

Magnus Oskarsson och Patrik Lundberg

Lägesrapport

Nya sammansatta keramer

Magnus Oskarsson och Patrik Lundberg

Lägesrapport

Nya sammansatta keramer

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0303--SE	Klassificering Användarrapport
	Forskningsområde 5. Bekämpning	
	Månad, år December 2001	Projektnummer E2022
	Verksamhetsgren	
	Delområde 51. VVS med styrda vapen	
Författare/redaktör Magnus Oskarsson Patrik Lundberg	Projektledare Ewa Lidén	
	Godkänd av Ralf Holmlin	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Lägesrapport - Nya sammansatta keramer		
Sammanfattning Provkroppar av Al ₂ O ₃ har framställts med Spark Plasma Sintering-teknik. Som utgångsmaterial valdes ett lättsintrat α-Al ₂ O ₃ pulver med en medelpartikelstorlek kring 400 nanometer. Efter sintring uppmättes en kornstorlek på 500 till 1000 nm. Vickershårdhetsmätning gav en hårdhet på 21-23 GPa (H _v) och en brottseghet på 3.5±0.5 MPam ^{1/2} (K _{IC}). Inledande studier på ett gradientmaterialet av titan och titandiborid (Ti-TiB ₂) har genomförts, där de ingående skiktens respektive sintringsparametrar undersökts. Nästa steg blir att sammanfoga alla skikten till ett gradientmaterial. Pulverblandningen med 80% Ti och 20% TiB ₂ uppvisade en mycket intressant mikrostruktur, där "in situ" TiB-whiskers bildats. Arbetet har bedrivits i samarbete med projektet "Gradient- och matrismaterial".		
Nyckelord SPS, Aluminiumoxid, Al ₂ O ₃ , Titan, Ti, Titandiborid, TiB ₂ , Gradientmaterial,		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 13	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista Sekretess	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	Report number, ISRN FOI-R--0303--SE	Report type Costumer report
	Research area code 5.	
	Month year December 2001	Project no. E2022
	Customers code	
	Sub area code 51.	
Author/s (editor/s) Magnus Oskarsson Patrik Lundberg	Project manager Ewa Lidén	
	Approved by Ralf Holmlin	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Progress report - New ceramic composite		
Abstract (not more than 200 words) <p>Samples of Al₂O₃ have been produced by Spark Plasma Sintering. As a start, a material that was easy to sinter, an α-Al₂O₃ powder with a mean particle size of 400 nanometer, was chosen. After compaction the grain sizes was measured to be 500 to 1000 nm. Vickers indentation gave a hardness of 21-23 GPa (H_v) and a fracture toughness of 3.5±0.5 MPam^{1/2} (K_{IC}).</p> <p>Introductory studies on a gradient material of titanium and titandiboride (Ti-TiB₂) have been performed, were the separate layers individual sintering parameters have been studied. Next step will be to join all layers into a gradient material. Powder mixtures of 80% Ti and 20% TiB₂ showed a very interesting microstructure, where in situ TiB-whiskers were formed.</p> <p>The work has been done as a collaboration with the project "Gradient and matrix materials".</p>		
Keywords SPS, Gradient materials, Alumina, Al ₂ O ₃ , Titanium, Ti, Titaniumdiboride, TiB ₂ ,		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 13 p.	
	Price acc. to pricelist Security classification	

Innehållsförteckning

1. Inledning	5
2. Spark Plasma Sintering	6
3. Al₂O₃	7
4. Gradientmaterial Ti - TiB₂	8
5. Slutsatser	12
6. Referenser:	13

1. Inledning

För att möta framtidens krav på lägre fordonsvikt och samtidigt förbättrat ballistiskt skydd krävs att man utnyttjar skyddsmaterialens egenskaper maximalt och kombinerar olika material och geometrier på ett optimalt sätt.

I syfte att öka keramers skyddsförmåga studeras möjligheten att sammanfoga keram och metall skiktvis på mikrostrukturell nivå till ett så kallat gradientmaterial (FGM, Functionally Graded Materials). Gradientmaterialet får inte en diskret materialgräns eller abrupt skillnad i akustisk impedans och man undertrycker bildandet av dragbelastningar vid keramens bakre yta. Genom att variera halten keram och metall på ett kontrollerat sätt från ren keram till ren metall i en specifik riktning kan viktiga ballistiska materialegenskaper såsom hårdhet och seghet styras på ett önskat sätt. Metallen möjliggör också att normala sammanfogningsmetoder kan användas, tex svetsning.

