

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNYCH CERAMIKI BORKOWEJ W TEMPERATURACH DO 800°C

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF CERAMIC BORIDES MATERIALS UP TO 800°C

Jolanta LASZKIEWICZ- ŁUKASIK¹, Lucyna JAWORSKA¹, Piotr PUTYRA¹,
Sławomir CYGAN¹, Jolanta CYBOROŃ¹

Streszczenie: Materiały ceramiczne o osnowie borków metali przejściowych charakteryzują się wysokim modułem Young'a i twardością, odpornością na działanie czynników chemicznych, odpornością na utlenianie, a także wysoką temperaturą topnienia. Szczególnie dwuborki metali grup IV, V i VI charakteryzują się trwałością ze względu na silne wiązania chemiczne. Dwuborek tantalum odznacza się dużą gęstością 12,65 g/cm³ oraz temperaturą topnienia powyżej 3000°C. Właściwości te determinują zastosowanie tego materiału w przemyśle zbrojeniowym, chemicznym oraz na narzędzia skrawające i części maszyn pracujące w wysokich temperaturach. Praca dotyczy badań właściwości tribologicznych dwuborku tantalum metodą ball-on-disc w temperaturach od pokojowej do 800°C. Materiał do badań stanowiły spieki dwuborku tantalum wytworzone metodą spiekania reakcyjnego SPS z mieszaniny proszków tantalum i boru. Procesy spiekania prowadzono w temperaturze 2100°C w czasie 30 minut. Otrzymane materiały charakteryzowały się gęstością 11,22 g/cm³, modułem Younga 500 GPa i twardością 19,5 GPa (HV1). Wyznaczono wartości współczynnika tarcia i wskaźnika zużycia w temperaturach pokojowej, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C. Po przeprowadzonych testach tribologicznych powierzchnie próbek zostały poddane obserwacjom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroanalizie rentgenowskiej EDS, a także pomiarom twardości. Współczynnik tarcia spieku dwuborku tantalum w temperaturach z zakresu od pokojowej do 600°C mieścił się w zakresie od 0,57 do 0,75. Podwyższenie temperatury do wartości 800°C spowodowało znaczący spadek badanego współczynnika do wartości 0,16. Ponadto stwierdzono obniżenie stopnia zużycia próbek dwuborku tantalum wraz ze wzrostem temperatury prób tribologicznych (od 284 przez 260, do 173 mm³/N·m). Zużycie tribologiczne próbek z dwuborku tantalum po próbach w temperaturze 600 i 800°C mieściło się w zakresie od 28,19 mm³/N·m do 52,20 mm³/N·m.

¹ Centrum Inżynierii Materiałowej i Techniki Spiekania, Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, ul. Wrocławska 37a, 30-011 Kraków

Słowa kluczowe: borki metali przejściowych, dwuborek tantalum, test tribologiczny, spiek ceramiczny

Abstract: Ceramic borides materials have a unique properties such as high hardness, Young Modulus, chemical and oxidation resistance and high melting point. Particularly diborides are characterized by stability, thanks to strong chemical bonds and relations about atomic radius between metal and boron. Tantalum diboride have also high density and melting point above 3000°C. This properties makes TaB₂ potentially useful in application including defense and chemical industries, cutting tools, machine parts working at high temperatures. These applications requires to check selected properties of materials at high temperatures. This paper presents results of tribological research of tantalum diboride, using ball-on-disc method. The starting material is a sinter of TaB₂ obtained by reactive sintering using SPS method. Sintering parameters were 2100°C and 30 minutes. Obtained material has an apparent density of 11.22 g/cm³, the Young's modulus of 500 GPa and Vickers hardness of 19.5 GPa. Friction coefficient and wear indicator were determined. The tests were carried out in the range from room temperature up to 800°C. Microscopic observations and Vickers hardness after tribological tests were carried out. Friction coefficient of tantalum diboride compact at temperatures ranging from room temperature to 600°C was in the range from 0.57–0.75. Temperature increase to a value of 800°C resulted in a significant decrease in the value of the tested coefficient to 0.16. Wear rate of tantalum diboride samples decreased gradually with temperature increase of tribological tests (from 284 through 260 to 173 mm³/N·m). However at a temperature of 600°C and 800°C there was a rapid decrease in the wear ratio to the value of 32 mm³/N·m and 52 mm³/N·m.

