



Experimentální Analýza Napětí 2001

Experimental Stress Analysis 2001

39th International Conference

June 4 - 6, 2001 Tábor, Czech Republic

PHASE AND ELEMENT ANALYSIS OF STRUCTURE OF EUCOR IN RELATION TO ITS ABRASIVE WEAR

FÁZOVÁ A PRVKOVÁ ANALÝZA STRUKTURY EUCORU VE VZTAHU K ABRAZIVNÍMU OPOTŘEBENÍ

Milan ČEPERA*, Františka PEŠLOVÁ**, Josef FILÍPEK***, Přemysl JANÍČEK****

Abstract: The paper is a first study concerning phase and element analysis of Eucor natural ceramics in relation to its abrasive wear. Motivation of this analysis originated from the results of abrasive wear hardness measuring, published in [1], which showed a large dispersion of the abrasive wear hardness values obtained. The evaluated weight percentage of single elements and of appropriate oxides in the investigated samples is presented in the paper. These values are compared with the values declared by the Eucor producer in [1]. Further, results of phase analysis after the abrasive process are presented and changes in crystals orientation in relation to the sample surface plane before and after abrasion, as well. The first analyses concerning influence of Eucor structural characteristics on its abrasive wear are presented as well.

Key words: struktura Eucoru, fázová a prvková analýza struktury, abrazivní odolnost versus struktura

1. Úvod

Motivací pro fázovou a prvkovou analýzu struktury Eucoru byly výsledky měření abrazivní odolnosti uvedené v [1], které prokázaly velké rozdíly naměřených hodnot. Příspěvek je nutno chápat jako úvodní studii, v rámci níž se ověřovaly možnosti těchto analýz, takže počet analyzovaných prvků nebyl tak statisticky významný, aby bylo možno vyslovit věrohodné závěry o vlivu charakteristik struktury Eucoru na hodnotu abrazivní odolnosti. Analýzy byly realizovány na 4 vzorcích o rozměrech (10x10x8 mm). Vzorky byly vyřezány z horní a dolní strany destiček o rozměrech (70x40x10 mm) odebraných z různých míst (označeno čísla 5,6,8) v horní (označení A) a prostřední (označení B) vrstvě odlité eucorové desky o rozměrech (250x250x30mm). Fázová analýza byla provedena pro tyto dva stavy: před a po abrazivním procesu realizovaným metodou brusného plátna. Fázové složení struktury Eucoru se vyhodnocovalo z rtg. difrakčních záznamů, prvková analýza se prováděla energiově disperzní analýzou.

*RNDr. Milan Čepera, PhD., Vojenský technický ústav ochrany PO BOX 547 Brno, tel. +420 5 41183161, E-mail: ceperam@usa.net

**Prof. Ing. Františka Pešlová, CSc., Univerzita Pardubice, Dopravní fakulta J.Pernera, Slovanská 452, 56002 Česká Třebová; tel.: +420.465.533006, E-Mail: frantiskap@hotmail.com

***Doc. Ing. Josef Filípek, CSc., Ústav základů techniky a opravárenství, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Zemědělská 1, Brno; tel.: +420.5.45132123,

****Prof. Ing. Přemysl Janíček, DrSc., VUT FSI Brno, Ústav mechaniky těles, Technická 2, 61669 Brno; tel.:+420.5.41142807, fax: +420.5.41142876; E-Mail: janicek@umtn.fme.vutbr.cz

2. Výsledky analýz před abrazivním procesem

Rtg. difrakční záznamy byly změřeny difraktometrem Siemens D-500 filtrovaným zářením $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ v rozsahu od 20 do $80^\circ 2\Theta$ a krokem $0.025^\circ 2\Theta$. K určení fázového složení byla použita databáze rtg. difrakčních záznamů PDF 2.