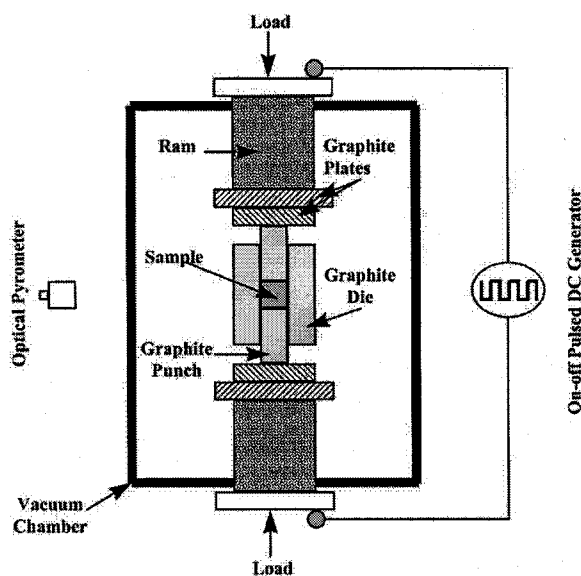
Möjligheten att framställa gradientmaterial har tidigare varit begränsade, men har ökat i takt med att nya tillverkningsmetoder utvecklats. En sådan ny metod är den så kallade Spark Plasma Sintering-tekniken (SPS).

På Stockholms universitet (SU), Institutionen för oorganisk kemi, finns sedan några år tillbaka en SPS-utrustning (första SPS-utrustningen i Europa, nyligen införskaffades en SPS i Tyskland). Ett samarbetsprojekt mellan FOI och SU startades den 1 april 2001, med målsättningen att utveckla nya skyddsmaterial med hjälp av SPS-tekniken. I studien ingår, förutom tillverkningen av ett gradientmaterial baserat på titan och titandiborid (TiB_2) även tillverkning av aluminiumoxid med kiselkarbidwhiskers (Al_2O_3 - SiC-whiskers), titan med titanboridwhiskers (Ti - TiB-whiskers) samt en nanostrukturell aluminiumoxid (Al_2O_3). De tre sistnämnda är exempel på material där man försöker förbättra de brottmekaniska egenskaperna samtidigt som materialens hållfasthet bibehålls. Under året har arbetet inriktats på att bereda pulver och sintra fulltäta provkroppar samt bestämma mikrostrukturella och mekaniska egenskaper hos de framställda materialen.

2. Spark Plasma Sintering

Spark Plasma Sintering (SPS) är en sintringsteknik som delvis utnyttjar andra mekanismer än de som utnyttjas vid traditionell sintring. Vid traditionell sintring utnyttjas en extern värmekälla, där sintringsförloppet är en diffusionsstyrd process med minskning av ytenergi som drivkraft. Vid SPS tros ett högtemperatur-spark plasma genereras mellan pulverpartiklarna när en pulsad likström på 1000-20 000 Ampere och 3-4 Volt [1] appliceras över ett pulver. Under sintringsrykeln kan även en yttre enaxlig last (10-100 ton) appliceras. En schematisk bild av SPS-utrustningen, se figur 1, visar bl.a. grafitverkyget med över- och understans.

Det snabba sintringsförloppet och genereringen av ett spark plasma möjliggör tillverkning av material som är svåra eller omöjliga att producera med annan teknik. För en mer detaljerad genomgång av SPS-tekniken hänvisas till referens [2].



Figur 1. Schematisk presentation av SPS-utrustning, efter Gao et al [3].

