 21.2. Performanța diferitelor probe de HAp armate cu mulit în medii uscate și SBF sunt prezentate în Figura 21.2a, respectiv b.

Din figura 21.2a, este evident că HAp pur a prezentat un COF de 0,35, în timp ce COF maxim de 0,62 a fost observat pentru ceramica mullit pură. Toate celelalte compozite HApmullit au prezentat un COF în acest interval (\sim 0,5) în condiții de stare staționară. Cu toate acestea, în timpul frecării au fost observate și anumite fluctuații în probele care ar putea apărea din cauza uzurii cu trei corpuri sau prin captarea particulelor de resturi în timpul frecării. Similar cu valorile COF observate în condiții uscate (Fig. 21.2a), cel mai scăzut COF (0.3) a fost experimentat de probele de HAp pur în condiții umede (Fig. 21.2b).

21.3.2. Efectul lubrifierii asupra rezistenței la uzură a hidroxiapatitei armate cu mulit

Rata de uzură a diferitelor compozite HAp armate cu mulită este reprezentată în Figura 21.3, în care duritatea corespunzătoare a probelor nu se corelează cu rata de uzură a acestora în condiții uscate, dar există o proporționalitate inversă a ratei de uzură cu duritatea în condiții de lubrifiere. Rata maximă de uzură $(8,54\times10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m})$ a fost măsurată cu ceramică HAp–10M, în timp ce mullita pură a prezentat cea mai mică rată de uzură $(1,22\times10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m})$. HAp pur, HAp–20M și HAp–30M au prezentat rate de uzură de $4,2\times10^{-6}$, $1,62\times10^{-6}$ și, respectiv, $1,39\times10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, în condiții uscate.



Figura 21.2. Grafice ale coeficientului de frecare (COF) în funcție de numărul de cicluri de fretting pentru compozitele HAp-mullit în două medii: (a) starea mediului uscat; (b) fluid corporal simulat cu proteină albumină ^[21].



Figura 21.3. Ratele de uzură ale diferitelor eșantioane (compozite HAp pur, compozite HAp-mullit și mullit pur) sunt reprezentate atunci când sunt fretate în medii uscate și SBF+albumină. În experimente a fost măsurată o abatere de aproximativ 10% a ratei medii de uzură ^[21].

Similar cu condițiile uscate, mullita pură a prezentat din nou cea mai mică rată de uzură $(0,94 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m})$ în condițiile SBF. O scădere a ratei de uzură nu a fost semnificativă: de la $1,22 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ (în condiții uscate) la $0,94 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ (în condiții umede [SBF]). În schimb, scăderea ratei de uzură în condițiile de lubrifiere SBF a fost dramatică pentru probele HAp pure și HAp–10M, arătând rate de uzură de $1,53 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ și, respectiv, $6,72 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. În mod surprinzător, ratele de uzură ale probelor HAp–20M și HAp–30M au fost mai mari $(6,25 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ și, respectiv, $5,06 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) în mediul SBF, în comparație cu cea a HAp -10 milioane. Profilele de adâncime bidimensionale din centrul

cicatricii de uzură au fost înregistrate folosind un profilometru de suprafață cu laser după fretting în condiții uscate și SBF (Fig. 21.4a și, respectiv, b).



Figura 21.4. Profile bidimensionale de adâncime a uzurii pentru HAp pur, HAp–30M și mulită pură după testele de uzură prin fretting în condiții (a) uscate și (b) SBF ^[21].

Figura 21.4 arată că suprafața uzată HAp este aspră, iar uzura pare să fie independentă de condițiile uscate sau lubrifiate, în timp ce adăugarea de mulită la HAp dă un aspect neted al suprafeței în condiții de lubrifiere, în comparație cu cea în condiții uscate. Adâncimea maximă de uzură corespunde bine cu deteriorarea prin frecare a diferitelor mostre de HAp și mullit. Pure HAp prezintă o adâncime maximă de uzură de 20 μ m; adâncimea de uzură se reduce la ~2,5 μ m în cazul mulitului pur după frecare în condiții uscate. O observație comună a fost că frettingul a dus la adâncimi de uzură mai mari în condiții uscate, comparativ cu cele în mediu SBF.

21.3.3. Topografia suprafeței armatei cu mulit Hidroxiapatită după uzura prin fretting

Caracteristicile topografice ale probelor pure de HAp, HAp–20M și HAp–30M sunt prezentate în Figura 21.5a–f, respectiv, arătând daune cauzate de fretting în condiții ambientale. Regiunea deteriorată este identificată prin cercurile punctate din figurile 21.5a,c și e. Delaminarea de pe stratul de suprafață HAp uzat (Fig. 21.5a) indică daune severe datorate arăturii și formării de microfisuri (Fig. 21.5b). Au fost observate fisuri de oboseală în proba HAp–20M din cauza abraziunii în timpul frecării (Fig. 21.5c, d), dar a fost observată o tendință redusă de fisurare în proba HAp–30M (Fig. 21.5f). Materialul de abraziune ZrO₂ a fost absent pe suprafața plată uzată (Fig. 21.5d,f). În ceea ce privește proba HAp–10M, s-au observat fisuri severe (nu sunt prezentate aici), în timp ce doar zgârieturi abrazive au putut fi observate pentru proba de mulită pură. Fretting în SBF a produs abraziunea ca mecanism dominant de uzură. Pentru probele HAp–10M și HAp–20M (Fig. 21.6a,b), s-au observat zgârieturi abrazive împreună cu fisuri ușoare de oboseală pe suprafața uzată. În schimb, arătura și extragerea grăunților au fost mecanismele de uzură dominante în compozitul HAp–30M (Fig. 21.6c).