V souladu s údaji uvedenými v [1] výrobce v Eucoru deklaruje přítomnost tří složek, a to ZrO_2 , SiO_2 (křemen) a Al_2O_3 (korund). Fázová analýza ovšem ve všech vzorcích prokázala přítomnost pouze dvou fází, a to ZrO_2 a Al_2O_3 , jak je zřejmé z ilustrativních obr.1 a obr.2, na nichž jsou uvedeny Rtg. difrakční záznamy. Z důvodu této nesrovnalosti byla proto provedena prvková analýza, pomocí energiově disperzní analýzy na analyzátoru LINK AN 10/85. Výsledky této analýzy, oproti fázové analýze, přítomnost křemíku potvrdily. V tabulce 1 jsou v prvních třech sloupcích uvedeny koncentrace (v hm.%) jednotlivých prvků v jednotlivých vzorcích a v posledních třech sloupcích jsou údaje přepočtené na obsahy oxidů. Je velmi pravděpodobné, že oxid křemičitý se nějakým způsobem podílí na tvorbě nerovnovážné fáze s ZrO_2 , patrně tuhého roztoku, což by vysvětlovalo nepřítomnost difrakčních linií. Bez fázového diagramu této soustavy nelze ovšem k této hypotéze nic bližšího sdělovat.

Vzorek	Al [hm.%]	Si [hm.%]	Zr [hm.%]	Al_2O_3 [hm.%]	SiO_2 [hm.%]	ZrO_2 [hm.%]
5B-1 broušený	37,7	16,4	45,9	42,3	20,8	36,9
5B-2 broušený	37,4	16,6	46,0	42,0	21,0	37,0
6A-1 broušený	38,4	14,2	47,5	43,4	18,1	38,5
6A-2 broušený	37,9	14,9	47,2	42,8	19,0	38,2
8-1 broušený	37,0	12,1	50,9	42,5	15,7	41,9
8-3 broušený	35,7	15,7	48,6	40,5	20,1	39,5
U- broušený	37,2	18,3	44,5	41,5	23,0	35,5

Tabulka 1. Koncentrace prvků v jednotlivých vzorcích po zkoušce opotřebením a koncentrace prvků přepočtené na obsah příslušných oxidů.

Porovnejme nyní průměrné hmotností procentuální podíly jednotlivých fází Eucoru získané z rtg. difrakčních záznamů (měření byla realizována po abrazivním procesu; v tab.1. označeno jako „broušený“) a procentuální podíly deklarované výrobcem. Průměrná naměřená hodnota Al_2O_3 je 42,1%, deklarovaná 50,54 %, takže u zkoumaných vzorků je cca o 17 % této fáze méně (vztaženo k deklarované hodnotě). U fáze SiO_2 je naměřená průměrná hodnota 19,7 %, deklarovaná 15 %, tedy v měřených vzorcích je cca o 31% této fáze více. Průměrná naměřená hodnota fáze ZrO_2 je 38,2 %, deklarovaná 31,5 %, což znamená, že ve vzorcích je cca o 20 % více ZrO_2 .

Rtg. difrakční záznamy ukázaly, že ZrO_2 se ve vzorcích vyskytuje ve dvou modifikacích, a to jako *monoklinický* (baddeleyit) a *tetragonální*. Na základě informací uvedených v literatuře [3], lze pro výpočet relativního objemového podílu monoklinické a tetragonální fáze ZrO_2 použít následujících vztahů pro objemové podíly:

$$\frac{V_m}{V_t} = 0.82 * \frac{I_m(-111) + I_m(111)}{I_t(111)} \quad V_m + V_t = 1,$$

kde V_m, V_t jsou objemové podíly monoklinické a tetragonální fáze a $I_m(hkl)$ a $I_t(hkl)$ jsou změřené integrální intenzity příslušných difrakčních linií.

Uváděné vztahy jsou semiempirické, takže jejich přesnost je třeba brát pouze orientačně. Výpočet objemových podílů monoklinické (V_m) a tetragonální fáze (V_t) ZrO_2 je uveden v tabulce 2, a to pro každý měřený vzorek.

