

Een metaalkundige visie op de mechanische eigenschappen van keramische materialen

Citation for published version (APA):

Klostermann, J. A. (1986). Een metaalkundige visie op de mechanische eigenschappen van keramische materialen. In *Geavanceerde keramische materialen in de procesindustrie : symposium, 28 augustus 1986*, Technische Universiteit Eindhoven (blz. 14-20)

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1986

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Een metaalkundige visie op de mechanische eigenschappen van keramische materialen.

Prof.dr.ir. J.A. Klostermann, TH Eindhoven.

Het vergelijken van keramische materialen met metalen t.a.v. een aantal punten zoals: slipsystemen - diepte van de plastische zone op het breukvlak - splijtbreuk - Weibull modulus.

Vergelijking van de methoden ter versterking van metalen en keramische materialen:

- vaste oplossing - versterking met deeltjes - korrelverfijning
- inbouwen van eigenspanningen - vezelversterking - transformatieversterking.

Aanspreken van slipsystemen door zeer hoge drukken. Shock compaction door botsing van snelle deeltjes. Het maken van vormstukken door thermisch spuiten. Vezelversterking van thermisch gespoten lagen.

Een metaalkundige visie op de mechanische eigenschappen van keramische materialen.

Prof.dr.ir. J.A. Klostermann, TH Eindhoven.

Inleiding

De belangstelling voor keramische materialen voor constructieve toepassingen is in de laatste jaren sterk toegenomen.

Er is zelfs sprake van een modeverschijnsel waarbij al te optimistische geluiden worden vernomen zoals: "Keramik: het staal van de toekomst", of: "We zullen straks keramiek maken dat net zo taai en vervormbaar is als metaal".

Het lijkt daarom nuttig om de inherent zwakke en sterke punten van keramische materialen eens naast die van metalen te zetten. Bovendien lijkt het nuttig om de kunstgrepen ter verbetering van de eigenschappen uit de metaalkunde (een vak met een wat oudere traditie) eens te vergelijken met die welke gebruikt worden bij technische keramische materialen. Hieruit kunnen mogelijkheden voor nieuwe toepassingen en ontwikkelingen worden afgeleid.

Vormgeving door middel van schokcompacteren en door middel van plasma-sputten zou spectaculaire nieuwe mogelijkheden kunnen bieden.

De mechanische eigenschappen van keramische materialen bij omgevings-
temperatuur.

Onder bepaalde omstandigheden kunnen keramische materialen in sterke mate plastisch vervormd worden.

Figuur 1 toont trekproeven bij kamertemperatuur genomen van MgO kristallen die tot 6% plastische rek vertonen.

Figuur 2 laat een polykristallijne trekstaaf van NaCl zien met een sterke insnoering welke getrokken is bij 250°C. Een ander voorbeeld is polykristallijn AgCl dat bij kamertemperatuur te walsen is. Ook zeer harde materialen kunnen bij omgevingstemperatuur plastisch vervormd worden.

Figuur 3 toont in Vickers hardheidsindrukking in SiC. Hoewel er scheuren zijn ontstaan is in het gebied rondom en onder de indruk een grote plastische vervorming aanwezig welke onder condities van alzijdige druk is ontstaan.

Handicaps van keramische materialen.

Keramische materialen hebben echter een aantal handicaps die de ductiliteit nadelig beïnvloeden namelijk:

- Een te klein aantal glijsystemen.

Voor een willekeurige plastische vervorming zijn minimaal 5 glijsystemen nodig. (De rektensor bevat 6 elementen waarvan er bij constant volume 5 onafhankelijk zijn). In tabel I zijn voor een aantal keramische materialen primaire en secundaire glijsystemen weergegeven.

Voor MgO zijn er bij kamertemperatuur normaliter slechts twee glijsystemen actief (zie figuur 4). Dit heeft tot gevolg dat de vervorming in een kristalliet niet kan worden aangepast aan die in een naburige kristalliet. Er ontstaan scheuren op de korrelgrenzen. In figuur 5 is te zien dat achter elkaar liggende dislocaties op een glijvlak (zichtbaar gemaakt door etsputten) scheuren veroorzaken op de korrelgrens.

Tabel 1

Materiaal	slipsystemen		aantal		temperatuur °C	
	primair	secundair	primair	secundair	optreden van slip primair	secundair
Al ₂ O ₃ (hex)	{0001}<11 $\bar{2}$ 0>	div.	2		1200	
MgO (NaCl)	{110}<1 $\bar{1}$ 0>	{001}<1 $\bar{1}$ 0>	2	3	0	1700
MgO-Al ₂ O ₃ (spinel)	{111}<1 $\bar{1}$ 0>		5		1650	
β -Si ρ Kub (ZnS)	{111}<1 $\bar{1}$ 0>		5		> 2000	
β -Si ₃ N ₄ (hex)	{10 $\bar{1}$ 0}<0001>		2		> 1800	

- Een grote zwichtspanning.

Dislocaties in een keramisch materiaal zijn vaak zeer moeilijk te bewegen (de "Peierlskracht" is groot), in het bijzonder in materialen met covalente bindingen zoals SiC en Si₃N₄.

Een relatieve maat voor de zwichtspanning van een éénkristal (critical resolved shear stress, crss) is zijn verhouding tot de glijdingmodulus G)

Een waarde voor deze grootheid bij omgevingstemperatuur is hieronder aangegeven voor verschillende typen materialen.

	Metalen		ionenbinding		covalente binding
	f.c.c.	b.c.c.	MgO		SiC
			{110}	{100}	
$\frac{crss}{G}$	2.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴	10 ⁻²

Het verschil in verhouding $\frac{\sigma_{CRSS}}{G}$ komt tot uitdrukking in een verhoudingsgewijs grotere hardheid van ionogeen gebonden keramische materialen en een veel grotere hardheid voor covalent gebonden materialen (zie figuur 6).

- Een relatief lage oppervlakte energie.

(In het bijzonder voor materialen met ionenbinding).

In figuur 7 is de structuur van {110} en {100} vlakken aangegeven van kristallen met een NaCl structuur (zoals b.v. MgO). Het is te verwachten dat de oppervlakte energie van het {110} vlak groter is dan die van het {100} vlak omdat in het eerstgenoemde meer "vrije bindingen" zijn. Figuur 8 geeft de oppervlakte energie van {110} en {100} vlakken als functie van de cohesie energie.

De verhouding:

$$\frac{\text{oppervlakte energie per atoom}}{\text{cohesie energie per atoom}}$$

bedraagt voor metalen ongeveer 1/3.

Bijvoorbeeld voor het {100} vlak van de NaCl structuur blijkt deze verhouding 0,025 te zijn. Dit is dus 13 x ongunstiger dan die voor metalen. Het {100} vlak blijkt dan ook een vlak te zijn waarop het kristal zeer gemakkelijk split.

Keramische kristallen blijken in het algemeen moeilijker af te schuiven en gemakkelijker te splijten dan metaalkristallen.

De verhouding:

$$\frac{\text{theoretische splijtsterkte } (\sigma_{th})}{\text{theoretische schuifsterkte } (\tau_{th})}$$

is voor keramische materialen ongunstig en ligt veelal in de buurt van 1 terwijl voor fcc respectievelijk bcc metalen deze waarden 30 respectievelijk 10 bedragen.

Voor de spanning aan de rand van een elliptische scheur met lengte $2a$ en een kleinste kromtestraal ρ geldt volgens Inglis voor de maximale spanning aan de scheurrand

$$\sigma_{\max} = \sigma_{\text{gemiddeld}} \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}}\right) \quad (1)$$

Voor een scheurlengte van 1 mm en een kromtestraal $5 \cdot 10^{-10}$ m levert dit een spanningsconcentratie factor op van 1000.

Wanneer er geen afronding van de scheurrand zou optreden zou ieder materiaal onder invloed van deze spanning splijten. Bij fcc metalen ($\frac{\sigma_{\text{th}}}{\tau_{\text{th}}} = 30$) treedt deze afronding steeds op en splijten is praktisch

onmogelijk ook bij oK.

Bcc metalen ($\frac{\sigma_{\text{th}}}{\tau_{\text{th}}} = 10$) vertonen echter bij lage temperaturen reeds splijtbreukgedrag.