Keywords: transition-metal borides, tantalum diboride, tribological research, ceramic sinter

1. WPROWADZENIE

Postęp w dyscyplinach technicznych silnie zależy od rozwoju badań materiałowych, mających na celu otrzymywanie nowych, coraz lepszych materiałów oraz opracowanie metod ich otrzymywania [1].

Materiały ceramiczne o osnowie borków metali przejściowych, a zwłaszcza dwuborki, odznaczają się unikatowym połączeniem wysokiej temperatury topnienia, a także twardości przy zachowaniu odporności na działanie odczynników chemicznych, a wykazujących dodatkowo przewodność elektryczną i cieplną [2]. Temperatura topnienia dwuborków przekracza 3000°C i dlatego materiały te należą do grupy ceramiki wysokotopliwej UHTC (ang. Ultra High Temperature Ceramics). Charakterystyczne właściwości dwuborków metali przejściowych determinują ich potencjalne zastosowanie na części maszyn i urządzeń, komponenty ochrony termicznej, krawędzie natarcia w samolotach, a także narzędzia skrawające. W przypadku zastosowania tych materiałów na elementy maszyn istotne jest określenie ich właściwości w próbach tribologicznych. Zastosowane warunki badań współczynnika tarcia i stopnia zużycia są zbliżone do temperatur i obciążeń występujących na ostrzach narzędzi skrawających podczas ich pracy [3].

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań był dwuborek tantalum TaB_2 spiekany reakcyjnie metodą SPS (ang. Spark Plasma Sintering). Charakteryzuje się on dużą gęstością i twardością, a także modułem Young'a (Tabela 1). W kwestii modułu sprężystości wzdłużnej TaB_2 w literaturze występują znacząco różniące się wartości [4].

Najpowszechniej stosowany proces otrzymywania borków tantalum składa się z kilku etapów. Na wstępie prowadzone są procesy syntezy tantalum z borem lub redukcja tlenku tantalum Ta_2O_5 węglem i następnie synteza Ta i B. Po tym etapie następuje mielenie produktów reakcji, prasowanie i spiekanie właściwe. Zastosowanie zaawansowanych metod spiekania np. spiekania reakcyjnego SPS umożliwia wytwarzanie borków metalu wysokotopliwych w jednym procesie technologicznym oraz w znacznie krótszym czasie.

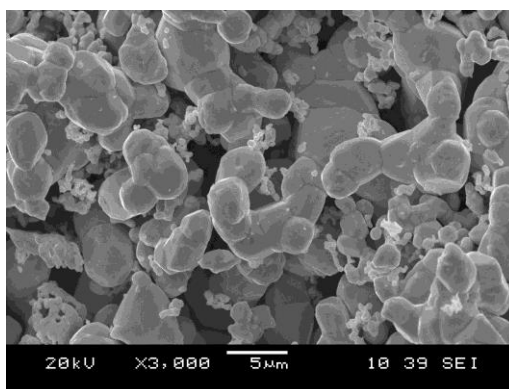
Tabela 1. Zestawienie wybranych właściwości fizycznych i mechanicznych borku tantalum [4]

Materiał	Gęstość [g/cm ³]	Temperatura topnienia [°C]	Moduł Young'a [GPa]	Twardość Vickersa [GPa]
TaB_2	12,60	3200	257, 550, 670	24,5

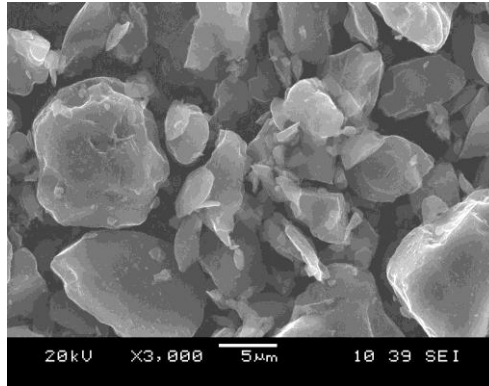
Materiał wyjściowy stanowiły spieki ceramiczne wytworzone z mieszanki komercyjnych proszków tantalum i boru. Skład masowy mieszanki dobrano tak, aby uzyskać stechiometryczny borek TaB_2 zgodnie z reakcją 1.



