

文章编号: 1000-2278(2008)02-0193-06

氧化铝基陶瓷抗热震性的研究进展

张巍 韩亚苓

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳: 110023)

摘要

根据近年来国内外氧化铝基陶瓷抗热震性的研究现状, 简要地介绍了抗热震陶瓷的评价理论, 系统总结了氧化铝基陶瓷材料抗热震性的有关研究进展情况以及目前提高氧化铝基陶瓷抗热震性的几种途径。

关键词 氧化铝基陶瓷, 抗热震, 第二相, 非金属材料, 金属材料

中图分类号: TQ 174.75+8.11 文献标识码: A

材料抗热震性的途径。

1 前言

氧化铝陶瓷具有高强度、高硬度及良好的抗氧化和化学稳定性, 是一种用途广泛的工程陶瓷。但氧化铝基陶瓷材料是以离子键或共价键结合, 位错势垒很高, 材料脆性大, 难以承受剧烈的热冲击, 即其抗热震性较差。在高温环境下使用的陶瓷材料, 需要经受力及应力循环的作用, 环境介质的浸蚀和冲刷以及温度骤变的热震冲击等。从设计角度不但要考虑材料的温度水平, 还要考虑材料承受热震冲击的能力。由于温度急剧变化引起的热冲击应力很大, 如果材料具有塑性, 可以削减应力峰, 缓和应力集中, 吸收冲击力, 防止裂纹的萌生与扩展。陶瓷材料不仅几乎没有塑性, 而且陶瓷一般导热差, 温度变化引起的应力梯度大; 陶瓷材料在热震冲击条件下, 由于各向异性膨胀系数造成的热应力会高达 $80 \sim 100 \text{ MPa}$ ^[1]。因此, 热冲击断裂与损伤是工程陶瓷材料失效的主要方式之一, 也是评价工程陶瓷材料使用性能的一项重要性能指标, 研究陶瓷材料的抗热震性能对于实际使用具有非常重要的意义。

本文将对氧化铝基陶瓷材料抗热震性的有关研究进展情况进行系统地总结, 从陶瓷材料抗热震性的有关理论研究进展情况出发, 简述改善氧化铝基陶瓷

2 陶瓷材料抗热震性的理论研究

抗热震性是指材料承受温度骤变的能力, 它是材料力学性能和热学性能对受热条件的综合反应^[2]。陶瓷材料的热震破坏可分为热冲击作用下的瞬时断裂和热冲击循环作用下的开裂、剥落直至整体破坏两类。鉴于陶瓷材料热震破坏方式的不同, 目前被人们普遍接受的热震评价理论主要有两种: 一种是基于热弹性理论的临界应力断裂理论; 一种是以断裂力学为基础的热震损伤理论^[3-4]。

2.1 热应力断裂理论

热震断裂是指材料固有强度不足以抵抗热冲击温度 ΔT 引起的热应力而产生的材料瞬时断裂。

Kingery 基于热弹性理论, 以热应力 σ_H 和材料固有强度 σ_f 之间的平衡条件作为判断热震断裂的依据, 即:

$$\sigma_H \geq \sigma_f \quad (1)$$

当温度骤变 ΔT 引起的热冲击应力 σ_H 超过了材料的固有强度 σ_f , 则发生瞬时断裂, 即热震断裂。

由于热冲击产生的瞬态热应力比正常情况下的热应力要大的多, 它是以极大的速度和冲击形式作用在物体上, 所以也称热冲击。对于无任何边界约束的

试件, 热应力的产生是由于试件表面和内部温度场瞬态不均匀分布造成的。当试件受到一个急冷温差 ΔT 时, 在初始瞬间, 表面收缩率为 $\alpha \propto \Delta T$, 而内层还未冷却收缩, 于是表面层受到一个来自里层的拉(张)力, 而内层受到来自表面的热应力, 这个由于急剧冷却而产生于材料表面的拉应力表示为:

$$\sigma_t = \frac{E\alpha}{1-\gamma} \times \Delta T \quad (2)$$

式中, E , α , γ 分别为材料的弹性模量、膨胀系数和泊松比。

试件内、外温差随时间的增长而变小, 表面热应力也随之减小, 所以式(2)代表热应力的瞬态峰值。相反, 若试件受急热, 则表面受到瞬态压应力, 内层受到拉应力。由于脆性材料表面受到拉应力比受到压应力更容易引起破坏, 所以陶瓷材料的急冷比急热更危险。