3. Výsledky analýz po abrazivním opotřebení

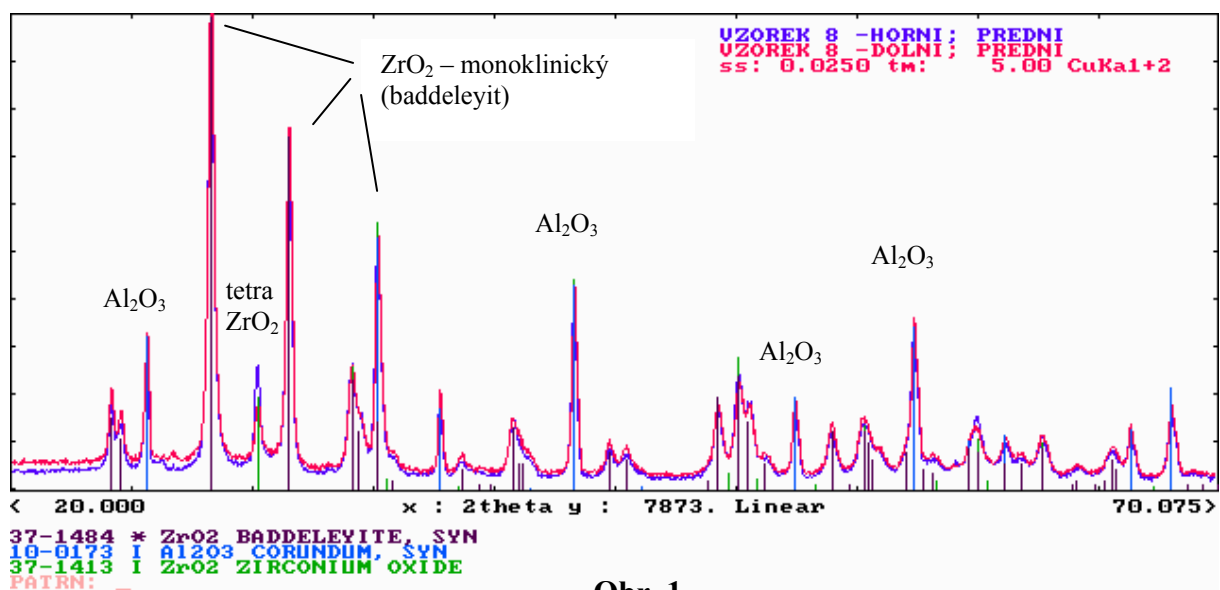
Fázovou analýzou bylo prokázáno, že i po zkoušce opotřebením vykazují vzorky taktéž pouze přítomnost pouze Al_2O_3 a ZrO_2 , a to jak v tetragonální tak i v monoklinické modifikaci. Dokumentují to výsledky v tab.3, v níž jsou vedle zmíněných objemových podílů V_m a V_t , uvedeny hmotnosti úbytky vzorků po abrazi (v mg) na brusném kotouči, dále hodnoty poměrných odolností (jsou vztaženy k etalonu z oceli 12040.20) a hmotnostní % fáze SiO_2 . Uvedené parametry jsou znázorněny i na obrázku 2. Na základě provedených analýz parametrů z tab.3 lze konstatovat, že se zvětšujícím se obsahem SiO_2 klesá poměrná odolnost proti abrazivnímu opotřebení, viz obr. 4.

Vzorek	Integrální intenzity			V_m [obj.%]	V_t [obj.%]
	(-111)m	(111)m	(111)t		
5B – horní	808	710	10	99	1
5B – dolní	889	766	42	97	3
5B – 1 broušený	4153	2868	618	90	10
5B – 2 broušený	3793	2984	312	95	5
6A – horní	671	413	772	54	46
6A – dolní	724	456	775	56	44
6A – 1 broušený	3757	2721	614	90	10
6A – 2 broušený	3971	2912	714	89	11
8 – horní	1482	872	250	89	11
8 – dolní	1462	937	149	93	7
8 – 1 broušený	3943	2692	194	97	3
8 – 3 broušený	3837	2176	697	88	12
u nebroušený	3512	3549	344	94	6
u broušený	3064	3034	74	99	1