Mielenie proszków Ta i B odbywało się przy zastosowaniu wysokoenergetycznego młynka planetarnego Pulverisette w naczyniu z mielnikami z Si_3N_4 w obecności alkoholu izopropylowego. Po wysuszeniu mieszanek poddano granulacji. Obrazy elektronowe proszków tantalum i boru, wykonane z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



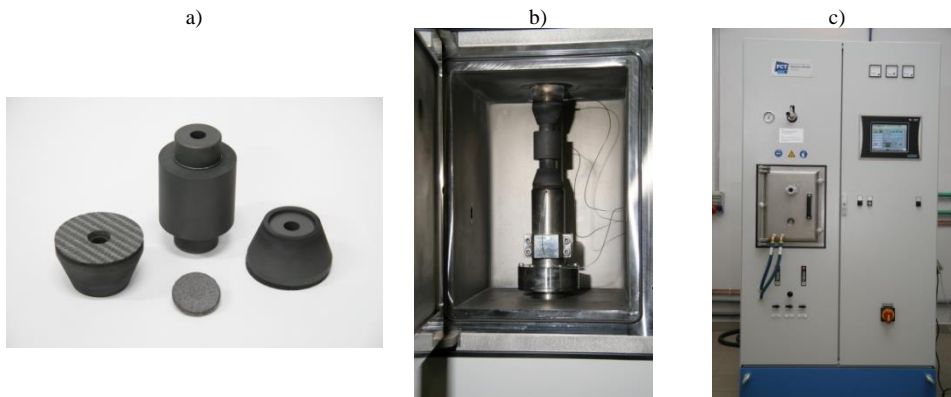
Rys. 1. Obraz elektronowy proszku tantalum, pow. 3000x SEI



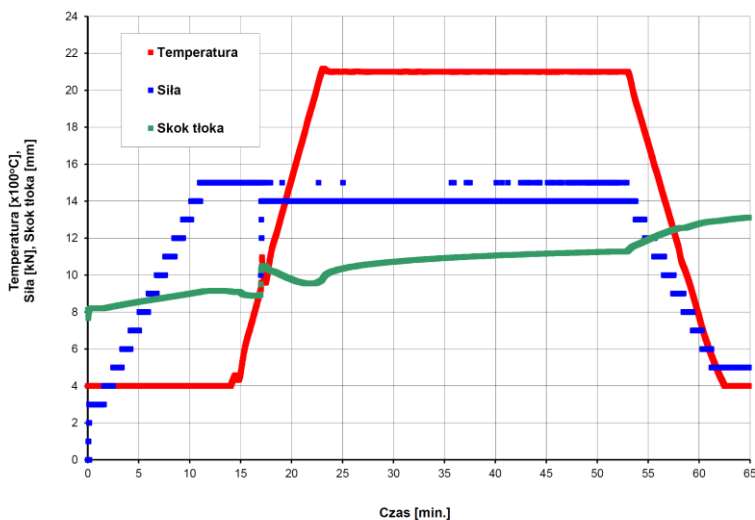
Rys. 2. Obraz elektronowy proszku boru, pow. 3000x SEI

Nagrzewanie w trakcie procesów SPS odbywa się w wyniku przepływu impulsów prądu elektrycznego przez elementy grafitowe (Rys. 3a) oraz przez mieszaninę reakcyjną. Pomędzy cząstkami mieszanki powstają wyładowania iskrowe, dzięki którym usuwane są zaabsorbowane gazy i tlenki, co ułatwia tworzenie się aktywnych kontaktów. Stwierdzono [5], że dzięki zastosowaniu metody SPS możliwe jest obniżenie temperatury i skrócenie czasu spiekania w stosunku do metod konwencjonalnych, a tym samym ograniczony zostaje rozrost ziarna i podwyższona odporność na pękanie.

Proces spiekania reakcyjnego dwuborku tantalu prowadzono w temperaturze 2100°C, czas spiekania wynosił 30 minut (Rys. 4). Ciśnienie prasowania wynosiło 48 MPa, a cały proces spiekania przeprowadzono w warunkach próżni.