3. Al₂O₃

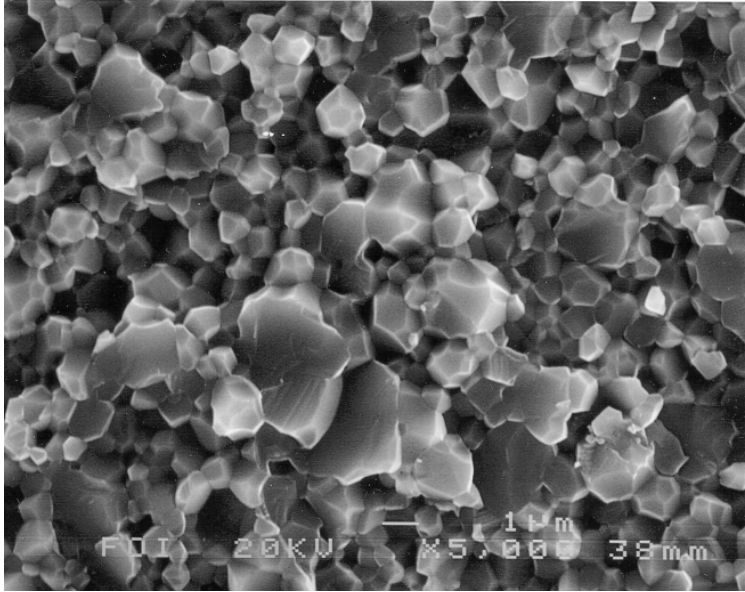
Målsättningen var att tillverka fulltäta provkroppar från nanostrukturellt Al₂O₃ pulver. Den snabba kompakteringen vid SPS-processen undertrycker korntillväxten och tillåter tillverkning av provkroppar med nanostruktur. En finare mikrostruktur (mindre kornstorlek) leder till högre brottseghet, vilket har betydelse för materialets skyddsförmåga.

En större undersökning som genomförts på SU [4, 5], där sintringsegenskaperna för ett 20-tal kommersiellt tillgängliga Al₂O₃ pulver studerats. SU's studie har påvisat att kommersiellt tillgängliga nano-Al₂O₃ pulver med en partikelstorlek 20 -40 nm är kraftigt agglomererade γ -Al₂O₃ pulver med varierande mängder OH-grupper bundet till sig. Vid sintring med SPS sker en fasomvandling ($\gamma \rightarrow \alpha$) vid 900-1000°C, och den exoterma omvandling leder till en kraftig korntillväxt, samt kvarvarande OH-grupper frigörs i form av H₂O. Då porförslutning redan skett kommer detta kvarvarande vatten ansamlas i kaviteter inuti den sintrade kroppen, vilket försvårar sintring till 100% täta kroppar.

Baserat på SU's studie, valdes i denna studie ett lättsintrat α -Al₂O₃ Taimocron DAR pulver med en medelpartikelstorlek kring 400 nanometer och en specifik yta av cirka 10 m²/g.

Sintringen av cylindriska plattor med diametern 36 mm och tjockleken 6 mm har utförts med följande processparametrar: temperatur 1200°C och trycket 100 MPa. Hålltiden var 5 minuter (dvs. den tid som provet hölls vid 1200°C).

Undersökning av brottytor i svepelektronmikroskop (SEM) visar att de provkropparna har en kornstorlek på 500 till 1000 nm, se figur 2, och Vickershårdhetsmätning gav en hårdhet på 21-23 GPa (H_v) och en brottseghet på 3.5±0.5 MPam^{1/2} (K_{Ic}).



Figur 2. Brottyta Al₂O₃ .