一般将表面热应力达到材料固有强度 σ_f 作为临界状态, 临界温度 ΔT_c 为抗热震系数 R , 根据式(2)可得到下式:

$$R = \Delta T_c = \frac{\sigma_f(1-\gamma)}{E \cdot \alpha} \quad (3)$$

$$R' = \frac{\sigma_f(1-\gamma)}{E \cdot \alpha} K \quad (4)$$

式中, σ_f 为抗拉强度, K 为热传导率。

这两个参数对于精细致密陶瓷比较适用; 而对于颗粒较大、气孔较多的耐火材料并不适用。对于气孔率很小的精细陶瓷, 必须避免热应力裂纹的形成和热冲击应力产生的瞬时快速断裂。从热震断裂抗力公式(3)可以看出, 陶瓷材料应同时具有高的强度、低的弹性模量和低的线性膨胀系数, 才能得到高的热震断裂抗力。

2.2 热冲击损伤理论

材料的热震损伤是指在热冲击应力作用下, 材料出现开裂、剥落直至破裂或整体断裂的热损伤过程。热震损伤理论基于断裂力学理论, 分析材料在温度变化条件下的裂纹成核、扩展及抑制等动态过程, 以热弹性应变能 W 和材料的断裂能 U 之间的平衡条件作为判断热震损伤的依据:

$$W \geq U \quad (5)$$

(C) 当热应力导致的储存于材料中的应变能 W 足

以支付裂纹成核和扩展及新生表面所需的能量 U , 裂纹就形成和扩展。

设有一个半径为 r 的受热球体, 沿径向的温度分布为抛物线型。当球体中心的热应力相当于材料的断裂强度 σ_f 时, 球体所蕴藏的总弹性应变能是:

$$W = \frac{4\pi r^3 \sigma_f^2 (1-\nu)}{3nE} \quad (6)$$

式中, n 是几何因子。

若该弹性应变能因产生了 N 个裂纹面为 $2A$ 的裂纹而消耗殆尽, 则新生裂纹所需的总表面能为:

$$U = 2ANr_f \quad (7)$$

式中, r_f 为新生裂纹的断裂表面能。

由于 $W=U$, 则

$$A = \frac{2\pi r^3 (1-\nu)}{3nEr_f} \sigma_f^2 \quad (8)$$

得到裂纹面 A 与球体截面积 πr^2 之比为:

$$\frac{A}{\pi r^2} = \frac{2(1-\nu)}{3nEr_f} \sigma_f^2 \left(\frac{r}{N} \right) \quad (9)$$

由上式可以看出: 球体越大, 相对于裂纹面积 $A/\pi r^2$ 越大, 热应力裂纹产生就越多, 相对裂纹面积越小。因此裂纹面积是构件损伤的一种量度; $A/\pi r^2$ 越小, 则构件的抗热震损伤能力越强, 若把与试样形状有关的几何因素除外, 其 $A/\pi r^2$ 的倒数可以作为材料热震损伤参数 R^{IV} , 其表达式为:

$$R^{IV} = \frac{Er_f}{\sigma_f^2 (1-\nu)} \quad (10)$$

利用 $K_{IC} = (2Er_f)^{1/2}$ 代入式, 可得

$$R^{IV} = \frac{1}{2(1-\nu)} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_f} \right)^2 \quad (11)$$

根据上式可以看出, 抗热震损伤性能好的材料应具有尽可能高的弹性模量, 断裂表面能和尽可能低的强度。不难看出, 这些要求正好与高热震断裂抗力的要求相反, 或者说, 要提高材料的热震损伤抗力应当尽可能提高材料的断裂韧性, 降低材料的强度。实际上, 陶瓷材料中不可避免地存在或大或小数量不等的微裂纹或气孔, 在热震环境中出现的微裂纹也不总是导致材料立即断裂, 例如: 气孔率为10%~20%的非致密性陶瓷中的热震裂纹往往受到气孔的抑制。这里气孔的存在不仅起着钝化裂纹尖端, 减小应力集中作用, 而且促使热导率下降而起隔热作用; 相反, 致密高