Rys. 3. a- elementy grafitowe; b- komora; c- piec do spiekania SPS



Rys. 4. Krzywa spiekania reakcyjnego SPS dwuborku tantalalu

Określono wybrane właściwości otrzymanego materiału. Skład fazowy materiałów po spiekaniu reakcyjnym SPS wyznaczono metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD, z użyciem urządzenia Empyrean firmy Panalitical. Gęstość pozorną ρ_p , mierzono metodą nasycania w próżni, zgodnie z normą PN-EN 632-2. Twardość wyznaczono sposobem Vickersa przy obciążeniu 9,81 N (HV1) z zastosowaniem Uniwersalnego Twardościomierza FLC-50VX firmy Future Tech. Corp. Przeprowadzono również pomiar modułu Younga stosując ultradźwiękową metodę pomiaru prędkości przechodzenia fali poprzecznej i podłużnej, przy wykorzystaniu defektoskopu Panametrics Epoch III.

Współczynnik tarcia μ oraz wskaźnik zużycia $W_{s(\text{disc})}$ wyznaczono przy użyciu uniwersalnego testera do badań tribologicznych UMT-2MT firmy CETR (USA). Badania wykonano metodą ball-on-disc w warunkach tarcia suchego. Zastosowano kulki z tlenku glinu Al_2O_3 o średnicy 3,175 mm. Obciążenie w każdej próbie wynosiło 15 N, promień tarcia $r = 4,0$ mm, prędkość liniowa tarcia 0,1 m/s, droga tarcia 200 m. Badania prowadzono w temperaturach: 20, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C. Podczas testów mierzono siłę normalną F_n oraz siłę styczną F_t .

Współczynnik tarcia wyznaczono ze wzoru 2:

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad (2)$$

gdzie:

F_n – zmierzona siła styczna, N

F_t – zmierzona siła normalna, N

Po ukończonych badaniach tribologicznych, za pomocą profilometru igłowego TOPO 01 wykonano pomiary profilu przekroju poprzecznego wytarcia zgodnie z normą ISO 20808:2004E.

Wskaźnik zużycia obliczono ze wzoru 3:

$$W_{s(disc)} = \frac{V}{F_n \cdot L} \quad (3)$$

gdzie:

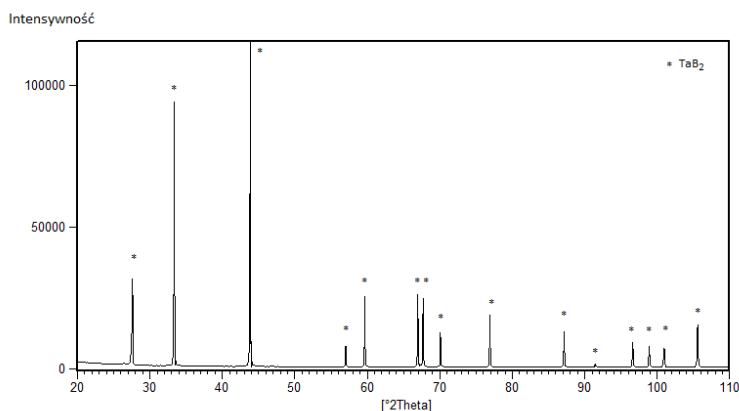
V_n – objętość materiału wytartego, mm^3

L – droga tarcia, m

Analizę mikrostruktury oraz składu chemicznego metodą EDS (ang. Energy Dispersive Spectrometry) materiałów po badaniach tribologicznych wykonano przy zastosowaniu skaningowej mikroskopii elektronowej (mikroskop JSM 6460LV firmy JEOL, ze spektrometrem rentgenowskim EDS firmy Oxford).

3. WYNIKI BADAŃ

Analizy składu fazowego materiałów po spiekaniu wykazały, że reakcja syntezy przebiegła całkowicie. Nie stwierdzono obecności faz składowych mieszanki (Ta i B) (Rys. 5). Otrzymano spiek dwuborku tantalum charakteryzujący się gęstością pozorną wynoszącą $11,22 \text{ g/cm}^3$, modułem Young'a 500 GPa oraz twardością Vickersa $19,5 + 0,2 \text{ GPa}$.