Datele privind adâncimea uzurii, așa cum sunt prezentate în Figura 21.3, nu se corelează cu tendința ratei de uzură, deoarece rata uzurii depinde atât de adâncimea, cât și de diametrul cicatricii de uzură. Pentru probele HAp–20M și HAp–30M, valorile ratei de uzură au fost măsurate a fi mai mari datorită diametrului mai mare al cicatricii de uzură (Tabelul 21.2), în ciuda faptului că prezintă o adâncime mai mică de uzură în SBF decât în mediul uscat. O comparație a datelor tribologice disponibile ale compozitelor pe bază de HAp este furnizată în Tabelul 21.3 ^[21–28]. O analiză a Tabelului 21.3 arată că uzura compozitelor pe bază de HAp variază între 10⁻⁵ și 10⁻⁹ mm³/N·m, în funcție de mediul tribologic și de materialul de împerechere. De asemenea, abraziunea ușoară, fracturile și uzura prin oboseală au fost raportate a fi mecanisme majore de uzură.

21.4. PROPRIETĂȚI TRIBOLOGICE ALE PLASMEI PULVERIZATE HIDROXIAPATIT INFORTAT CU NANOTUBURI DE CARBON

21.4.1. Rezistența la uzură în vrac a hidroxiapatitei armate cu nanotuburi de carbon

Uzura masivă a HAp a arătat performanțe mult superioare în comparație cu cea a unui implant metalic Ti–6Al–4V. Figura 21.7 arată rata de uzură și pierderea cumulativă de greutate a substratului Ti–6Al–4V (bază) în comparație cu acoperirile HAp armate cu HAp și nanotuburi de carbon (CNT). Îmbunătățirea rezistenței la uzură de până la 1,5 ori a fost raportată cu acoperirea HAp pulverizată cu plasmă pe o suprafață Ti–6Al–4V ^[29]. În plus, acoperirea HAp armată cu CNT a arătat o reducere a pierderii în greutate cumulative de 2,3 ori comparațiv cu aceea. a substratului Ti–6Al–4V.



Figura 21.5. Imagini SEM ale suprafețelor uzate ale (a și b) HAp pur sinterizat la 1200 °C, (c și d) HAp–20M sinterizat la 1350 °C și (e și f) HAp–30M sinterizat la 1350 °C, după testarea împotriva zirconiei în aer. Săgeata cu două vârfuri indică direcția de frecare ^[21].

Această îmbunătățire dramatică a rezistenței la uzură se observă în același timp cu păstrarea biocompatibilității ^[23]. Îmbunătățirea inițială a rezistenței la uzură obținută prin acoperirea cu HAp se datorează pur și simplu adăugării acoperirii ceramice pe o suprafață metalică a implantului. Deoarece ceramica posedă o rezistență superioară la abraziune, în consecință, pierderea materialului reprezentată de rata de uzură scade și ea. Îmbunătățirea rezistenței la uzură a HAp armat cu CNT este atribuită ancorării de către CNT-uri, care păstrează splaturile împreună. În plus, carbonul grafitic ajută la lubrifiere și, de asemenea, reduce COF. Prin urmare, performanța generală a HAp armat cu CNT a arătat proprietăți tribologice superioare.



Figura 21.6. Imagini SEM ale suprafețelor uzate ale (a) HAp–10M sinterizat la 1350°C, (b) HAp–20M sinterizat la 1350 °C, (c) HAp–30M sinterizat la 1350 °C și (d) mulită pură sinterizat la 1700 °C, după testarea împotriva zirconiei în mediu SBF care conține albumină. Săgeata cu două vârfuri indică direcția fretting ^[21].

Trebuie remarcat faptul că interacțiunea daunelor în vrac începe la un nivel de subgranul localizat; adică, la contact, câțiva atomi de suprafață sunt cei care cuprind mai întâi deteriorarea și duc la crăparea matricei ^[24]. Prin urmare, devine esențial să observați deteriorarea de contact pe măsură ce un vârf de nanoindentor interacționează cu materialul. S-a subliniat de către cercetători că dispersia CNT este, de asemenea, unul dintre parametrii cheie în rezistența la uzură, deoarece o microstructură omogenă obținută prin intermediul CNT-urilor distribuite uniform conferă un efect puternic de întărire ^[24].