强陶瓷在热震作用下则易发生炸裂。

热冲击对陶瓷材料的损伤主要体现在强度衰减上。一般情况下,陶瓷材料受到热冲击后,残余强度的衰减反映了该材料的抗热冲击性能。

3 氧化铝陶瓷材料抗热震性能的改善

提高陶瓷材料的抗热震性的措施,主要有以下几点:

(1) 减小材料的热膨胀系数;(2) 提高材料的热导率;(3) 减小材料的弹性模量;(4) 提高材料强度。因此,在氧化铝基陶瓷中适当引入第二相,可以起到改善氧化铝陶瓷抗热震性能的作用。第二相的引入可以分为非金属材料 and 金属材料,下面分别阐述。

3.1 氧化铝 / 非金属材料复合抗热震陶瓷

3.1.1 氧化铝- 氧化锆复合抗热震陶瓷

通过在氧化铝陶瓷基体中添加部分稳定的氧化锆,可以提高氧化铝陶瓷的抗热震性^[5-7]。有研究表明^[8],在氧化铝中添加 $w(\text{ZrO}_2)=20\%$ 可使复合陶瓷的热震温度达到 310°C 。 Al_2O_3 中加入 ZrO_2 , 抗热震性的提高归因于较高的断裂功和原始强度,即抑制了热震裂纹的成核,但 ZrO_2 的存在,必然有多种作用机理,如相变微裂纹的出现和裂纹间的相互连接,这会使材料的导热系数降低,对 ΔT_c 来说是负效应,但相变微裂纹的增韧作用对 ΔT_c 是正因素,特别是微裂纹吸收了能量,有助于提高材料的抗热震损伤的能力,可使热震裂纹呈准静态扩展。

3.1.2 氧化铝- 碳化硅复合抗热震陶瓷

碳化硅具有较高的热导率,通过在氧化铝陶瓷基体中添加高热导率的材料,可以迅速的缓解因热震温差产生的热应力。目前,主要采用碳化硅晶须来增韧氧化铝陶瓷^[9]。在氧化铝陶瓷中添加纳米碳化硅颗粒,由于纳米 SiC 颗粒所处晶内、晶间位置的不同,在两相间产生局部张应力或压应力,将影响材料的力学性能,而最有利于提高力学性能的结构是大部分 SiC 颗粒都位于 Al_2O_3 晶粒内,因而,近年来如何在工艺上促使更多的纳米 SiC 颗粒均匀分布于 Al_2O_3 晶粒内,成为国内外科工作者关注的焦点^[10-12]。有研究报道

^[13],在 Al_2O_3 中添加 ZrO_2 和 SiC 共同作用,可使复合

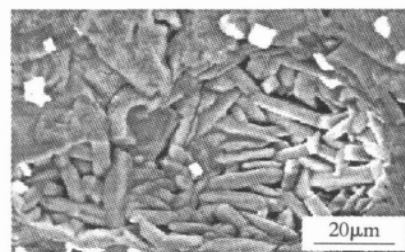


图 1 氧化铝 / 堇青石形成的固溶体在基体中分布的 SEM 照片

Fig.1 Distribution of alumina and cordierite in matrix

陶瓷承受 1200°C 的热震。

3.1.3 氧化铝- 钛酸铝复合抗热震陶瓷

钛酸铝陶瓷具有很低的热膨胀系数和优良的抗热震性^[14-18],通过在氧化铝陶瓷基体中添加低热膨胀系数的材料,可以降低复合陶瓷的热膨胀系数,从而提高氧化铝陶瓷的抗热震性。有研究表明^[19],钛酸铝加入量 $w(\text{钛酸铝})=10\%$ 时,经 $750^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C}$ 水中急冷,抗弯强度提高近 50%,说明添加钛酸铝可显著地改善氧化铝陶瓷的抗热震性。钛酸铝对氧化铝抗热震性改善的程度,与钛酸铝加入后对复相陶瓷的热膨胀系数的影响密切相关,即引入钛酸铝使复合陶瓷的热膨胀系数下降愈多,其改善抗热震性的效果愈好。