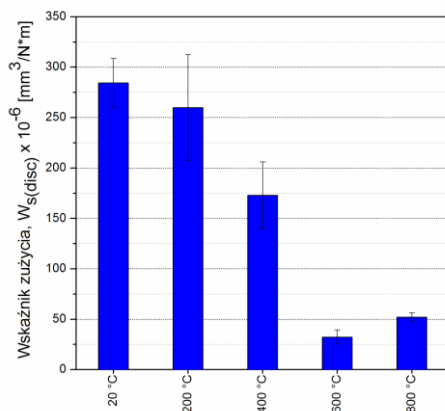
Rys. 5. Dyfraktogram próbki otrzymanej metodą spiekania reakcyjnego SPS proszków tantalum i boru

Współczynnik tarcia μ_{sr} spieku dwuborku tantalum w temperaturze pokojowej wyniósł $0,57$. Wraz ze wzrostem temperatury badań od temperatury 200°C do wartości 600°C utrzymywał się w zakresie $0,6 \div 0,75$. Podniesienie temperatury testów tribologicznych do wartości 800°C spowodowało znaczący spadek badanego współczynnika do wartości $0,16$. Wartości średniego współczynnika tarcia oraz wskaźnika zużycia dla danych temperatur badań przedstawiono w tabeli 2.

Stwierdzono obniżenie stopnia zużycia próbek dwuborku tantalum wraz ze wzrostem temperatury prób tribologicznych (od 284 poprzez 260 do $173 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). W temperaturze 600°C wskaźnik zużycia wyniósł już tylko $32 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, a w temperaturze 800°C wyniósł $52,20 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$.

Tabela 2. Wartości średniego współczynnika tarcia oraz wskaźnika zużycia w zależności od temperatury testów tribologicznych metodą ball-on-disc dwuborku tantalum

Temperatura badania [°C]	Średni współczynnik tarcia, μ_{sr}	Wskaźnik zużycia próbki, $W_s \cdot 10^{-6}$ [mm ³ /N·m]
RT	0,57	284,35
200	0,62	260,02
400	0,72	172,91
600	0,75	32,45
800	0,16	52,20



Rys. 6. Wskaźnik zużycia próbki TaB₂ w zależności od temperatury badań tribologicznych metodą ball-on-disc

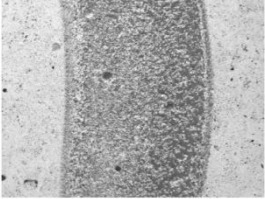
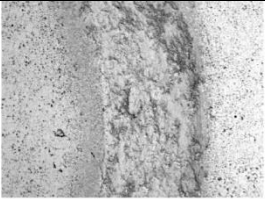
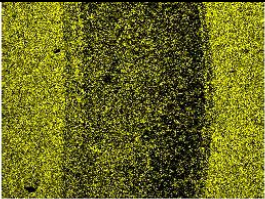
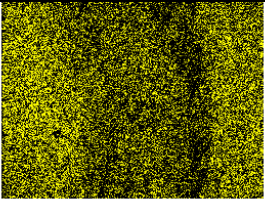
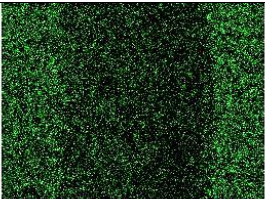
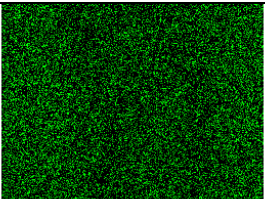
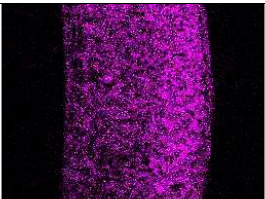
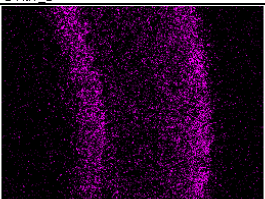
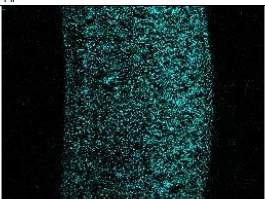
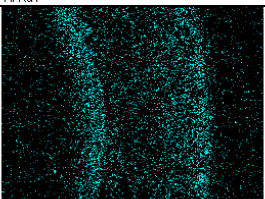
Określono także wpływ temperatury na twardość spieków dwuborku tantalum (Tabela 4). Materiał był wygrzewany w temperaturach 20, 200, 400, 600 i 800°C przez 45 minut. Twardość badanego materiału w temperaturze pokojowej wynosiła 19,5 GPa. Do temperatury wygrzewania wynoszącej 400°C twardość utrzymywała się na stałym poziomie około 19,5 GPa. Po wygrzewaniu w temperaturach 600°C i 800°C nastąpił gwałtowny spadek twardości do wartości odpowiednio 7,5 GPa i 3,5 GPa.