4. Gradientmaterial Ti - TiB₂

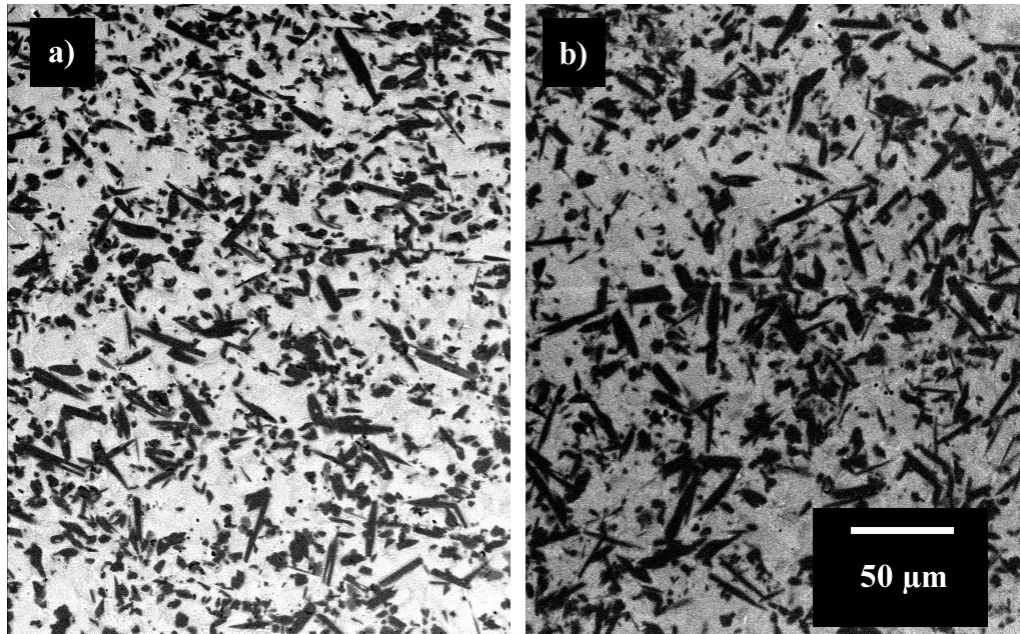
För gradientmaterial av titan och titandiborid (Ti-TiB₂) användes pulver från Johnson och Matthey. Pulvren hade för bägge ingående komponenter en partikelstorlek av 325 mesh (siktstorlek med öppning 45 μm). Första omgången pulver som bereddes och blandades i en enkelkonblandare hade följande sammansättningar: (Ti)_{1-x}(TiB₂)_x med x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 och 1.0. Tabell 1 visar sammansättning, använda sintringsparametrar, samt uppnådd densitet hos framställda prover.

Ren Ti (prov 1584) kompakterades utan problem med SPS, dock bör noteras att sintringsparametrarna inte optimerats för att erhålla en finkorning struktur.

Tabell 1. Sammansättning, sintringsparametrar samt uppnådd densitet hos framställda prover.

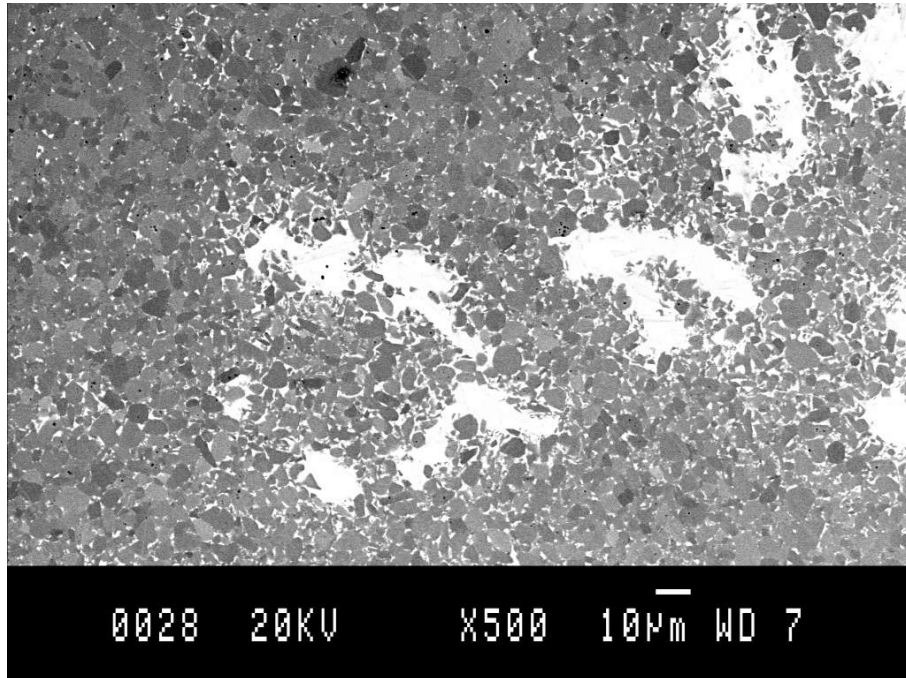
Nr.	Sammansättning	Temperatur (°C)	Tryck (MPa)	Tid (min)	Densitet (%)/(g/cm ³)	Kommentar
1584	Ti	1200	50	1	99.5 / 4.49	
1585	(Ti) _{0.8} (TiB ₂) _{0.2}	1200	50	1	100 / 4.52	
1586	(Ti) _{0.6} (TiB ₂) _{0.4}	1200	75	5	100 / 4.55	
1592	TiB ₂	1800	80	5	90 / 4.04	
1593	(Ti) _{0.2} (TiB ₂) _{0.8}	1400	75	10	96 / 4.32	
1594	TiB ₂	1850	125	5	93 / 4.21	
1596	(Ti) _{0.4} (TiB ₂) _{0.6}	1400	50	5	100 / 4.53	
1597	(Ti) _{0.2} (TiB ₂) _{0.8}	1500	75	10	100 / 4.53	
1656	(Ti) _{0.1} (TiB ₂) _{0.9}	1500	75	10	99.9 / 4.49	
1657	(Ti) _{0.05} (TiB ₂) _{0.95}	1500	75	10	98.9 / 4.45	
1658	(Ti) _{0.8} (TiB ₂) _{0.2}	1380	-	0	99.8 / 4.49	Avbröts - smälte
1659	(Ti) _{0.8} (TiB ₂) _{0.2}	1300	50	10	100 / 4.50	
1660	(Ti) _{0.8} (TiB ₂) _{0.2}	1300	50	20	100 / 4.52	
1726	(Ti) _{0.1} (TiB ₂) _{0.9}	1400	50	0	100 /	μTi
1727	(Ti) _{0.1} (TiB ₂) _{0.9}	1500	75	5	100 /	μTi
1728	(Ti) _{0.1} (TiB ₂) _{0.9}	1500	75	5	100 /	mald 4h
1729	(Ti) _{0.05} (TiB ₂) _{0.95}	1500	75	5	100 /	mald 4h