Tabelul 21.2. Presiunile de contact hertziene maxime și medii, precum și diametrul herțian de contact inițial pentru cuplul de fretting investigat (conținând compozite HAp pur, Mullit pur și HAp–Mullit) sunt prezentate împreună cu Diametrul Cicatricii de uzură măsurat ^[21]

Material	Mediul	Presiunea de contact maxima (inițial - MPa)	Presiunea de contact medie (inițial - MPa)	Diametrul inițial de contact (µm)	Diametrul de uzură măsurat (µm)	Modulul de elasticitate E (GPa)
HAp pur	Uscat SBF	809 809	540 540	153.7 153.7	767 377	120
HAp-10M	Uscat SBF	521 521	347 347	191.6 191.6	801 671	45
HAp-20M	Uscat SBF	621 621	414 414	175.4 175.4	564 636	72
HAp-30M	Uscat SBF	597 597	398 398	178.9 178.9	563 614	68
Mulit pur	Uscat SBF	1038 1038	692 692	135.7 135.7	530 344	240

CNT-urile tind să densifice matricea la interacțiunea cu știftul de abraziune (Fig. 21.8a) și să mărească rezistența materialului prin compactare ^[24]. În plus, straturile grafitice asigură lubrifiere (Fig. 21.8b) și tind să reducă frecarea cu știftul abraziv, minimizând astfel deteriorarea suprafeței ^[24]. După cum sa observat mai devreme, conținutul și dispersia de CNT dețin o cheie pentru obținerea proprietăților tribologice superioare ale bioceramicelor.

21.4.2. Proprietăți nanomecanice ale hidroxiapatitei armate cu nanotuburi de carbon

La scară nanometrică, interacțiunea matricei cu vârful indentorului (raza vârfului de ~ 100 nm) devine dependentă de (1) microstructura și (2) topografia suprafeței care afectează adâncimea normală atinsă pe măsură ce vârful intră în contact cu suprafața ^[24]. La contactul atomic niveluri, forțele van der Waals devin dominante și, prin urmare, aceste forțe atractive anulează efectele de lubrifiere ale CNT-urilor. Prin urmare, efectele de lubrifiere CNT pot deveni neglijabile chiar și cu conținut și dispersie variate de CNT ^[24].

Tabelul 21.3. Rezumatul rezultatelor literaturii de specialitate privind diferitele materiale pe bază de HAp care suferă deteriorări cauzate de uzură în diferite medii

Material	Aplicație	Mediul	de	Condiții	COF	Viteza de	Mecanisme	Ref.
		testare		experimentale		uzare	de uzare	bibliog.
						mm ³ /Nm		

HAp-PSZ	UFMWPE	Plasma	Pin pe disk cu	0.04-	$5.9 \pm 0.7 \text{ x}$	Uzură prin	28
		umană	încărcarea de	0.06	10-9	frecare	
			4.3N				
HAp-	Oțel inox	Soluție de	Pin pe disk cu	0.01-	4.1 x 10 ⁻⁵	Deform. Şi	26
colagen		celuloză	încărcarea de	0.04		fisurarea	
cu 10%		carboximetil	10-70N			stratului de	
acid		cu ser bovim		0.01-		HAp	
hialuronic				0.03			
HAp-	ZrO ₂	c-SBF	Pin pe disk cu	-	$38.9 \ g/m^2$ ·	Abrasie,	29
CNT			încărcarea de		10 ⁴ revoluții	fractură,	
			8.8N			deformare	
						plastică,	
						fragmentare,	
						ciobire și	
						arare	
HAp-	Necunoscut	Aer	Pin pe disk cu	0.5-	-	Uzură	27
NFSS			încărcarea de	0.85		abrazivă la	
			15, 45N	(15N)		sarcină	
						redusă;	
				0.35-		abrazive,	
				0.75		adezive și al	
				(45N)		treilea	
						mecanism al	
						corpului la	
						sarcină mai	
						mare	
HDPE-	Oțel inox	HBSS	Bilă pe placă	0.07-	$2.3~\pm~0.7~{\rm x}$	Uzură	16
HAp-		(soluție	(frecare)	0.11	10-6	abrazivă	
Al ₂ O ₃		salină Hank)	Încărcare 10N			ușoară și	
						deformare	
						plastică	
						limitată	
HDPE-	Al2O3	SBF	Bilă pe placă	0.11	$5.9 \pm 0.9 x$	Uzură	20
HAp-			(frecare)		10-7	abrazivă	
Al ₂ O ₃			Încărcare 10N			ușoară și	
						deformare	
						plastică	
						limitată	

HDPE-	ZrO ₂	SBF	Bilă pe placă	0.05	$1.1 \pm 0.7 \text{ x}$	Uzură	18
HAp-			(frecare)		10-6	abrazivă	
Al ₂ O ₃			Încărcare 10N			ușoară și	
						deformare	
						plastică	
						limitată	
Hap-	ZrO ₂	SBF	Bilă pe placă	0.4	5 x 0.7 x 10 ⁻	Aratura	21
(30%)			(frecare)		6	usoara	
mulit			Încărcare 10N				

Sunt indicate și condițiile de testare. UHMWPE, polietilenă cu greutate moleculară ultra-înaltă; NFSS, oțel inoxidabil fără nichel; CNT, nanotub de carbon; PSZ, ZrO₂ parțial stabilizat.