Powierzchnie próbek po przeprowadzeniu badań tribologicznych zostały poddane analizie mikroskopowej, w celu określenia charakteru zużycia oraz składu chemicznego miejsca wytarcia oraz powierzchni próbek.

Tabela 3. Wpływ temperatury na twardość dwuborku tantalum

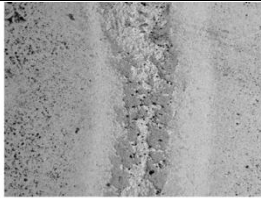
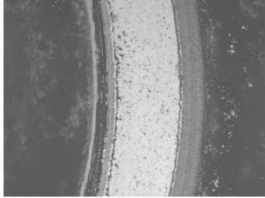
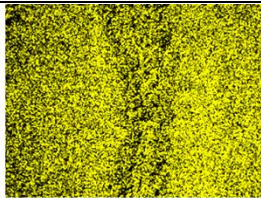
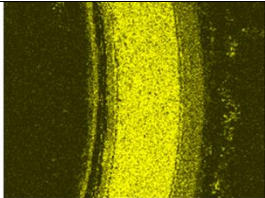
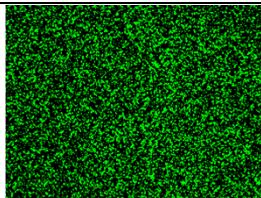
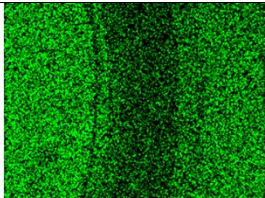
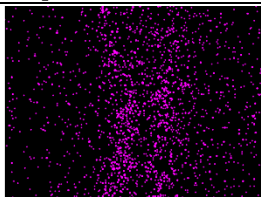
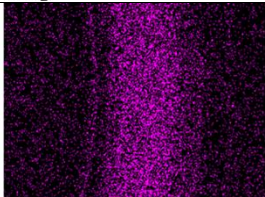
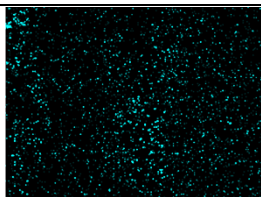
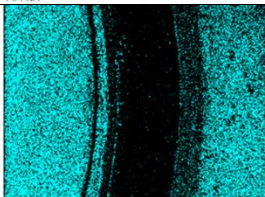
Temperatura wygrzewania [°C]	Twardość HV1 [GPa]
20	19,5
200	19,4
400	19,8
600	7,5
800	3,5

Tabela 4. Mikrostruktura próbki TaB₂ po badaniu tribologicznym (kulka z Al₂O₃) w temperaturze otoczenia oraz 400°C (pow. 60x BES); rozkład: tantalum, boru, glinu, tlenu

Temperatura testu	20°C	400°C
Obraz elektronowy	 Electron Image 1	 Electron Image 1
Rozkład tantalum	 Ta	 Ta Ma1
Rozkład boru	 B	 B Ka1_2
Rozkład glinu	 Al	 Al Ka1
Rozkład tlenu	 O	 O Ka1

Mikrostruktury próbek po badaniach tribologicznych zostały przedstawione w tabelach 4 i 5. Obrazy elektronowe zostały wykonane z wykorzystaniem detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BEC/BES). W tabelach nr 4 i 5 przedstawiono także rozkład powierzchniowy tantalum, boru, glinu i tlenu na próbkach po badaniach tribologicznych.