Sammansättningen med 80% Ti och 20% TiB₂ (prov 1585, 1659 och 1660) uppvisade en mycket intressant mikrostruktur, se figur 3. Under sintringsförloppet har troligtvis Ti-matrisen löst upp TiB₂ och sedan har TiB-whiskers, vilket verifierats med röntgenanalys, fällts ut. Ytterligare försök är planerade med syfte att förfina denna mikrostruktur. Genom att förstärka Ti-matrisen med TiB-whiskers förbättras de mekaniska egenskaperna avsevärt.

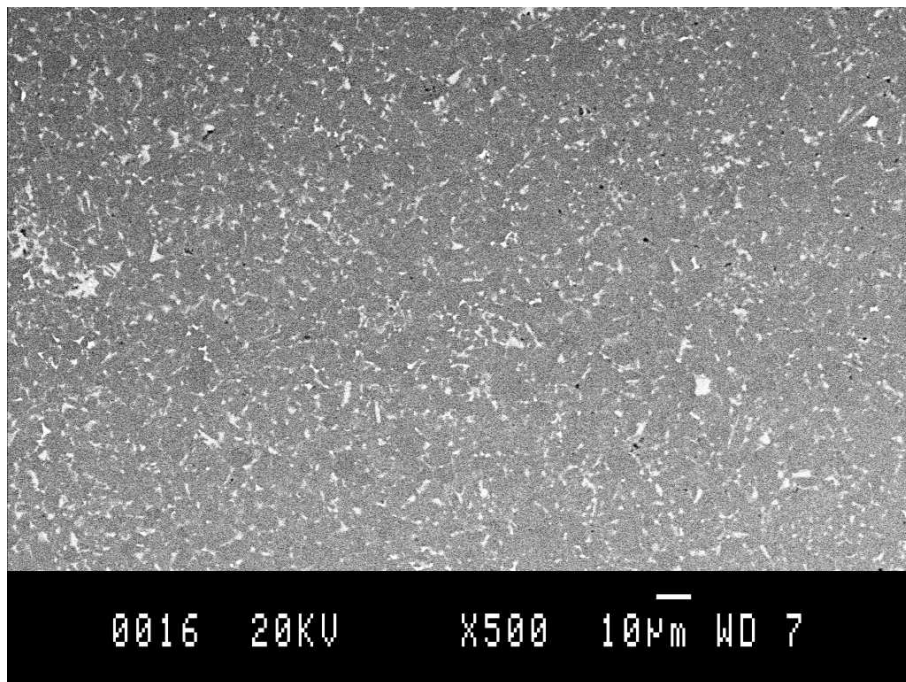


Figur. 3a och b. $(\text{Ti})_{0.80}(\text{TiB}_2)_{0.20}$, a) provet snittat parallellt med pressriktningen och b) snittat vinkelrät mot pressriktningen i SPS utrustningen.