3.1.4 氧化铝- 堇青石复合抗热震陶瓷

堇青石具有较高的热导率和较低的热膨胀系数(在 $25\sim 1000^\circ\text{C}$, 平均为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$),在氧化铝陶瓷中添加预先合成的高纯堇青石^[20-21],可以显著提高氧化铝陶瓷的抗热震性。研究认为^[22],在氧化铝中添加 $w(\text{堇青石})=10\%$,陶瓷可获得较高密度,并且复合陶瓷能够承受 1500°C 温差(空冷)的热震破坏。分析其原因,发现在陶瓷内部有许多长柱状晶粒(如图 1),它们纵横交错,无序排布在陶瓷内部,任意一个长柱状晶粒都与周围多个不同走向的条状组织相连接,彼此相互制约和加强。氧化铝颗粒被低熔点的堇青石填充,有效地提高了材料的热导率,可以减少局部热应力。当一个条状组织受力导致变形或开裂时,必然受周围其它条状组织的限制与加强,宏观上表现为强度增加。如果受到热应力,则表现为抗热震性提高。

3.2 氧化铝 / 金属材料复合抗热震陶瓷

目前,金属补强增韧的陶瓷- 金属复合材料的研究日益引起人们的重视。一些新型的陶瓷- 金属复合

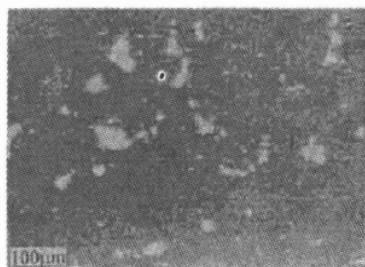


图 2 铜颗粒在复相陶瓷中分布的 SEM 照片

Fig.2 Distribution of Cu in matrix

材料, 如 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 等已被成功地研究出来。上述复合材料的力学性能, 由于金属粒子的引入均得到明显的提高。金属粒子作为第二相引入陶瓷基体内, 实验表明因它能以多种方式阻碍裂纹的扩展, 如裂纹的钝化, 偏转, 钉扎及金属粒子的拔出等, 使得复合材料的抗弯强度和断裂韧性得以改善。

3.2.1 氧化铝- Cu 复合抗热震陶瓷

在陶瓷基体中加入一定量的金属 Cu 颗粒可以改善陶瓷的力学性能。有研究表明^[23], 在氧化铝陶瓷基体中, 引入 5%(体积比) 的金属铜颗粒 (图 2), 经过热压烧结得到的 Al_2O_3 - Cu 复相陶瓷明显地提高了 Al_2O_3 陶瓷的强度韧性, 降低了弹性模量, 增大了导热系数, 从而改善了材料的抗热震性能。

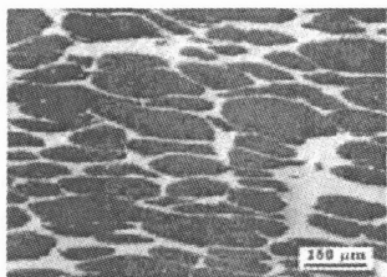
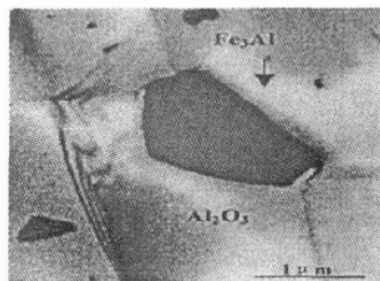
3.2.2 氧化铝- Ni 复合抗热震陶瓷

在氧化铝陶瓷基体中添加镍, 可以制取兼有金属材料良好的延展性和导热性以及陶瓷材料良好的耐热、耐磨性的复合材料, 成为开拓陶瓷材料应用领域的重要方向, 而金属材料与陶瓷材料之间的润湿性研究是制备这类复合材料的关键。目前, 已有研究^[24]分析了熔融 Ni 与固态多晶 α 型 Al_2O_3 间的润湿行