Dit probeert men te voorkomen door het metaal zeer fijnkorrelig te maken. Figuur 9 geeft de temperatuur aan waarbij splijtbreuk optreedt (N.D.T.) (Nil ductility temperatuur als functie van het ASTM korrelgrootte getal) (groter bij kleinere korrel, log schaal). Een fijne korrel geeft een sterke verlaging van de "NDT" en is dus zeer gunstig t.a.v. het splijtbreukgedrag. Korrelgrenzen vormen blijkbaar barrières voor een voortlopende splijtbreuk.

Het blijkt dat de "weerstand tegen splijtbreuk" (de treksterkte bij lage temperaturen) bij bcc metalen evenredig is met $(\sigma_0 + \frac{A}{\sqrt{d}})$ de relatie van Hall-Petch (welke theoretisch kan worden afgeleid) waarin d de gemiddelde korrelgrootte en σ_0 een constante.

Dit komt verrassend goed overeen met de empirische Knudsen relatie voor de breekspanning van een keramisch materiaal

$$\sigma_f = K d^{-a} e^{-bP} \quad (2)$$

waarin σ_f : de breekspanning

K , a en b : constanten

d : de gemiddelde korreldiameter

P : de poreusiteit

Bij omgevingstemperatuur heeft a de waarde 0,4 - 0,5 dus in de buurt van de waarde 0,5 welke geldt voor metalen.
Het verhogen van de sterkte en het voorkomen van splijtbrek kan dus worden verkregen door een keramisch materiaal zeer fijn korrelig te maken.

In de onderstaande tabel II zijn voor een aantal keramische materialen en metalen de diverse breuk parameters weergegeven.

Opvallend is dat in het algemeen de waarden van G_{Ic} veel hoger is dan tweemaal de waarde van de oppervlakte energie. Dit wijst op een aanmerkelijke microplasticiteit aan de scheurrand waarbij waarschijnlijk eventueel ook secundaire glijsystemen worden aangesproken.

(een alternatief is scheurvertakking).

De waarde van G_{Ic} voor koolstofvezel versterkt glas is zeer hoog. Dit wordt veroorzaakt doordat bij het voortlopen van de breuk veel arbeid wordt opgenomen doordat de vezels uit het materiaal worden getrokken. Zie figuur 10. Figuur 11 geeft een spanningsrekdiagram voor glas met koolstofvezels waaruit de verbetering in breukarbeid blijkt.

Opvallend is ook dat het bij -50°C in verband met splijtbrekgevaar als broos beschouwde staal 37 bij deze temperatuur een grotere K_{Ic} waarde heeft dan de sterkte (taaiste) keramische materialen.

Tabel II

Breuk parameters voor keramische materialen en metalen.

Materiaal	Oppervlakte energie γ J/m ²	E Gpa	K_{Ic} Mpa/m	G_{Ic} ($2\gamma+2\gamma_p$) J/m ²	A_{crit} voor $\sigma = 300$ Mpa
Al ₂ O ₃	1,1	380		90	
glas	0,9	60	0,8	9,6	2,3 μ m
CRG (koolstof- vezel -glas)		193	33	5000	3,8 mm
SiC	2,8	560	5	40	88 μ m
Si ₃ N ₄ (20°C)	3	380	6	85,3	127 μ m
Si ₃ N ₄ (250°C)	2,8	300	25	875	2,2 mm
WC-6Co	1,5	600	10	150	0,3 mm
WC-9Co	1,5	500	24	1036	2 mm
Maraging staal 300	1,5	190	180	139000	11,4 cm
Drukvaten staal $\sigma_r = 300$ pa	1,5	210	650	$1,8 \cdot 10^6$	1,5 m
staal 37 - 50°C (splijtbreuk)	1,5	210	35	5300	4,3 mm

Het verhogen van de breukweerstand door transformatie van deeltjes.

(Transformation Toughened Ceramics).

De K_{Ic} waarde van keramische materialen kan verhoogd worden tot 10 à 15 $\text{Mpa}\sqrt{\text{m}}$ door deeltjes in te bouwen van tetragonaal ZrO_2 die onder volumeuitzetting martensitisch kunnen transformeren naar de monocliene structuur in de scheurrand waardoor trekspanningen gecompenseerd worden. Het effect hiervan is te zien in figuur 12.

Conclusies:

Over het gedrag van keramische materialen bij omgevingstemperatuur kunnen we het volgende concluderen.

- Keramische materialen kunnen onder bepaalde omstandigheden grote plastische vervormingen ondergaan maar onder condities van trekspanning gedragen zij zich relatief bros t.g.v. splijtbreuk.
- Het verminderen van de poriën of defecten kan een aanmerkelijke verbetering geven van de sterkte. Echter: geringe beschadigingen kunnen deze geheel teniet doen.
- Splijtbreukgedrag kan verbeterd worden door het materiaal zeer fijnkorrelig te maken.
- Zeer fijnkorrelig materiaal zou kunnen worden gecombineerd met vezelversterking of door verhoogde breuktaaiheid door martensiet transformatie.

Mechanisch gedrag van keramische materialen bij hoge temperatuur.

Metalen met de bcc structuur vertonen een overgangstemperatuur waar beneden splijtbreuk optreedt, zie figuur 13.

De figuren 14 en 15 geven een beeld van de temperatuurafhankelijkheid van keramische materialen. Blijkbaar treedt enige taaiheid en verhoging van de talksterkte op onmiddellijk voorafgaande aan een aanmerkelijke verzwakking. Te verwachten is echter dat bij deze temperatuur kruip problemen zou kunnen geven.

Kruip van keramische materialen.

In keramische materialen kunnen zich evenals in metalen verschillende kruipmechanismen voordoen.

Hoge temperatuurkruipmechanismen zijn:

1. Korrelgrensafschuiving.

Door Langdon is voor korrelgrensafschuiving (grainboundary sliding (gbs)) (als onafhankelijk deformatie mechanisme opgevat) afgeleid:

$$\dot{\epsilon}_{gbs} = \frac{b^2 \sigma^2 D_v}{d G K T} \quad (3)$$

hierin is: - b = Burgersvector

σ = de spanning

D_v = de diffusiecoëfficiënt voor zelf diffusie

d = de korreldiameter

G = de glijdingsmodulus

Uiteraard moet wegens het handhaven van de samenhang tussen de korrels korrelgrensafschuiving gekoppeld zijn aan "volumekruip".

2. Andrade kruip (kruip door klim en slip van dislocaties)

Voor de reksnelheid $\dot{\epsilon}_{disl.}$ geldt:

$$\dot{\epsilon}_{disl} = A \cdot \frac{D_v G b}{K T} \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (4)$$

Hierin zijn: A en n constanten $n \approx 4$ voor binaire legeringen

D_v : is de coëfficiënt voor zelfdiffusie

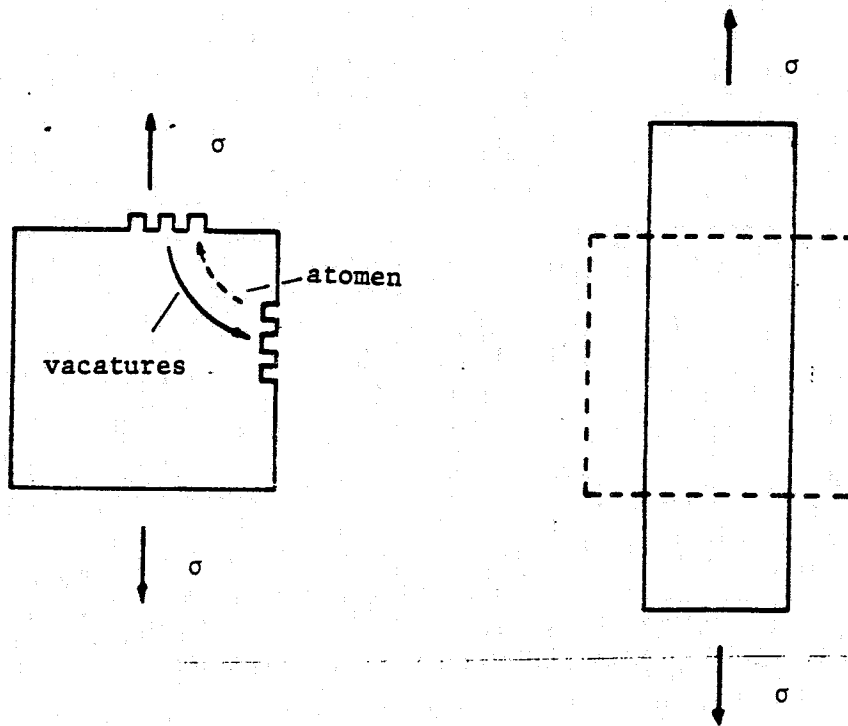
b : de Burgersvector

G : de glijdingsmodulus

σ : de spanning

Nabarro - Herring kruip

Door Nabarro en Herring is een kruipmechanisme voorgesteld waarbij de kristallieten van vorm veranderen door diffusie van vacatures zoals aangegeven in de onderstaande figuur 16.