Tabela 5. Mikrostruktura próbki TaB₂ po badaniu tribologicznym (kulka z Al₂O₃) w temperaturze 600°C oraz 800°C (pow. 60x BES); rozkład: tantal, boru, glinu, tlenu

Temperatura testu	600°C	800°C
Obraz elektronowy	 Electron Image 1	 Electron Image 1
Rozkład tantal	 Ta Ma1	 Ta Ma1
Rozkład boru	 B Ka1_2	 B Ka1_2
Rozkład glinu	 Al Ka1	 Al Ka1
Rozkład tlenu	 O Ka1	 O Ka1

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Materiał otrzymany w wyniku spiekania reakcyjnego metodą SPS charakteryzował się gęstością pozorną wynoszącą 11,22 g/cm³, modułem Young'a około 500 GPa oraz twardością Vickersa 19,5±0,2 GPa.

W celu wyznaczenia wartości współczynnika tarcia i wskaźnika zużycia spieki poddano

badaniom tribologicznym, metodą ball-on-disc w temperaturach 20, 200, 400, 600, 800°C (kulka Al_2O_3). Współczynnik tarcia spieku dwuborku tantalu w temperaturach z zakresu od pokojowej do 600°C mieścił się w zakresie od 0,57 do 0,75. Podniesienie temperatury do wartości 800°C spowodowało znaczący spadek badanego współczynnika do wartości 0,16. Ponadto stwierdzono obniżenie stopnia zużycia próbek dwuborku tantalu wraz ze wzrostem temperatury prób tribologicznych (od 284 poprzez 260, do 173 $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). Zużycie tribologiczne próbek z dwuborku tantalu po próbach w temperaturze 600 i 800°C mieściło się w zakresie od 28,19 $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ do 52,20 $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Zmiana współczynnika tarcia oraz wskaźnika zużycia w zależności od temperatury testów tribologicznych wynika ze zmiany fazowej warstwy wierzchniej i formowaniu się tlenków tantalu i boru (np. Ta_2O_5 i B_2O_3). Stwierdzono także zmianę twardości warstwy wierzchniej materiałów po wygrzewaniu w wysokiej temperaturze. Próbki po wytrzymaniu w temperaturach 200, 300 i 400°C odznaczały się twardością na stałym poziomie 19,5 GPa. Po wygrzewaniu w temperaturze wynoszącej 600°C i 800°C stwierdzono spadek twardości materiałów do wartości odpowiednio: 7,5 GPa i 3,5 GPa. Z analizy składu chemicznego poszczególnych materiałów wynika, że utlenianie warstwy wierzchniej zachodzi powyżej temperatury 400°C. Podwyższoną zawartość glinu oraz tlenu po próbach tribologicznych w temperaturach 20°C i 400°C stwierdzono wyłącznie w miejscach wytarcia. Próbka badana w temperaturze 600°C wykazywała podwyższoną zawartość glinu wyłącznie w wytarciu. Rozkład powierzchniowy tlenu dla tej próbki świadczy o utlenianiu warstwy wierzchniej. Stwierdzono podwyższoną zawartość tego pierwiastka w całym badanym mikroobszarze, zarówno w wytarciu jak i na powierzchni. Podwyższona zawartość glinu w wytarciu, podobnie jak i w poprzednich przypadkach świadczy o tworzeniu się narostów z materiału przeciw-próbki (kulka Al_2O_3). Podwyższenie temperatury prób do wartości 800°C powoduje dalszy wzrost głębokości warstwy utlenionej (z przeważającym udziałem tlenków B_2O_3). Świadczy o tym rozkład powierzchniowy tantalum na próbce tribologicznej, który występuje wyłącznie w wytarciu oraz spadek twardości materiałów po wygrzewaniu w temperaturze 800°C.

LITERATURA

- [1] CIAŚ A., FRYDRYCH H., PIECZONKA T., *Zarys Metalurgii Proszków*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1992.
- [2] STOLARZ S., *Wysokotopliwe związki i fazy*, Katowice 1974, Wyd. Śląsk.
- [3] KLIMCZYK P., *Badania tribologiczne ceramiki narzędziowej metodą Ball-on-Disc*, W: *Mechanik*, R. 85, Nr 11, s. 953-956,
- [4] ZHANG X., HILMAS G.E., FAHRENHOLTZ G., *Synthesis densification, and mechanical properties of TaB_2* , W: *Mater Lett* 2008;62:4251-3.
- [5] FIGIEL P., ROZMUS M., SMUK B., *Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional methods for sintering ceramics*. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 48, nr 1, 2011, str. 29-34.