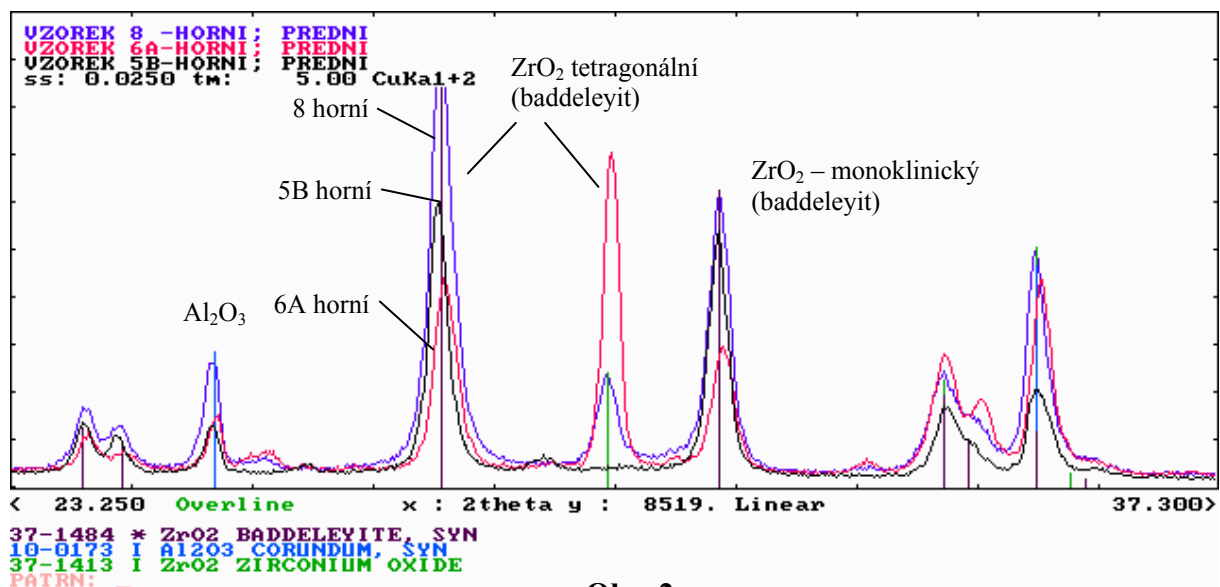
Tabulka 2: Orientační poměry tetragonální a monoklinické fáze v jednotlivých vzorcích.

Vzorek	úbytek [mg]	poměrná odolnost	V_m [obj.%]	V_t [obj.%]	Obsah SiO_2
8 – 1 broušený	9,50	24,68	89	11	15,7
8 – 3 broušený	9,20	25,49	93	7	20,1
U – broušený	55,75	4,21	94	6	23,0
6A – 1 broušený	11,17	21,00	54	46	18,1
6A – 2 broušený	13,80	16,99	56	44	19,0
5B – 1 broušený	27,11	8,65	99	1	20,8
5B – 2 broušený	25,00	9,38	97	3	21,0

Tabulka 3 : Vyjádření úbytků vzorků, poměrné odolnosti po zkoušce na abrazivní opotřebení, objemové podíly monoklinické (V_m) a tetragonální (V_t) fáze ZrO_2 a obsahu SiO_2 (hm.%.)