Figuur 16 Nabarro Herring kruip.

De vacatures diffunderen onder invloed van het energieverval σb^3 van de "verticale" naar de "horizontale" korrelgrenzen zodat een verlenging van de kristallieten in de richting van de spanning optreedt. Afgeleid kan worden dat de reksnelheid $\dot{\epsilon}_{NH}$ daarbij wordt:

$$\dot{\epsilon}_{NH} = \frac{13,3 D_v \Omega \sigma}{KT d^2} \quad (5)$$

waarin Ω het volume van een molecuul of atoom is. $\dot{\epsilon}_{NH}$ is dus recht evenredig met de spanning σ en omgekeerd evenredig met de korreldiameter d in het kwadraat.

Coble kruip

Coble berekende de bijdrage van de verlenging van de korrels onder invloed van de spanning ten gevolge van diffusie langs de korrelgrenzen met als resultaat:

$$\dot{\epsilon}_C = \frac{47,5 \Omega D_{gb} \delta \sigma}{KT d^3} \quad (6)$$

waarin D_{gb} de coëfficiënt voor korrelgrensdiffusie

δ de korrelgrensdikte

$\dot{\epsilon}_C$ is dus evenredig met σ en met $\frac{1}{d^3}$

Gebieden voor de verschillende kruip mechanismen kunnen worden getekend in een deformatie grafiek zoals weergegeven in figuur 17 voor $MgO \cdot Al_2O_3$ bij $1500^\circ C$. Hier is de spanning uitgezet tegen de korrelgrootte, terwijl lijnen voor verschillende reksnelheden zijn aangegeven.

Het blijkt dat het gebied van Nabarro Herring kruip een vermindering van de korrelgrootte met een factor 10 een 100 x grotere kruipreksnelheid oplevert overeenkomstig formule (5).

Bij zeer fijnkorrelig materiaal wordt Coble kruip belangrijk en neemt de reksnelheid toe met $\frac{1}{d^3}$.

De invloed van verontreinigingen en dopes op de kruipreksnelheid.

Verontreinigingen en sinterhulpmiddelen in keramische materialen kunnen laag smeltende of visceuze fasen langs de korrelgrenzen veroorzaken die een lage kruipsterkte tot gevolg hebben. Figuur 18 geeft een microfoto van MgO met een silicaalfase aan de korrelgrenzen.

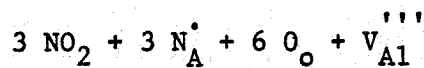
Geringe hoeveelheden van verontreinigingen of dopes kunnen bovendien een grote invloed hebben op de concentratie aan puntfouten en daarmee op de coëfficiënt voor zelfdiffusie respectievelijk de kruipreksnelheid (zie formules 3 t/m 6).

Als voorbeeld nemen we α - Al_2O_3 waarin als puntfouten voornamelijk Frenkel defecten voorkomen (Kation vacatures + Kation interstitiëlen).

Een toevoeging van een oxide van een tweewaardig metaal M aan α - Al_2O_3 geeft aanleiding tot een toename van het aantal interstitiële aluminium ionen ($\text{Al}_i^{\bullet\bullet}$) volgens de vergelijking



Hoewel men in de literatuur soms verwacht dat een 4-waardig oxide een tweewaardig oxide zal compenseren geeft ook een 4-waardig oxide NO_2 aanleiding tot een vergroting van het aantal aluminium vacatures ($\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet\bullet}$) volgens de reactie



Beide toevoegingen vergroten het aantal interstitiëlen respectievelijk het aantal vacatures en daarmee de coëfficiënt voor zelfdiffusie (D_v) en de kruipreksnelheid. Het effect van verontreinigingen en sinterhulpmiddelen zal in het algemeen dus zijn een verlaging van de kruipsterkte.

In figuur 19 is de kruipreksnelheid van Al_2O_3 als functie van de korrelgrootte voor zuivermateriaal en voor materialen met dopes weergegeven.

Toevoeging van 0,12% Ti en 0,25% Mn heeft een toename van de kruipreksnelheid met een factor 1000 $\bar{\text{a}}$ 10000 gedeeltelijk ook als gevolg van korrelgrensdiffusie (Coble kruip).

In het algemeen zullen verontreinigingen de kruipeigenschappen verslechteren. Voor hoge kruipsterkte is in het algemeen een grofkorrelig zuiver materiaal gewenst, terwijl met het oog op splijtbrek juist een fijnkorrelig materiaal nodig is, zonder poriën.

Echter om een dicht materiaal te krijgen moet men sinterhulpmiddelen gebruiken die juist weer de beweeglijkheid aan de korrelgrens en in de korrel vergroten en daarmee de kruipsterkte verlagen. Een oplossing zou kunnen zijn: het maken van werkstukken rechtstreeks uit een keramisch poeder door compacteren onder zeer hoge druk.

Schok compacteren

Het meest ideale keramische materiaal, fijnkorrelig, zuiver, zonder poriën zou men wellicht kunnen verkrijgen door koud compacteren onder zeer hoge druk van een poeder, waarbij ten gevolge van deze druk 5 onafhankelijke glijsystemen geactiveerd kunnen worden.

Figuur 20 geeft een opstelling voor het schokcompacteren van een metalen cylinder gevuld met een keramisch poeder. Door de explosieve lading kunnen drukken worden opgewekt tot 600 Kbar. Een groot probleem bij het schokcompacteren is dat door reflecties rekgolven kunnen ontstaan waardoor breuken optreden.

Het maken van keramische vormstukken door middel van plasma-sputten.

Plasmasputten is een proces waarbij men poederdeeltjes van een metaal of keramiek in een plasmavlam injecteert. De poederdeeltjes worden daarbij door de gasstroom (plasma) hoog verhit, tot smelten gebracht en met hoge snelheid op het substraat gedeponerd. Figuur 21 toont een aantal (keramische) vormstukken welke gemaakt zijn door middel van plasmasputten.

Deze techniek biedt een aantal grote voordelen vooral ten aanzien van de zuiverheid, omdat er geen sinterhulpmiddelen nodig zijn.

Wanneer men uitgaat van zeer zuivere poeders treft men eventueel alleen zeer geringe verontreinigingen van koper respectievelijk wolfram aan. Grote zuiverheid kan van belang zijn met betrekking tot de kruipsterkte, het gebruik als kroesmateriaal etc.

Omdat er geen mengers, persen, slijpparaatuur uitbrand ovens, sinterovens etc. nodig zijn en omdat het gereedschap goedkoop is en eventueel hergebruikt kan worden kan het proces goedkoop zijn ondanks de hoge prijs van plasmaspuitapparaatuur. Het proces is vooral geschikt voor prototypen en kleine series van eenvoudige dunwandige werkstukken. Echter, door middel van een robot is serie productie mogelijk, grote onderdelen zijn gemaakt, b.v. buizen van 1 m lang met een diameter van 200 mm, wanddikten van 10 mm zijn gemaakt.

Andere karakteristieken en mogelijkheden zijn: het verkrijgen van zeer gladde en vormnauwkeurige oppervlakken b.v. met nauwkeurige nokken, schroefdraad etc. omdat de vorm slechts zeer weinig afwijkt van de matrijs t.g.v. thermische krimp.

Hergebruik van de matrijs is mogelijk wanneer men deze voorziet van een tussenlaag van NaCl met een zeer bepaalde dikte die naderhand wordt opgelost. Ook kan men loskrimpen bewerkstelligen door de bij keuze van het materiaal van de matrijs te letten op de uitzettingscoëfficiënt. De hechting moet dan niet te goed zijn.