În plus, citocompatibilitatea HAp întărită cu Al_2O_3 și CNT a fost confirmată în timp ce prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite ^[22]. Duritatea la rupere a fost mărită de 1,5 ori (la 1,8 MPa m^{1/2}, comparativ cu 0,7 MPa m^{1/2} pentru HAp pur) cu adăugarea de 20% în greutate Al_2O_3 , în timp ce tenacitatea la rupere a crescut cu un factor de 3 (la 2,9, comparativ cu cu 0,7 MPa m^{1/2}) cu adăugarea a 18,4% în greutate Al_2O_3 și 1,6% în greutate CNT-uri în matricea Hap ^[22]. Acest studiu a întărit reținerea citocompatibilității în timp ce a îmbunătățit proprietățile mecanice ale biocompozitelor HAp.



Figura 21.7. (a) Rata de uzură și (b) pierderea cumulativă de uzură a Ti–6Al–4V (bază) și a probelor acoperite. Acoperirea cu hidroxiapatită (HA) și HAp întărită cu nanotuburi de carbon (HA-CNT) arată o rezistență superioară la uzură. Reproducere cu permisiunea de la Referința ^[29].

În mod corespunzător, proprietățile tribologice ale HAp (HA), HAp–Al₂O₃ (HA–A) și HAp–Al₂O₃–CNT (HA–A16C) au fost evaluate utilizând nanoscratching ^[25]. O curbă tipică sarcină-adâncime (curba P–h), prezentată în Figura 21.9, a fost obținută prin nanoindentație și

au fost evaluate proprietățile mecanice (modulul de elasticitate și duritatea) ale probelor ^[25]. Proprietățile mecanice superioare ale acoperirilor HA–A16C au fost atribuite armăturilor Al₂O₃ și CNT, oferind în același timp un indice de plasticitate ridicat.



Figura 21.8. (a) Densificarea CNT-urilor la interacțiunea cu știftul abraziv; (b) schema de lubrifiere furnizată de CNT. Retipărit cu permisiunea de la Referința ^[24].



Figura 21.9. Curba încărcare-adâncime a acoperirilor monolitice HAp (HA), HAp–Al2O3 (HA–A) și HAp– Al₂O₃–CNT (HA–Al6C). Retipărit cu permisiunea de la Referința ^[25]. A se vedea insertul de culoare.

Tabelul 21.4 arată că proprietățile mecanice au fost îmbunătățite cu armarea Al₂O₃ în matricea HAp (duritatea a crescut de la 2,52 la 3,52 GPa, în timp ce modulul elastic a crescut de la 68,1 la 94,1 GPa). Întărirea suplimentară CNT (în HAp–Al₂O₃–CNT (HA–A16C) a suplimentat creșterea durității (de la 3,52 la 4,17 GPa) și a modulului elastic (de la 94,1 la 102,4 GPa) în comparație cu cea a acoperirii HAp–A^[25].

Tabelul 21.4. Proprietăți mecanice (duritate, tenacitate și modul elastic) ale acoperirilor monolitice pulverizate cu plasmă HAp (HA), HAp–Al₂O₃ (HA–A) și HAp–Al₂O₃–CNT (HA–16C) (reprodus cu permisiunea de la referința ^[25]))

Acoperiri	Duritate (GPa)	Rezistența la fractură (MPa m ^{1/2})	Modul elastic (GPa)	Adâncimea urmei (nm)	Indicele de plasticitate
HAp monolitic (HA)	2.52 ± 0.40	0.71 ± 0.19	68.1 ± 6.3	86.7 ± 6.8	0.49
HAp-Al2O3(HA-A)	3.52 ± 0.33	1.83 ± 0.11	94.1 ± 2.1	70.8 ± 2.4	0,51
HAp-Al2O3- CNT(HA-A16C)	4.17 ± 0.40	2.92 ± 0.23	102.4 ± 7.4	65.2 ± 1.9	0.54

21.4.3. Nano-zgârierea hidroxiapatitei armate cu nanotuburi de carbon

Acoperirile monolitice HAp (HA), HAp–Al₂O₃ (HA–A) și HAp–Al₂O₃–CNT (HA– A16C) au fost zgâriate folosind un vârf de diamant Berkovich de 100 nm la o sarcină în rampă de 1000μN (la 33,3μN/s).). Profilele topografice tipice ale suprafețelor nanoszgâriate sunt prezentate în Figura 21.10. Neomogenitatea volumului de uzură a rugozității suprafeței (Wv) al acoperirilor pulverizate cu plasmă este evaluată folosind următoarea ecuație ^[24]:

$$W_{\nu} = \frac{1}{2}\cos(70.3)d_n^2 \cdot l$$
 21.1

unde 70,3° este jumătatea unghiului inclus al vârfului Berkovich, dn este adâncimea pistei de uzură a rasterului vârfului Berkovich la sarcina în rampă și l este lungimea pistei de uzură. Volumul de uzură al acoperirilor monolitice HAp (HA), HAp–Al₂O₃ (HA–A) și HAp–Al₂O₃–CNT (HA–A16C) evaluat prin nanoscratching este prezentat în Tabelul 21.5. Rezistența la uzură îmbunătățită de peste 13 ori a fost observată cu armarea cu ceramică Al₂O₃ mai dură și mai dură în matricea HAp. Suplimentarea acestui lucru cu efectele de lubrifiere și de întărire ale CNT-urilor a îmbunătățit dramatic îmbunătățirea rezistenței la uzură de peste 65 de ori în acoperirea HAp-Al₂O₃-CNT (HA-A16C).

21.5. TRATAMENTUL DE SUPRAFĂȚĂ LASER AL BIOCOMPOZITURILOR DE FOSFAT DE CALCIU

Compozitele de fosfat de calciu adaptate au fost depuse folosind un laser Nd-YAG pe un substrat de titan (Ti-6Al-4V). În consecință, diferențele rezultate în morfologia suprafeței, rugozitatea suprafeței și proprietățile mecanic-tribologice indică faptul că tratamentul suprafeței cu laser poate fi proiectat pentru a manipula acoperirile cu fosfat de calciu. Parametrii laser utilizați sunt prezentați în Tabelul 21.6. Variația vitezei laserului a fost concepută pentru a modifica timpul de rezidență al punctului laser, modificând astfel densitatea de energie disponibilă pentru depunerea acoperirii.



Figura 21.10. Topografia suprafeței nanoscratched a acoperirilor pulverizate cu plasmă (a) monolitice HAp (HA), (b) HAp–Al₂O₃ (HA–A) și (c) HAp–Al₂O₃–CNT (HA–A16C). Retipărit cu permisiunea de la Ref. ^[25]. Vezi insertul de culoare.

Tabelul 21.5. Efectul rugozității suprafeței asupra coeficientului de frecare și îmbunătățirea rezistenței la uzură a acoperirilor monolitice HAp (HA), HAp–Al₂O₃ (HA–A) și HAp–Al₂O₃–CNT (HA–16C) (retipărit cu permisiunea de la referința ^[25])

Acoperiri	Rugozitatea suprafeței, Ra (nm)	Coeficient de frecare	Adâncimea maximă a zgârieturii (nm)	Volumul de uzură (10 ⁻²¹ m ³)	Îmbunătățirea rezistenței la uzură
Нар	5	0.12 ± 0.01	644.2	177.7 ± 1.1	1
НАр-А	26	0.18 ± 0.11	101.9	13.1 ± 0.2	13.5 ori
HAp-A16C	35	0.13 ± 0.02	67.3	2.6 ± 0.02	68.3 ori

Tabelul 21.6. Parametrii laser pentru depunerea de acoperiri Ca-P pe substrat Ti–6Al–4V

Lățimea impulsului	0.5 ms
Energia pulsului	4J
Frecvența de repetiție a pulsului	20 Hz
Putere medie	80W
Viteza de scanare laser	36, 48, 66, 78, 102 cm/min
Poziția de focalizare	0.8 mm deasupra suprafeței probei
Diametrul spotului pe suprafață	900 µm
Densitatea energiei de intrare	1887, 1415, 1029, 871, 666 j/cm ²
Înălțimea pulsului	94% din curentul lămpii maxim
Forma pulsului	Rectangulară

[30]

Tribologia diferitelor depuneri tratate cu laser a fost testată într-un mediu SBF utilizând o configurație pin-on-disk. Ca cap de ac a fost folosit un știft de alumină cu diametrul de 3 mm (Fig. 21.11), deoarece învelișul de fosfat de calciu este un material potențial pentru utilizare la înlocuirea capului femural și ar intra în contact cu o componentă acetabulară ceramică, care este adesea făcută din ceramică de alumină. Testele de uzură au fost făcute cu o sarcină normală de 8,8 N, la o viteză de rotație de 100 rpm (sau o viteză liniară de 32 m/min), cu scăderea în greutate fiind măsurată la fiecare 10 minute.

Acoperirile rezultate au afișat o interfață aderentă cu substratul, cu grosimea acoperirii de $\sim 600 \mu m$, așa cum se observă sub imaginea în secțiune transversală prezentată în Figura 21.12a. Cu toate acestea, suprafața superioară a arătat o topografie rugoasă cu distribuție largă a porilor (Fig. 21.12b). S-a observat că creșterea vitezei de scanare laser a dus la o scădere a

rugozității medii generale (R_a , de la ~29 µm la viteza de scanare laser de 36 cm/min la ~20 µm la viteza de scanare laser de 102 cm/min), așa cum prezentat în Figura 21.13. Concomitent, rugozitatea maximă (R_{max}) a acoperirilor a scăzut de la ~38 µm la o viteză de scanare laser de 36 cm/min la ~33 µm la o viteză de scanare laser de 102 cm/min (Fig. 21.13).