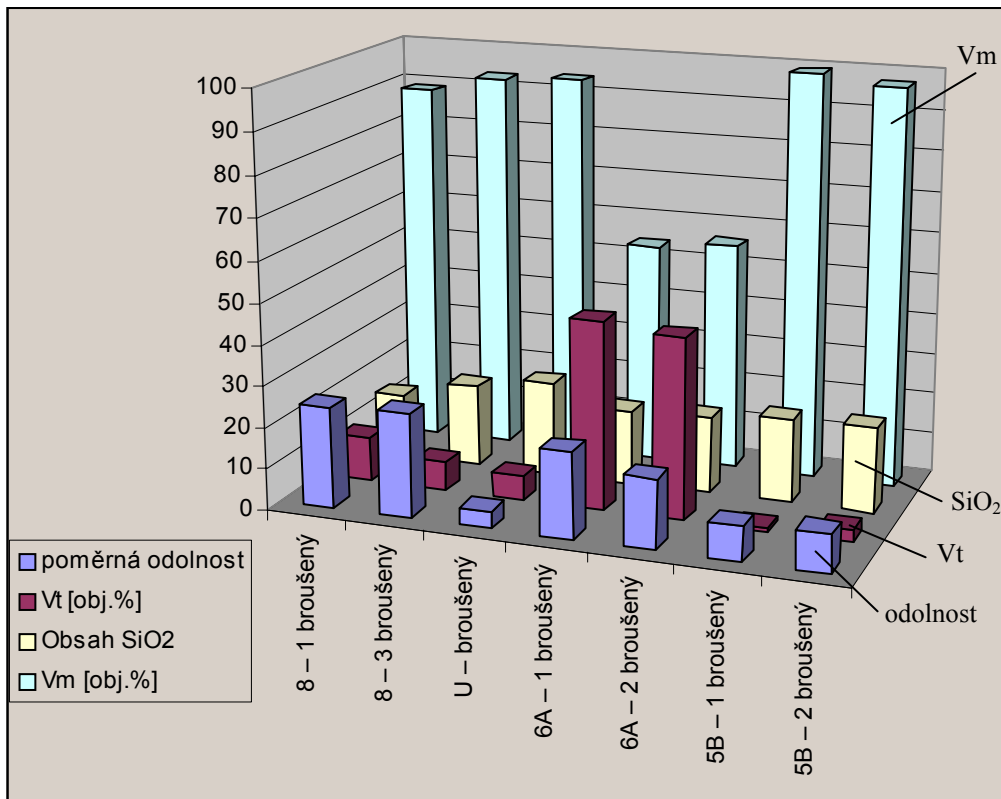
Obr. 1



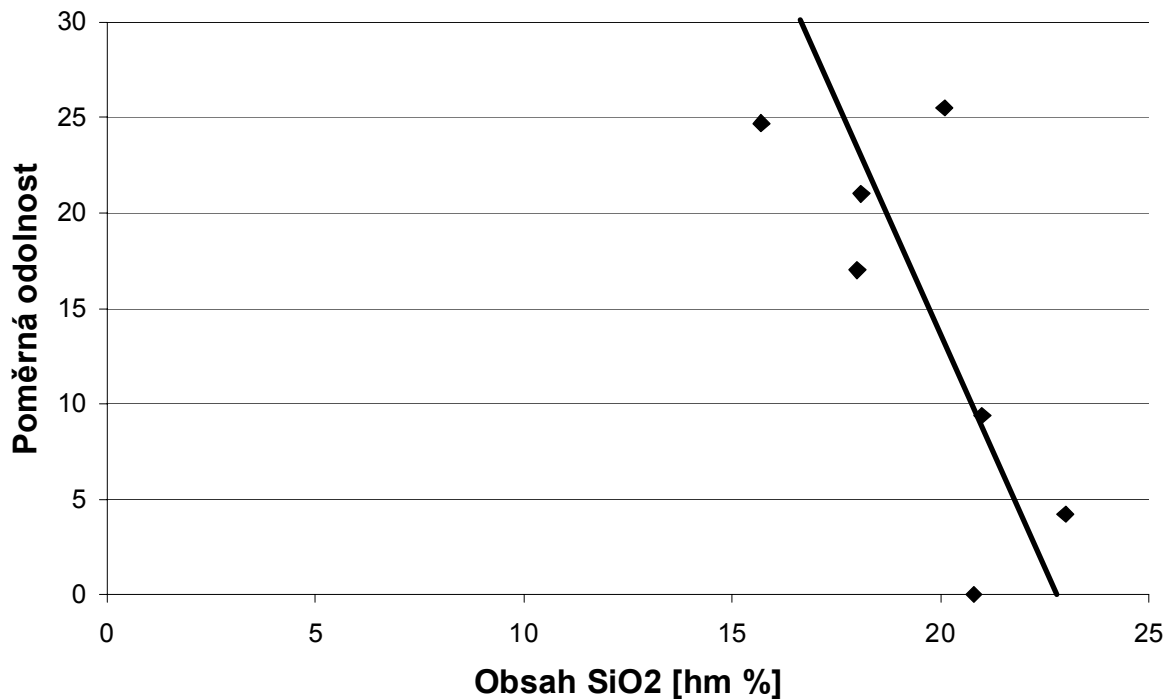
Obr. 2

Dalším podstatným faktorem pro odolnost proti opotřebení se jeví přednostní orientace (tj. přednostní upořádání) krystalů dané fáze vůči rovině povrchu vzorku. Lze konstatovat, že:

- Vzorek 8 vykazoval před zkouškou opotřebením (dále jen ZO) silnou přednostní orientaci rovin (300) korundu, zatímco po abrazivním opotřebením tato přednostní orientace mizí a objevují se texturní roviny (113) a (116). Souběžně s tím dochází ke změně poměru intenzit monoklinické fáze ZrO₂. Dochází také k poklesu obsahu tetragonálního ZrO₂.
- Nejmenší odolnost měl vzorek, označený U. Zde dochází k velmi výrazné změně přednostní orientace rovin (104) a (116) Al₂O₃ (korundu), které byly před broušením velmi nízké a pravděpodobně nastává i pokles obsahu tetragonální fáze ZrO₂, což však z jednoho měření nelze věrohodně tvrdit.
- Nízkou odolnost proti opotřebením vykázal též vzorek 5B, což je po abrazi doprovázeno výrazným poklesem intenzit rovin (116) a (300) a naopak jakoby přírůstkem obsahu tetragonální fáze ZrO₂.



Obr.3



Obr.4

- Vzorek 6A má poněkud nižší odolnost než vzorek 8, u něho jsou však změny předností orientace korundu oproti ostatním vzorkům v podstatě zanedbatelné; malé změny se
- projevují spíše u linií s vyššími Milerovými indexy. U tohoto vzorku však dochází k výrazné změně obsahu tetragonální fáze ZrO_2 , a to až o 30 obj.%.

Poznámky:

- Pro jednoznačnější stanovení změn přednostní orientace by bylo třeba provést větší množství měření na texturním goniometru.
- Srovnáním difrakčních záznamů všech vzorků je navíc patrné, že konkrétní fázové složení je silně závislé na poloze destičky v původní eucorové desce. Postupné chladnutí desky a s ním spojená difúze jednotlivých prvků způsobuje různý obsah jednotlivých složek v různých místech desky. Je též pravděpodobné, že koncentrace složek v mikroobjemech (řádově 1mm^3) budou místo od místa různé a odlišné od obsahů, které byly stanoveny pomocí rtg. difrakce.

4. Závěr

Na základě uvedených výsledků měření výsledků lze vyslovit tato konstatování:

- Z výsledků fázové analýzy a energiově disperzní analýzy lze konstatovat, že u zkoumaných vzorků Eucoru jsou hmotnostní % oxidů Al_2O_3 (korund), ZrO_2 a SiO_2 (křemen) odlišné od hodnot hmotnostních % deklarovaných výrobcem.
- Rozptyl měření stanovených hmotnostních % u Al_2O_3 je 2,9%, tedy menší než u zbylých dvou fází ; u ZrO_2 je to 6,4%, u SiO_2 7,3%. Malý rozptyl hmotnostních % u Al_2O_3 neumožnil analyzovat příčinnou závislost mezi jeho množstvím a hodnotou abrazivní odolnosti Eucoru. Závislost mezi množstvím ZrO_2 a hodnotou abrazivní odolnosti nebyla prokázána. Lze však konstatovat, že se zvětšujícím se obsahem SiO_2 klesá poměrná odolnost proti abrazivnímu opotřebení (obr. 3).
- V Eucoru se ZrO_2 vyskytuje v tetragonální a monoklinické modifikaci.
- Proces abrazivního opotřebení způsobuje změnu orientací zrn a tím i krystalografických rovin u korundu a monoklinického ZrO_2 . Tato změna může souviset se silovým působením (v normálovém a tečném směru) na povrch vzorku způsobeným přtlakem vzorku na brusný kotouč. V tomto směru se bude realizovat samostatná studie v místě odběru konkrétní destičky z původního ingotu.

Literatura

- [1] F. Pešlová Comprehensive investigation of properties and behaviour of natural ceramics Eucor. In.: sborník konference Engineering mechanics 2001, Svratka, ČR.
- [2] F. Pešlová: Experimental investigation of abrasive wear hardness of natural ceramics Eucor. In.: Sborník konference EAN 2001, Telč, ČR.
- [3] H.G.Scott : Phase relationship in the zirconia-yttria system, J. Mat. Sci 10, (1975), 1527-1535

Práce byla provedena v rámci Výzkumného záměru MŠMT č. MSM 262100001