Uitwendige bewerking kan plaatsvinden wanneer het werkstuk nog op de matrijs zit. Eventueel moet de matrijs worden opgelost in een zuur. Poreuse onderdelen kan men maken door spuiten samen met grafiet dat nadien wordt uitgebrand. Bij het verspuiten van kostbare materialen kan hiervan slechts een dunne laag gebruikt worden, waarna hierop een steunlaag wordt gespoten. Problemen welke kunnen optreden zijn: poreusheid door krimp en gasvorming, niet stoëchiometrische samenstelling door verlies aan O₂ fase overgangen, (Al₂O₃ kan gedeeltelijk in de γ-fase zijn na het spuiten). Oververhitting van de matrijs kan worden voorkomen door in en uitwendig te koelen.

Voorbeelden van toepassingen zijn:

- Een ZrO_2 weerstandsverhittingsselement voor een oven tot $2000^\circ C$ zie figuur 22.
- Een verbrandingskamer van Si_3N_4 vervaardigd door Si te spuiten en nadien te sinteren in stikstof.
- Een oven van Al_2O_3 verkregen door eerst Al_2O_3 te spuiten, draad te wikkelen en deze verder te omhullen door weer Al_2O_3 te spuiten.
- Prothesen in de biomedische techniek.
- ZrO_2 elektrolyt voor hoge-temperatuur brandstofcel.

Mogelijke nieuwe ontwikkelingen.

Plasma-spuiten heeft een grote potentie in zich t.a.v. de ontwikkeling van keramische materialen met grote breuktaaiheid en grote krūipsterkte wegens grote zuiverheid (naast het toepassen van specifieke dopes). Wanneer men een substraat beschiet met zeer kleine deeltjes ontstaan zeer grote drukken waarbij de maximaal te bereiken druk P wordt gegeven door de "Waterhamer vergelijking" (welke volgt uit de impuls wet)

$$p = \rho v c$$

waarin p de druk v de snelheid van het deeltje en c de geluidssnelheid van het deeltje en ρ de dichtheid van het materiaal. Zou men b.v. zeer kleine Al_2O_3 deeltjes in een plasma tot een snelheid van 500 m/sec brengen dan ontstaat een druk van 180 kbar. Door een grote druk zal het mogelijk zijn via plastische vervorming poriën te dichten. Indien de deeltjes klein zijn zullen rekgolven niet in staat zijn scheuren te vormen.

Indien men dit zou combineren met het inbouwen van een vezelversterking zou het mogelijk zijn keramieken te maken met zeer gunstige eigenschappen namelijk:

- zeer zuiver (eventueel met specifieke dopes)
- fijnkorrelig
- dicht
- vezel versterkt.

Conclusies

- Keramische éénkristallen kunnen zich schijnbaar ductiel gedragen.
- Polykristallijne keramische materialen kunnen ductiel zijn bij verhoogde temperatuur.
- Keramische materialen kunnen onder hoge druk grote vervormingen ondergaan waarbij 5 onafhankelijke glijsystemen worden geactiveerd.
- Keramische materialen hebben een ongunstige waarde voor de verhouding:

$$\frac{\text{theoretische splijtsterkte}}{\text{theoretische schuifsterkte}}$$

deze bedraagt circa 1 terwijl ze voor f.c.c. resp. b.c.c. metalen 30 resp. 10 is. Daardoor zijn keramische materialen onderhevig aan splijtbreuk bij trekbelasting.

- Voor hoge sterkte en taaheid is een fijnkorrelig materiaal gewenst terwijl voor hoge kruipsterkte een zuiver en grofkorrelig materiaal vereist wordt.
- Keramische materialen met hoge sterkte en kruipsterkte kunnen worden verkregen door zuivere poeders door schok compacteren of door deze door plasmaspuiten te verwerken en ze te voorzien van vezelversterking.

Appendix

Schetsmatige vergelijking van keramiek met metaal

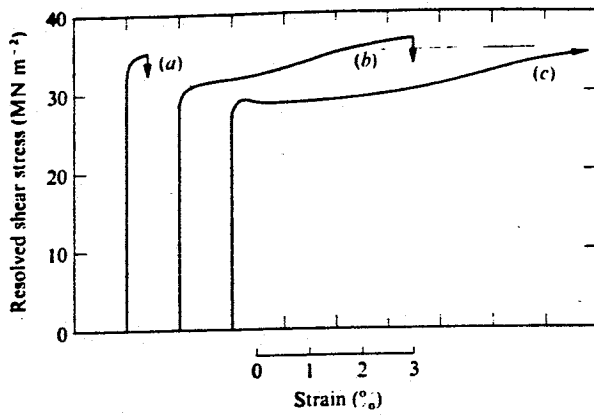
Eigenschap of invloedsfactor	Metaal	Keramisch materiaal
Aantal onafhankelijke glijsystemen	Meestal 5 Bij lage temperatuur voor h.c.p. minder dan 5	meestal minder dan 5 SiC en Si_3N_4 : 5
Aard van de glijsystemen	Lage Peierlskracht	Grote Peierlskracht Grote Burgersvector
Ductiliteit	Zuiver metaal is bijna altijd zeer ductiel (b.v. Mn is een uitzondering)	één-kristallen soms ductiel zuiver poly kristallijn materiaal altijd bros bij lage temperatuur. Bij hoge temperatuur ductiel. Onder hoge drukspanning ductiel.
Rekgrens: verhogen door	Rekgrens van zuiver metaal is zeer laag versterken is nodig door:	De rekgrens van een zuiver keramisch materiaal (b.v. SiC) kan zeer hoog zijn. Soms is deze laag $MgO: \sigma_r = 15 \text{ Mpa}$ dan kan door vaste oplossing de rekgrens worden verhoogd (dan treedt een aanzienlijke verbrossing op) evenals door precipitatieharding.
a) vaste oplossing	vaste oplossing	
b) precipitaten	precipitatieharding	
c) koude vervorming	door koude vervorming vaak grote versteving	

Eigenschap of invloedsfactor	Metaal	Keramisch materiaal
verhouding	f.c.c. 30	= 1
<u>theoretische splijtsterkte</u> theoretische schuifsterkte $\left(\frac{\sigma_{th}}{\tau_{th}}\right)$	b.c.c. 10	
Invloed van de korrelgrootte	<p>rekgrens verhoogd: vlg. Hall Petch $\sigma = \sigma_0 + \frac{B}{\sqrt{d}}$</p> <p>splijtsterkte verhoogd vlg. Hall-Petch $\sigma = \sigma' + \frac{A}{\sqrt{d}}$</p> <p>fijne korrel verlaagt de overgangstemperatuur voor splijtbreuk.</p> <p>Onder deze temperatuur is K_{Ic} nog altijd 35 Mpa\sqrt{m}</p>	<p>rekgrens verhoogd vlg. Knudsen vergelijking of $= Kd^{-a} e^{-bp}$</p> <p>$a = 0,4-0,5$</p> <p>Het is te verwachten dat K_{Ic} zal toenemen bij fijnere korrel</p>
Kruipreksnelheid	<p>Wordt door bijna alle legeringselementen en verontreinigingen verlaagd (de kruipsterkte wordt verhoogd) t.g.v. oplossingsharding impurity drag, precipitaten op korrelgrenzen etc.</p> <p>uitzondering: verontreinigingen die de oppervlakte-energie v.d. korrelgrenzen verlagen en als dunne film op de korrelgrenzen holten veroorzaken. Vooral Andrade kruip</p>	<p>wordt door bijna alle verontreinigingen verhoogd a) door laagsmeltende fasen aan de korrelgrens</p> <p>b) door toename van het aantal puntfouten en daardoor van zelfdiffusie.</p>
Andrade kruip Nabarro Herring Coble	<p>verlagen en als dunne film op de korrelgrenzen holten veroorzaken. Vooral Andrade kruip</p>	<p>Vooral Nabarro Herring en Coble Kruip</p>
ordening	sterke verlaging $\dot{\epsilon}$	te verwachten verlaging van $\dot{\epsilon}$.