Figura 21.11. Schema unui tester de uzură pin-pe-disc. Adaptat după referința ^[29].

Caracterizarea de fază a straturilor de fosfat de calciu prelucrate cu laser este evidențiată în spectrele de difracție de raze X (XRD) prezentate în Figura 21.14. Se observă că α -TCP, TiO₂, Ti și Al sunt fazele majore prezente. Vârfurile caracteristice ale Ti și Al apar datorită penetrării laserului și topirii substratului împreună cu pulberea de suprafață de fosfat de calciu și solidificarea ulterioară. Prezența TiO₂ este atribuită oxidării substratului de Ti. TiO₂ este o fază stabilă din punct de vedere chimic, cu rezistență sporită la coroziune și uzură. Rezulta formarea α -TCP datorită deshidratării HAp în timpul procesării cu laser. În plus, degradarea HAp și interacțiunea cu TiO₂ la viteze mari ale laserului (102 cm/min) au dus, de asemenea, la formarea fazei CaTiO₃. Cu o viteză redusă a laserului, expunerea termică globală este îmbunătățită, datorită căreia dehidroxilarea formează o barieră în calea nucleării fazelor cristaline și determină o reducere a fazelor cristaline la densitate mare de energie.

Nanoindentarea straturilor de fosfat de calciu prelucrate cu laser a demonstrat modulul elastic îmbunătățit (~145 \pm 20 GPa) și duritatea (~4,4 \pm 0,59 GPa) în comparație cu cele ale materialului substratului (modul elastic de 120 GPa și duritate 2,20 GPa). Curbele lor tipice P-h (sarcină-adâncime) sunt prezentate în Figura 21.15.

Deoarece bioceramica este de așteptat să reziste la uzură în plus față de rezistența mediului sever al fluidelor corporale, testele de uzură pe disc au fost efectuate pe probele scufundate în soluție SBF. Evaluarea testelor de uzură cu soluție SBF permite analizarea

rezistenței acoperirii la osteoliză și limitarea afânării implantului prin selectarea unei acoperiri optimizate. Răspunsul la uzura pin-pe-disc al diferite acoperiri de fosfat de calciu prelucrate cu laser sunt prezentate în Figura 21.16. Se poate observa că substratul Ti–6Al–4V a prezentat cea mai mare pierdere de greutate cumulată (0,0035 g, sau rezistență minimă la uzură). În mod corespunzător, acoperirile cu fosfat de calciu prelucrate cu laser au prezentat o rezistență la uzură îmbunătățită de 3-10 ori (pierdere în greutate între 0,00034 și 0,00098 g) în comparație cu cele ale substratului neacoperit.



Figura 21.12. (a) Imagine în secțiune transversală și (b) suprafața superioară a acoperirii cu fosfat de calciu procesat cu laser la viteza laserului de 36 cm/min. ^[30].



Figura 21.13. Rugozitatea medie (Ra) și rugozitatea maximă (Rmax) ale straturilor de fosfat de calciu sintetizate cu laser [30]



Figura 21.14. Spectrele de difracție de raze X ale acoperirilor de fosfat de calciu sintetizate cu laser la diferite viteze de scanare ^[30].



Figura 21.15. (a) Curbele de încărcare-indentație (P–h) și (b) variația modulului elastic și a durității acoperirilor de fosfat de calciu prelucrate cu laser și a substratului de Ti^[30].



Figura 21.16. Răspunsul la uzura pin-pe-disc al diferitelor acoperiri de fosfat de calciu prelucrate cu laser ^[30].



Figura 21.17. Suprafața pistei de uzură pin-pe-disc a (a) substratului Ti–6Al–4V și (b) acoperirii CaP procesate la o viteză de scanare laser de 102 cm/min^[30].

Urmele de uzură pin-pe-disc de pe aliajul de Ti (Fig. 21.17a) arată că a avut loc o pierdere excesivă de material în comparație cu acoperirea cu fosfat de calciu prelucrată cu laser (Fig. 21.17b). O combinație deteriorată de uzură abrazivă și adezivă pe substratul Ti–6Al–4V este motivul pentru rezistența slabă la uzură. De asemenea, influența dominantă a arăturii prin transferul particulelor legate adeziv pe suprafața știftului a dus la o îndepărtare îmbunătățită a materialului. Cu toate acestea, suprafața de uzură a acoperirilor cu fosfat de calciu prezintă o suprafață de abraziune tipică - faza ceramică dură rezistă la uzură la împerecherea cu o altă suprafață ceramică (știft de abraziune).



Figura 21.18. Micrografie SEM a stratului asemănător apatitei după imersarea în SBF a acoperirii procesate cu laser (la viteza de scanare laser de 102 cm/min) la (a) 24 de ore, (b) 48 de ore, (c) 72 de ore și (d) 96 de ore ^[30].