Ren TiB_2 visade sig vara svår att sintra till full täthet (prov 1592 och 1594), trots att höga sintringstemperaturer ($1800\text{-}1850^\circ\text{C}$) och tryck ($80\text{-}125\text{ MPa}$) applicerades. Skall gradientmaterial tillverkas med ren Ti på ena sidan och ren TiB_2 på andra sidan, blir det i princip omöjligt att åstadkomma sintringsparametrar som uppfyller respektive ändytas krav ($1200^\circ\text{C}/50\text{ MPa}$ kontra $1800^\circ\text{C}/100\text{ MPa}$). Istället för att använda ren TiB_2 valdes därför sammansättningen 5% Ti och 95% TiB_2 (prov 1657). En första sintring av denna blandning visade i SEM-undersökningen att Ti delvis penetrerat TiB_2 matrisen och bildat en intergranulär fas, men stora områden med rent Ti finns också, se figur 4. Ett försök att tillverka en mer homogen produkt genomfördes där 325 mesh Ti-pulver ersattes med ett Ti-pulver med en kornstorlek mindre än $20\text{ }\mu\text{m}$. Dessvärre resulterade det i samma mikrostruktur som tidigare försök (prov 1726, 1727). Genom att mala den ursprungliga pulverblandningen i planetkulkvarn i 4 timmar erhöles en betydligt bättre pulverblandning och SEM undersökning visade en närmast ideal mikrostruktur (prov 1729), se figur 5.



Figur 4. $(Ti)_{0.05}(TiB_2)_{0.95}$ blandning (prov 1657), ren Ti (vita områden).



Figur 5. $(Ti)_{0.05}(TiB_2)_{0.95}$ blandning (prov 1729), mald 4 timmar i planetkulkvarn.

5. Slutsatser

Provkroppar av Al_2O_3 har framställts med Spark Plasma Sintering-tekniken. Som utgångsmaterial valdes ett $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Taimocron DAR pulver med en medelpartikelstorlek kring 400 nanometer. Efter sintring uppmättes en kornstorlek på 500 till 1000 nm. Mekanisk karakterisering visade på goda mekaniska egenskaper hos de framställda provkropparna. Vickershårdhetsmätning gav en hårdhet på 21-23 GPa (H_v) och en brottseghet på $3.5 \pm 0.5 \text{ MPam}^{1/2}$ (K_{Ic}).

Inledande studier på ett gradientmaterialet av titan och titandiborid (Ti-TiB₂) har genomförts, där de ingående skiktens respektive sintringsparametrar undersökts. Nästa steg blir att sammanfoga skikten till ett gradientmaterial. Det visade sig näst intill omöjligt att tillverka ett heltätt prov av ren TiB₂, trots att höga sintringstemperaturer (1800-1850°C) och tryck (80-125) MPa applicerades. Därför valdes istället en sammansättning på 5% Ti och 95% TiB₂ och med denna blandning har fulltäta provkroppar framställts. Pulverblandningen med 80% Ti och 20% TiB₂ uppvisade en mycket intressant mikrostruktur, "In situ" har TiB-whiskers bildats.

Under 2002 kommer materialens mekaniska egenskaper att undersökas (hårdhet, brottseghet och böjhållfasthet), samt skjutförsök genomföras där penetrationsmotståndet bestäms för respektive material.

6. Referenser:

1. Ichikawa, K., *Functionally Graded Materials in the 21st Century*. 2001: Kluwer Academic Publishers.
2. Pettersson, A., M. Oskarsson, and J. Petersson, *Gradient- och matrismaterial - en litteraturstudie*. FOI-R--0128--SE, 2001.
3. Gao, L., et al., *Mechanical Properties and Microstructure of Nano-Sic.Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering*. Journ. Europ. Ceram. Soc., 1999. 19: p. 609-613.
4. Shen, Z., et al., *Spark Plasma Sintering of Al₂O₃*. submitted for publication.
5. Nygren, M., *Framställning av nya material med "Spark Plasma Sintering-teknik" (SPS)*. Delrapport för period 1-31/10 2001