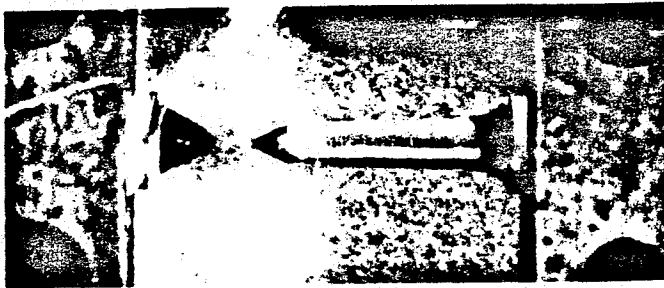
Eigenschap of invloedsfactor	Metaal	Keramisch materiaal
K_{Ic} en G_{Ic} waarde	hoog of zeer hoog zelfs het plateau beneden de taai-bros overgangstemperatuur ligt nog op 35 Mpa \sqrt{m} voor staal	K_{Ic} laag circa 5 Mpa \sqrt{m} te verhogen door - deeltjes versterking - transformation induced toughness - zeer sterk te verhogen door vezelversterking
statische duur belasting	scheurgroei door spanningscorrosie voor sommige metalen in sommige milieus.	subcritische scheurgroei (= spanningscorrosie door waterdamp) wordt statische vermoeiing genoemd en bij "constant strain rate tests" zelfs dynamische vermoeiing: <u>Uiterst verwarrend !</u>
vermoeiing door wisselbelasting	zeer veel gegevens beschikbaar	weinig onderzocht, grote invloed van het milieu (corrosiever- moeiing door vocht)

Literatuur

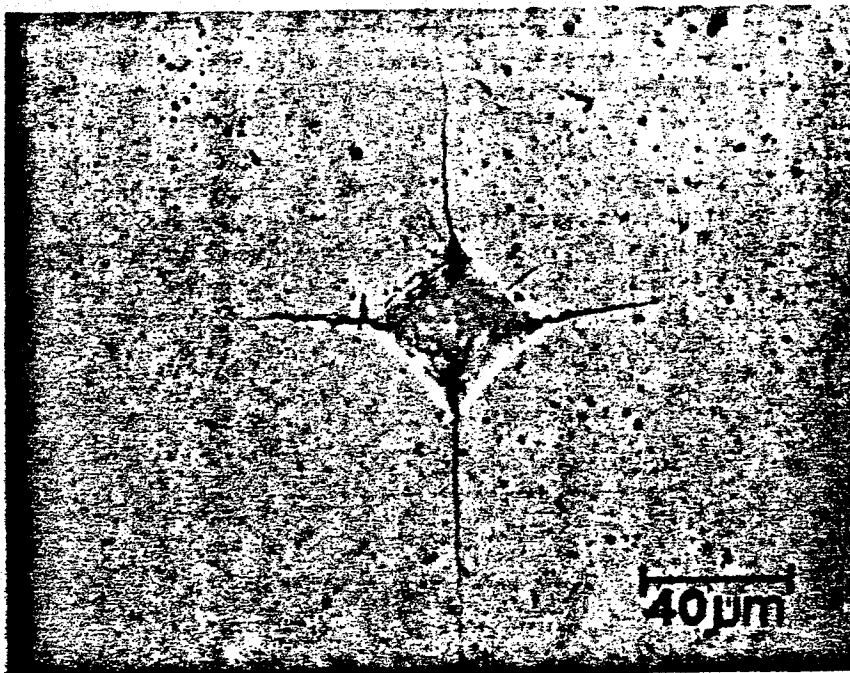
1. Davidge, R.W.
Mechanical behaviour of ceramics, Cambridge 1979
2. Liebowitz, H. (Stokes, R.J.)
Fracture Vol. VII, chapter 4, p. 157, New York 1972
3. A.S.T.M. S.T.P. 745 - Fracture Mechanics for ceramics, p. 46, Chicago 1980
Srinivasan, M., Seshadri, S.G.
4. Bradt, R.C. - Tressler, R.E.
Deformation of ceramic materials
Notis, M.R. p. 1
5. Kriegel, W.W. - Palmour, H.
Mechanical properties of engineering ceramics - London 1961
A.R.C. Westwood p. 89
6. Tasker, P.W. - Gide, A. to Midas
Program for studying extended defects and surfaces in ionic crystals
A.E.R.E. Rept.nr. 9130
7. Tetelman, A.S. - Evily, A.J.
Fracture of structural materials, New York 1967, p. 496
8. Claussen, N.
Ceramics in advanced energy technologies, Petten (1982) p. 51
9. Dörre, E. - Hübner, H.
Alumina, M.R.E. Springer 1984
10. Davis, F. - Palmour, H.
Journal of International Modules (1983) p. 153
11. Scott, K.T. - Cross, A.G.
Energy and Ceramics (Vincenzini, P. ed) Saint Vincent (1979) p. 596
12. Metals handbook 9th ed Vol 1, p. 691



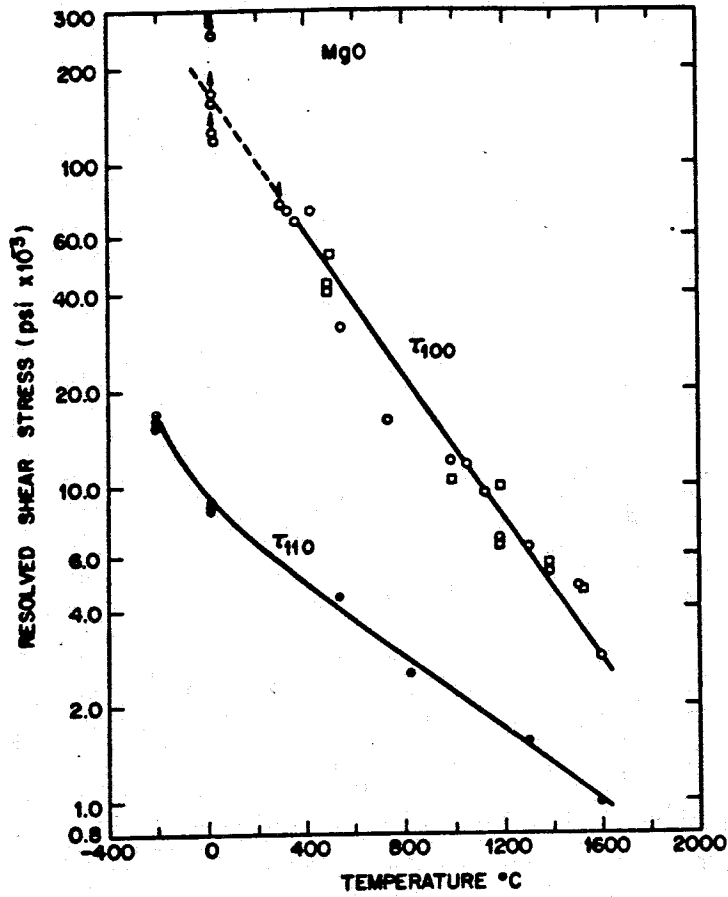
Figuur 1 Trekproeven aan éénkristallen van MgO bij kamertemperatuur (tot 6% plastische rek).



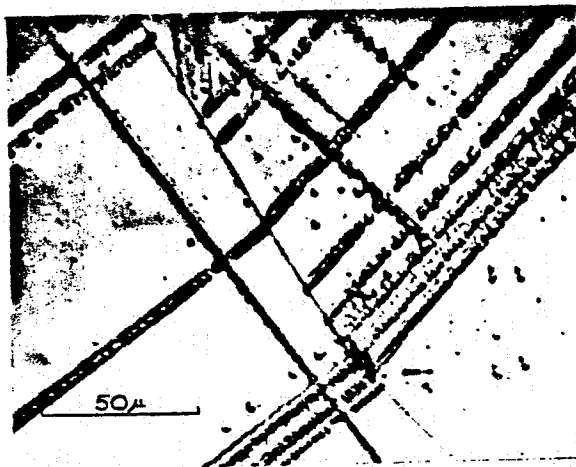
Figuur 2 Sterk ingesnoerde trekstaaf van polykristallijn NaCl, beproefd bij 250°C.