Formarea unui strat asemănător apatitei a fost inerentă tuturor suprafețelor prelucrate cu laser (Fig. 21.18). O evoluție succesivă a precipitării apatitei în diferite momente (24–96 ore) arată natura citocompatibilă a suprafeței fosfatului de calciu prelucrat cu laser. Fisurarea stratului de suprafață este atribuită uscării, care elimină umezeala de pe suprafață. Mai mult, spectrele XRD ale suprafeței biomineralizate confirmă precipitarea apatitei pe suprafața acoperirilor cu fosfat de calciu (Fig. 21.19). Comparația dintre intensitatea integrată normalizată a HAp cu cea a Ti (Fig. 21.19) a confirmat, de asemenea, precipitarea sporită a apatitei cu durata crescută de imersare a probei în SBF.



Figura 21.19. Difracția cu raze X a stratului de fosfat de calciu prelucrat cu laser (viteză de scanare de 102 cm/min) la diferite intervale de timp de imersare sub SBF ^[30].



Figura 21.20. Biomineralizarea stratului de fosfat de calciu procesat cu laser (viteza de scanare de 102 cm/min) în comparație cu cea a substratului Ti–6Al–4V ^[30].

Pentru a cuantifica biocompatibilitatea probelor de fosfat de calciu prelucrate cu laser, bioactivitatea a fost evaluată prin biomineralizare, care a fost cuantificată prin precipitarea apatitei după imersarea probelor în SBF pentru intervalele de timp prevăzute. Soluția a fost menținută la pH 7,4 și temperatura 37 °C, iar SBF a fost reîmprospătat la fiecare 24 de ore. În mod corespunzător, rata de biomineralizare (BR) a fost cuantificată astfel:

$$BR = \frac{W_f - W_i}{W_i}$$

unde W_f este greutatea finală după imersarea în SBF și W_i este greutatea inițială înainte de imersarea în SBF. Ratele de biomineralizare ale Ti–6Al–4V și ale acoperirii cu fosfat de calciu prelucrate cu laser (la viteza de scanare 102â•>cm/min) sunt prezentate în Figura 21.20 pentru o durată de 24, 48, 72 și 96 de ore. Este clar indicat de creșterea ratei de biomineralizare că precipitarea apatitei domină (creștere de aproximativ opt ori) în acoperirile de fosfat de calciu prelucrate cu laser în comparație cu substratul Ti–6Al–4V.

În concluzie, proprietățile tribologice dictează durata de viață și răspunsul la mediul pe care un implant corporal îl prezintă in vivo. Astfel, evaluarea pierderilor de uzura (greutate sau volum) cu incarcare devine esentiala. În plus, COF decide și reacția normală a interfețelor adiacente. Astfel, proiectarea suprafețelor de împerechere este extrem de critică în proiectarea implanturilor osoase. Deoarece funcționalitatea biocompozitelor depinde în mare măsură de performanța lor structurală împreună cu citocompatibilitatea suprafețelor, îmbinarea celor două cerințe necesită optimizare. Prin urmare, echilibrul de potrivire a rezistenței mecanice a unui implant cu cea a piesei originale și obținerea funcției necesare de la implant necesită inginerie. În plus, eliberarea de particule de reziduuri de uzură (care apar din cauza pierderii materialului de implant in vivo) în fluxul sanguin poate cauza probleme grave, care trebuie luate în considerare pentru utilizarea în siguranță a acestuia. Prin urmare, evaluarea proprietăților tribologice este urmată de o analiză in vitro a citocompatibilității implantului pentru a prevedea potențialul său suplimentar pentru studii clinice înainte de a putea fi utilizat in vivo.

BIBLIOGRAFIE

[1] K.-H. Zum Gahr, Microstructure and Wear of Materials, Elsevier, Oxford, 1987.

[2] S. Gautier, E. Champion and D. B. Assollant, *Processing, microstructure and toughness of Al2O3 platelet-reinforced hydroxyapatite*, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997), 1361–1369.

[3] J. Li, B. Fartash and L. Hermansson, *Hydroxyapatite–alumina composites and bone*bonding, Biomaterials 16 (1995), 417–422.

[4] R. R. Rao and T. S. Kannan, *Synthesis and sintering of hydroxyapatite–zirconia composites*, Mater. Sci. Eng. C 20 (2002), 187–193.

[5] V. V. Silva, F. S. Lameiras and R. Z. Domínguez, *Microstructural and mechanical study of zirconiahydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications*, Compost. Sci. Technol. 61 (2001), 301–310.

[6] G. Gollera, H. Demirkıran, F. N. Oktar and E. Demirkesen, *Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites*, Ceram. Int. 29 (2003), 721–724.

[7] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura. *Hydroxyapatite/hydroxyapatitewhisker composites without sintering additives: Mechanical properties and microstructural evolution*, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997), 2805–2813.

[8] S. Nath, *Development of novel calcium phosphate-mullite composites for orthopedic applications*, Ph.D. thesis, IIT Kanpur, India, 2008.