为。结果表明, 在 1773~1873 K 温度范围内, 温度对初始接触角的影响不大, 约为 115° ; 熔融 Ni 与固态多晶 α 型 Al_2O_3 间发生反应, 在界面生成 45 %Al- 12 %Ni- 43 %O 物质, 接触角随着时间的延长而下降, 由此判定熔融 Ni 与固态多晶 α 型 Al_2O_3 间的润湿行为为反应润湿。复合抗热震陶瓷的设计思路目前更加有所拓宽, 如纤维复合或叠层复合, 使一个方向或一个平面内的某些热力学性能得到专门的加强。Chen^[25]等人发现 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}\cdots$ 叠层复合材料中也有补强增韧的作用, 其机理是在 Al_2O_3 层中造成残余压应力, 而金属的延展性则能钝化裂纹, 当然这种材料的抗热震性较之单纯的 Al_2O_3 必有明显的改观^[26]。研究表明^[27], 采用热压方法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{Ni}$ 网状复合材料, 通过压痕- 淬火法在 300~900°C 淬火温差范围内, 复合材料的抗热震性能明显高于单相 Al_2O_3 陶瓷。

3.2.3 氧化铝- 金属间化合物 Fe_3Al 复合抗热震陶瓷

金属间化合物是两种金属以整数比或在接近整数比的一定范围内形成的化合物。金属间化合物的结构与组成它的两金属组元的结构不同, 形成有序的超点阵结构。由于金属间化合物具有长程有序的超点阵结构, 使它们具有许多特殊的物理化学和力学性质。金属颗粒增韧补强陶瓷材料效果明显, 但是, 由于金属颗粒的添加使得陶瓷材料的熔点和抗氧化性能降低; 另外金属与陶瓷的润湿性差, 能加入到陶瓷材料中的金属的量会受到限制, 也就是说, 金属对于陶瓷材料强度提高的量是有限度的。由于金属间化合物的原子长程有序排列和原子间金属键和共价键共存的特性, 其使用温度可介于金属超硬合金和陶瓷之间 (1100~1400°C)。金属间化合物相对于金属它是脆性

图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{Ni}$ 体积分数复合材料组织Fig.3 Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{Ni}$ composite图 4 $\text{Fe}_3\text{Al(p)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的 TEM 照片Fig.4 TEM image of $\text{Fe}_3\text{Al(p)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite

材料,而相对于陶瓷它又具有一定的塑性。利用金属间化合物的性能介于金属和陶瓷之间的特点,设计一种金属间化合物/陶瓷复合材料可消除金属增韧陶瓷材料的一些弊端,同时金属间化合物陶瓷材料各自的缺点可以通过彼此的优点所弥补。有研究报道^[28],利用热压烧结成功制备了新型 Fe_3Al 金属间化合物增韧 Al_2O_3 陶瓷基复合材料(如图 4),结果表明, Fe_3Al 的加入使复合材料的抗热震性能明显改善, ΔT_c 由单相的 200°C 提高至复合材料的 400°C 。

4 结束语

材料的抗热震性与材料的各种物理性能密切相关,但是,它不是材料的物理性能。对于选定的材质,其物理性能虽已确定,我们仍然可以根据所选材质的具体特点,通过工艺过程的优化调整控制,提高材料的抗热震性能。

陶瓷材料的抗热震性能对材料在高温下的使用具有非常大的影响,由于抗热震问题的复杂性,至今还未建立起一个十分完善的理论。因此,通过引入第二相来提高氧化铝陶瓷材料的抗热震性,无论是引入非金属材料,还是单质金属,金属间化合物,都必须结合具体的使用要求和条件,综合考虑各种因素的影响,同时必须和实际经验相结合。