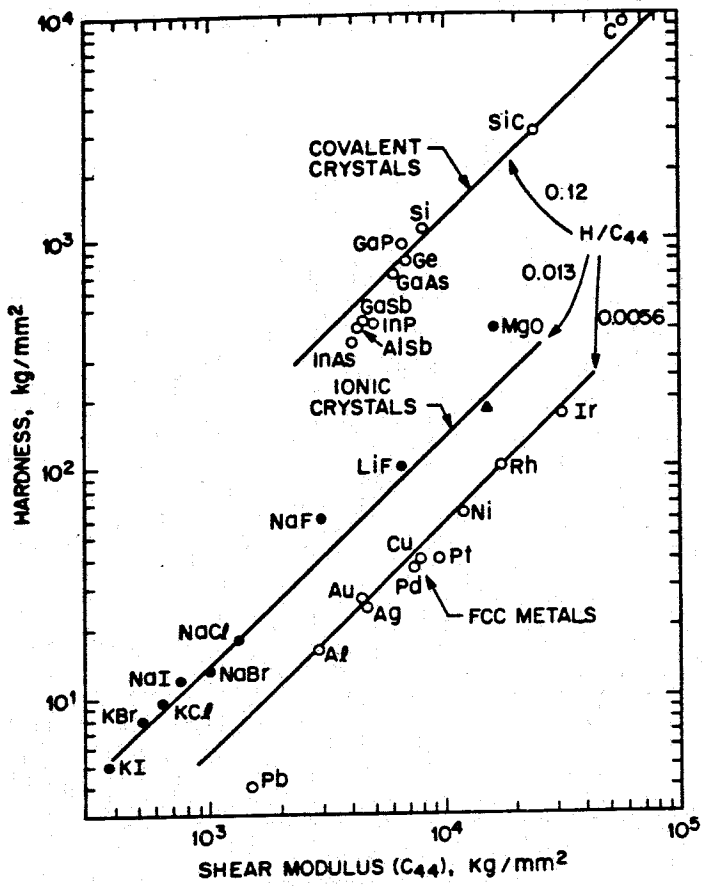
Figuur 3 Vickers hardheidsindrukking in gesinterd SiC bij kamertemperatuur.



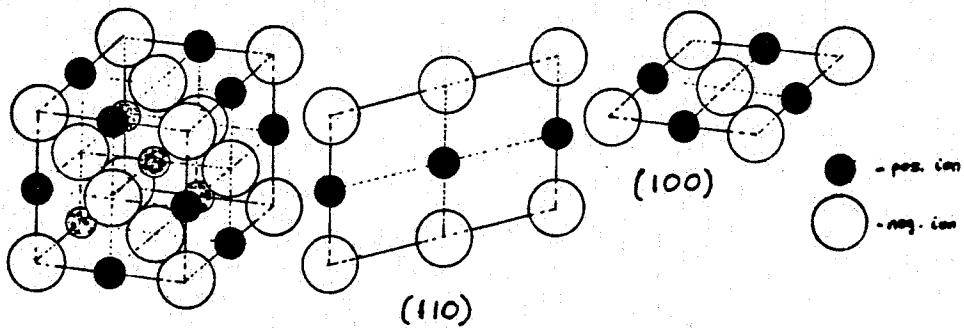
Figuur 4 De zichtspanning voor $\{110\}\langle\bar{1}10\rangle$ en $\{001\}\langle\bar{1}10\rangle$ afschuiving in MgO kristallen als functie van de temperatuur.



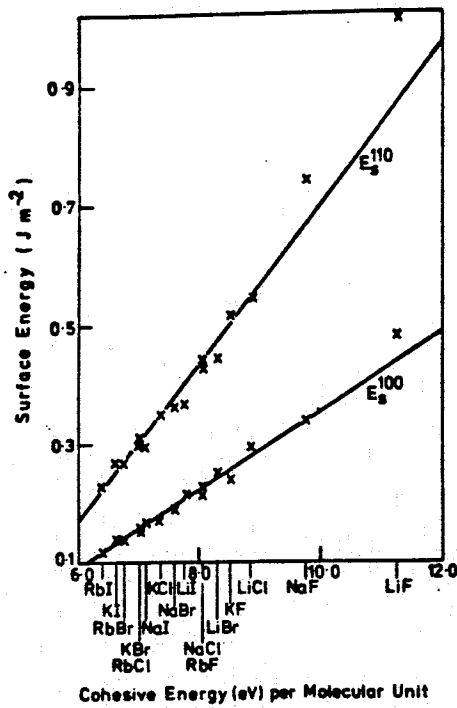
Figuur 5 MgO gedeformeerd bij kamertemperatuur. Scheuren aan de korrelgrens t.g.v. dislocatie pile up. (Dislocaties zichtbaar door etsputten).



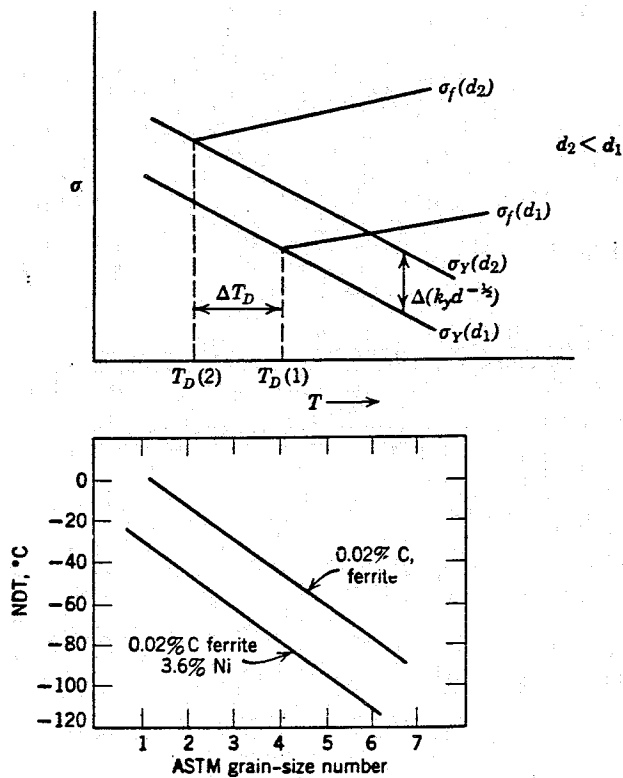
Figuur 6 De hardheid van metalen, ionogene kristallen en covalente keramische materialen als functie van de glijdingsmodulus.



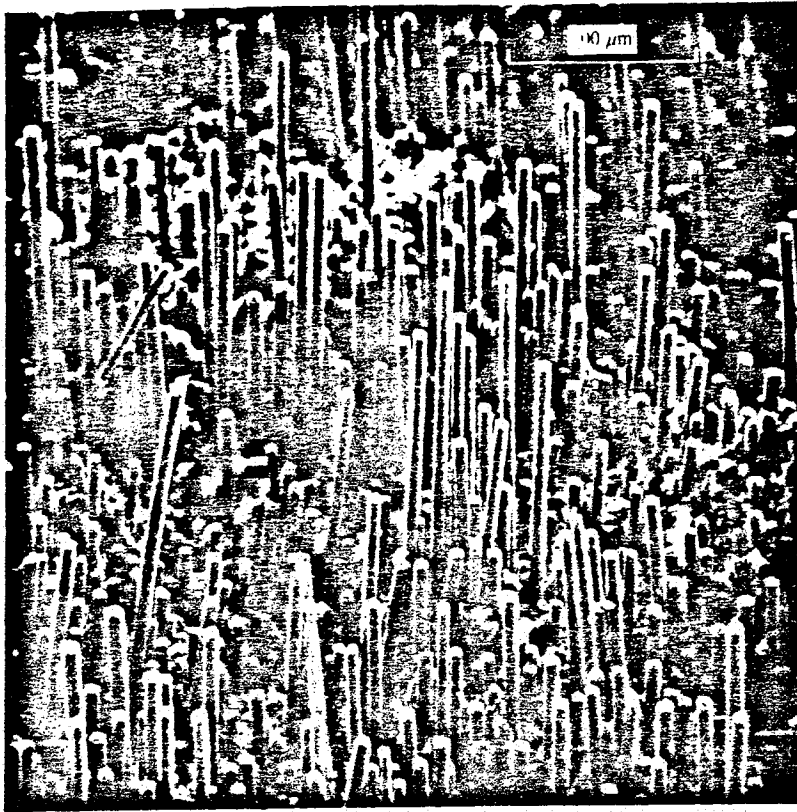
Figuur 7 De structuur van {110} en {100} vlakken in een NaCl structuur.