[9] S. Nath, B. Basu, M. Mohanty and P. V. Mohanan, *In vivo response of novel hydroxyapatite–mullite composites: Results up to 12 weeks of implantation*, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomat. 90B (2009), 547–557.

[10] P. Schaaff, *The role of fretting damage in total hip arthroplasty with modular design hip joints*— *Evaluation of retrieval studies and experimental simulation methods*, J. Appl. Biomater. Biomech. 2 (2004), 121–135.

[11] Y. Fu, A. W. Batchelor and K. A. Khor, *Fretting wear behavior of thermal sprayed hydroxyapatite coating lubricated with bovine albumin*, Wear 230 (1999), 98–102.

[12] A. Choubey, B. Basu and R. Balasubramaniam, *Tribological behavior of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts*, Mater. Sci. Eng. A 379 (2004), 234–239.

[13] D. Sheeja, B. K. Tay, S. P. Lau and L. N. Nung, *Tribological characterization of diamondlike carbon coatings on Co–Cr–Mo alloy for orthopedic applications*, Surf. Coat. Technol. 146–147 (2001), 410–416. [14] D. Sheeja, B. K. Tay and L. N. Nung, *Tribological characterization of surface modified UHMWPE against DLC-coated Co–Cr–Mo*, Surf. Coat. Techol. 190 (2005), 231–237.

[15] R. Hauert and U. Müller, *An overview on tailored tribological and biological behavior of diamondlike carbon*, Diamond Relat. Mater. 12 (2003), 171–177.

[16] S. Nath, S. Bodhak and B. Basu, *Tribological investigation of novel HDPE-HAp-Al2O3 hybrid biocomposites against steel under dry and simulated body fluid condition*, J. Biomed. Mater. Res. A 83 (2007), 191–208.

[17] S. Nath, N. Sinha and B. Basu, *Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered Ca-stabilized zirconia for biomedical applications*, Ceram Int. 34 (2008), 1509–1520.

[18] S. Bodhak, S. Nath and B. Basu, *Understanding the fretting wear properties of HAp, Al2O3 containing HDPE biocomposites against ZrO2*, J. Biomed. Mater. Res. A 85A (2008), 83–98.

[19] S. Nath, S. Bajaj and B. Basu, *Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered Mg-doped zirconia*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 5 (2008), 49–62.

[20] S. Bodhak, S. Nath and B. Basu, *Friction and wear properties of novel HDPE-HAp-Al2O3 composites against alumina counterface*, J. Biomater. Appl. 23 (2009), 407–433.

[21] S. Nath, U. Raghunandan and B. Basu, *Fretting wear behavior of calcium phosphatemullite composites in dry and albumin containing simulated body fluid conditions*, J. Mater. Sci. Mater. Med. 21 (2010), 1151–1161.

[22] J. E. Tercero, S. Namin, D. Lahiri, K. Balani, N. Tsoukias and A. Agarwal, *Effect of carbon nanotube and aluminum oxide addition on plasma-sprayed hydroxyapatite coating's mechanical properties and biocompatibility*, Mater. Sci. Eng. C 29 (2009), 2195–2202.

[23] K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, E. Crumpler and A. Agarwal, *Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro*, Biomaterials 28 (2007), 618–624.

[24] K. Balani, S. P. Harimkar, A. Keshri, Y. Chen, N. B. Dahotre and A. Agarwal, *Multiscale wear of plasma sprayed carbon nanocomposites reinforced aluminum oxide nanocomposite coating*, Acta Mater. 56 (2008), 5984–5994.

[25] K. Balani, D. Lahiri, A. K. Keshri, S. R. Bakshi, J. E. Tercero and A. Agarwal, *The nanoscratch behavior of biocompatible hydroxyapatite reinforced with aluminum oxide and carbon nanotubes*, J. Miner. Met. Mater. 61 (2009), 63–66.

[26] S. K. R. Chowdhury, A. C. Kulkarni, A. Basak and S. K. Roy, *Wear characteristic and biocompatibility of some hydroxyapatite-collagen composite acetabular cups*, Wear 262 (2007), 1387–1398.

[27] M. Younesi and M. E. Bahrololoom, *Optimizations of wear resistance and toughness of HA/NFSS new bio-composites for using in total joint replacement*, Mater. Des. 31 (2009), 234–243.

[28] Q. Wang, S. Ge and D. Zhang, *Nano-mechanical properties and biotribological behaviors of nanosized HA/partially-stabilized zirconia composites*, Wear 259 (2005), 952–957.

[29] K. Balani, Y. Chen, S. P. Harimkar, N. B. Dahotre and A. Agarwal, *Tribological behaviour* of plasma-sprayed carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite coating in physiological solution, Acta Biomater. 3 (2007), 944–951.

[30] S. R. Paital, K. Balani, A. Agarwal and N. B. Dahotre, *Fabrication and evaluation of a pulse laser-induced Ca–P coating on a Ti alloy for bioapplication*, Biomed. Mater. 4 (2009), 015009.