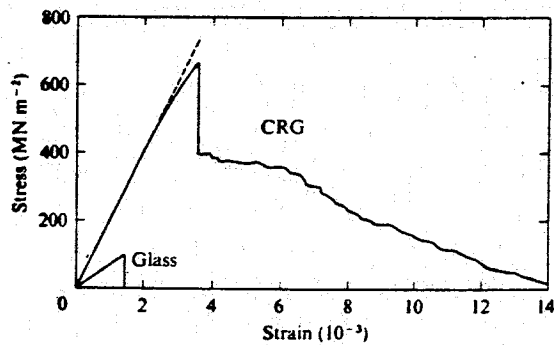
Figuur 8 Oppervlakte energie van {100} en {110} vlakken van alkalihalogeniden als functie van de cohesie energie per molecuul in het rooster.



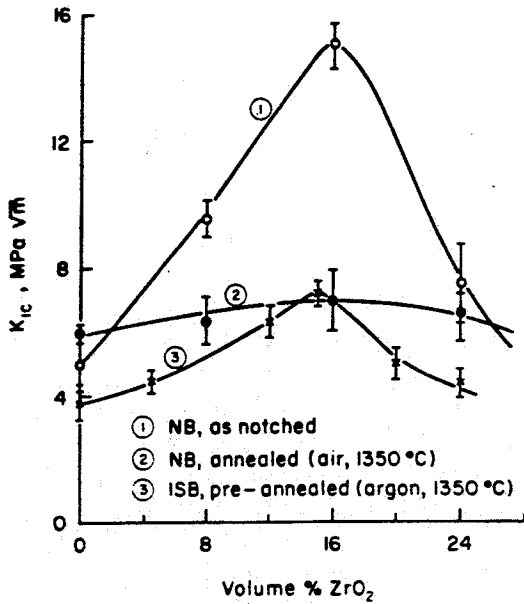
Figuur 9 De N.D.T. (Nil ductility temperature) als functie van het ASTM korrelgrootte getal.



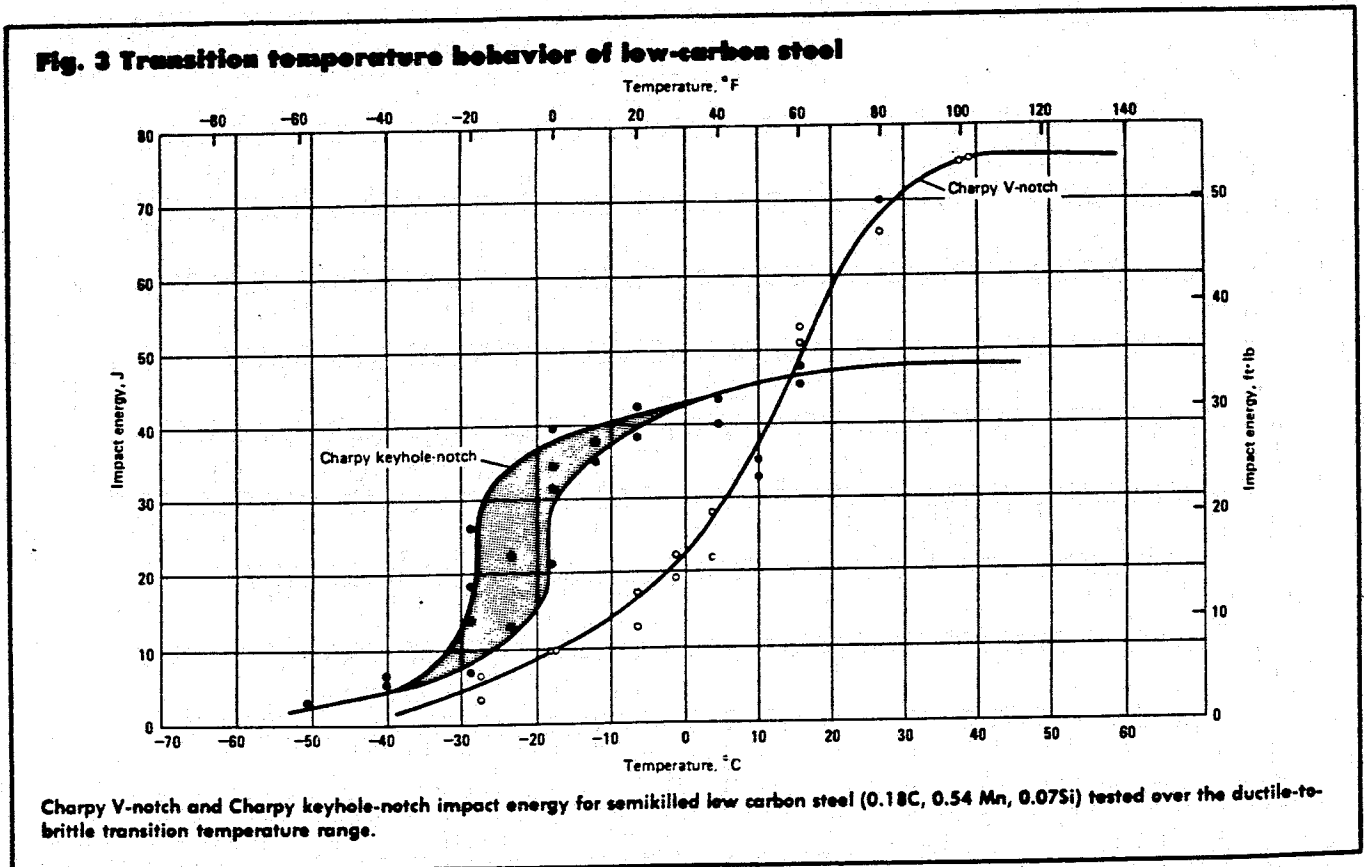
Figuur 10 Breukvlak van koolstof vezel versterkt glas.



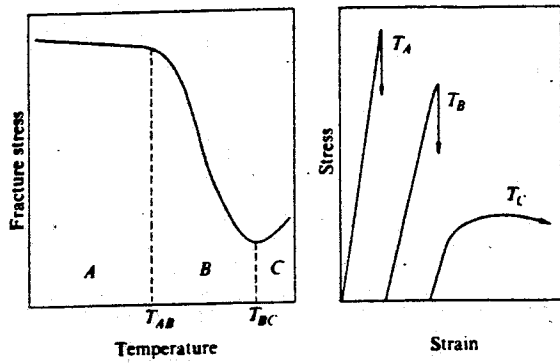
Figuur 11 Spanningsrekdiagram voor koolstofvezel versterkt glas en niet versterkt glas.



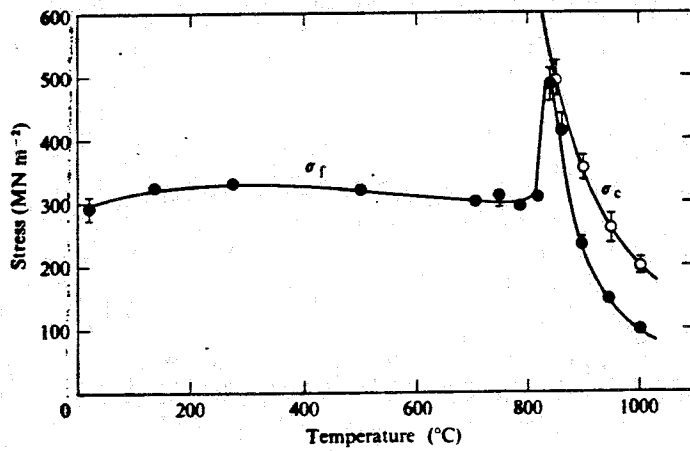
Figuur 12 K_{Ic} waarden van Al_2O_3 met ZrO_2 deeltjes welke kunnen transformeren onder uitzetting.



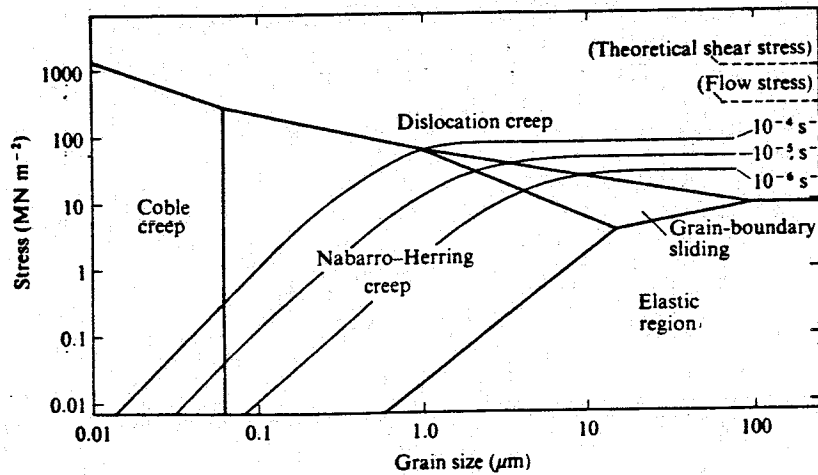
Figuur 13 De kerfslag arbeid als functie van de temperatuur voor koolstof staal (type staal 37) (charpy V en Keyhole).



Figuur 14 Temperatuur afhankelijkheid van de breukspanning voor keramische materialen.



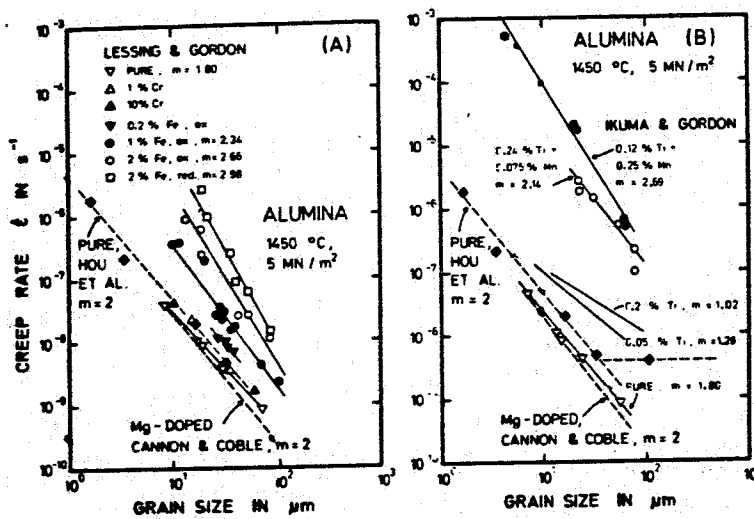
Figuur 15 Temperatuur afhankelijkheid van de breukspanning en van de rek-grens onder compressie voor Al_2O_3 (95%).



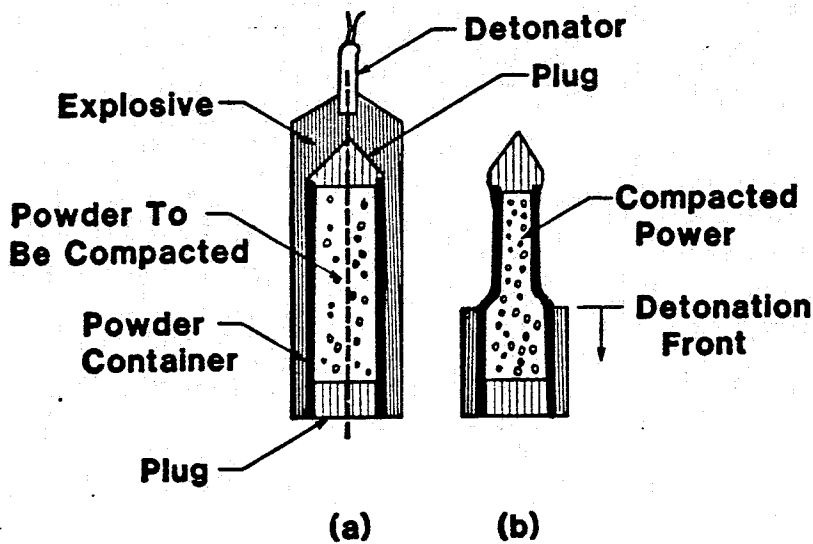
Figuur 17 Deformatiegrafiek van $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.



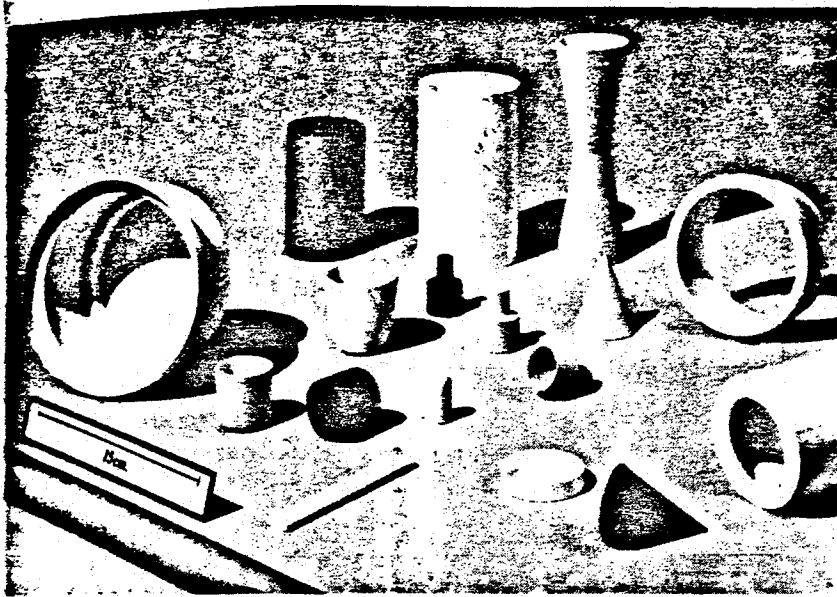
Figuur 18 Silicaatfase aan de korrelgrenzen in MgO.



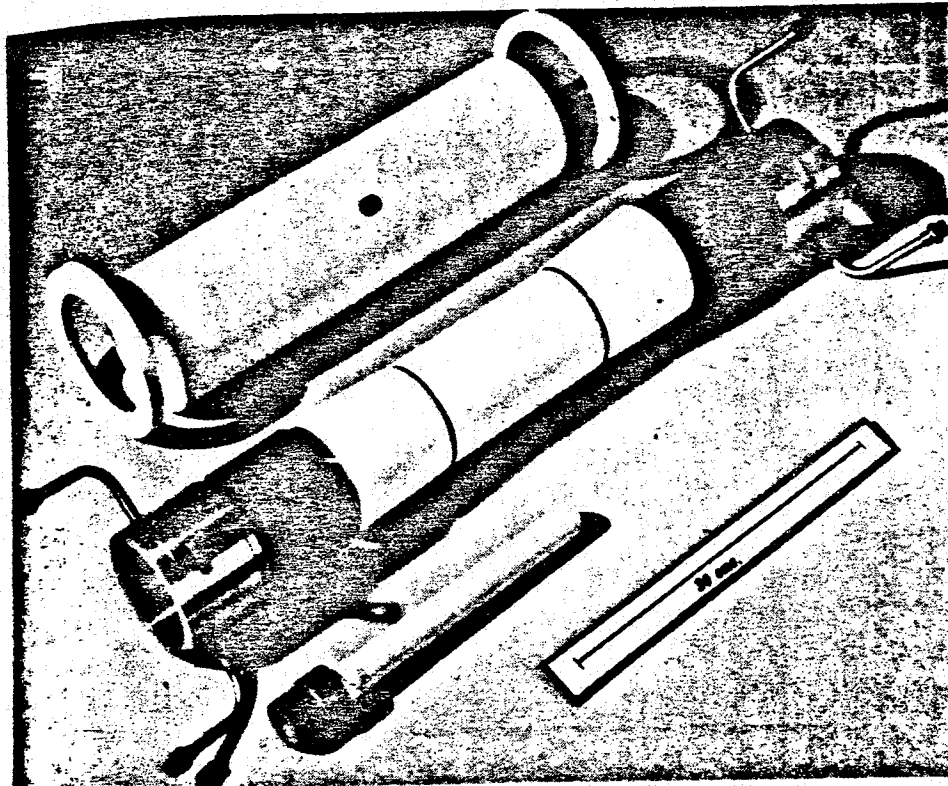
Figuur 19 De kruip-tek-snelheid ($\dot{\epsilon}$) van Al_2O_3 als functie van de korrelgrootte voor zuiver materiaal en voor materialen met dopes.



Figuur 20 Schok-compacteren bij omgevingstemperatuur van een keramisch poeder.



Figuur 21 Vormstukken van keramische materialen (en refractaire metalen) verkregen door plasma-sputten.



Figuur 22 ZrO₂ weerstandsverhittingselement verkregen door plasma-sputten.