参考文献

- 董艳玲,王为民.陶瓷材料抗热震性的研究进展.现代技术陶瓷,2004,32(1):37-41
- 宋世学,艾兴,黄传真.结构陶瓷抗热震性能及其机理的研究进展.陶瓷学报,2002,23(4):27-31
- 焦绥隆, Bcorsa C E. 氧化铝/碳化硅纳米复合陶瓷的力学性能和强化机理.材料导报,1996,10(增):89-93
- 王昕,谭训彦,尹衍升等.纳米复合陶瓷增韧机理分析.陶瓷学报,2000,21(2):107-111
- P. Vena, D. Gastald, R. Contro, et al. Finite element analysis of the fatigue crack growth rate in transformation toughening ceramics. International Journal of Plasticity, 2006,22: 895-920
- M. Holmquist. Alumina/alumina composite with a porous zirconia interphase processing, properties and component testing. J. Euro. Ceram Soc., 2000, 20: 599-606

- 尹衍升,李嘉.氧化锆陶瓷及其复合材料.北京:化学工业出版社,2004:7-8
- 马南钢,朗静,施占华.结构陶瓷的抗热震性能研究.武汉交通科技大学学报,1996,20(5):527-531
- Paul F. B., Chun H. H., Kathleen B. A., et al. Influence of reinforcement content and diameter on the r-curve response in SiC-whisker-reinforced alumina. J. Am Ceram Soc., 1996, 79(2): 298-304
- Stenizte M., Derby B., Richard J. B. Alumina/Silicon Carbide Nanocomposite by Hybrid Polymer/Power Processing Microstructures and Mechanical Properties. Am Ceram Soc., 1998, 81(1): 41-48
- 孙旭东,李继光,张民等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 纳米陶瓷复合材料的强化机理.金属学报,1999,35(8):879-882
- 艾红军,修稚萌,秦小梅等. $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}$ 纳米陶瓷复合材料的制备及力学性能.东北大学学报(自然科学版),2002,23(5):451-454
- 矫义来,韩亚苓,王双等. ZrO_2 粉料在 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}$ 纳米复合陶瓷中的作用.沈阳工业大学学报,2005,27(4):389-392
- Nitin P. P., Stephen J. B., Helen M. C. Flaw tolerance and crack resistance properties of alumina-aluminium titanate composites with tailored microstructures. J. Am. Ceram Soc., 1993, 76(9): 2312-2320
- Hasselmann D. P. H., Kimberly Y. D. Effect of thermal history on the thermal diffusivity and thermal expansion of an alumina-aluminium titanate composite. J. Am. Ceram Soc., 1993, 76(9): 2180-2184
- Uhlenhut H., Pandolfelli V. C., Salvini V. R., et al. Production of alumina-aluminium titanate compositions by infiltration. Ceramica, 1994, 40(2): 1-4
- Barolome J. F., Requwra J., Moya J. S., et al. Cyclic fatigue crack growth resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{TiO}_5$ compositions. Acta Mater., 1996, 44(4):1361-1370
- 韩亚苓,张巍,于祥鹤等.氧化铝-钛酸铝-莫来石复相陶瓷抗热震性研究.沈阳工业大学学报,2007,29(5):501-505
- 薛明俊,孙承绪.改善氧化铝陶瓷抗热震性初探.华东理工大学学报,2001,27(6):701-703
- 刘永杰,孙杰,王英姿.堇青石材料的应用.山东冶金,2002,24(3):34-36
- 陈国华,刘心宇.高能球磨对堇青石基陶瓷的相组成和相变机理的影响.中国有色金属学报,2003,13(6):1420-1424
- 韩亚苓,张巍,潘斌斌等. Al_2O_3 /堇青石陶瓷的制备和抗热震性能研究.沈阳工业大学学报,2007,29(4):380-384
- 王永庆,周科之.金属铜颗粒对氧化铝陶瓷抗热震行为的影响

- 响.佛山陶瓷, 2000, 10(6): 5-7
- 24 肖锋, 杨火明, 傅亚等. 熔融 Ni 与固态多晶 α 型 Al_2O_3 的润湿现象. 材料科学与工程学报, 2006, 24(1): 74-76
- 25 Chen Z., Mecholsky J. J. Damage - tolerant laminated composites in thermal shock. J. Mat. Sci., 1993, 28(12): 6365 - 6371
- 26 张彪, 郭景坤, 诸培南等. 抗热震陶瓷材料的设计. 硅酸盐通报, 1995, 14(3): 35-40
- 27 张芳, 王介强, 辛宁等. $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%\text{Ni}$ 网状复合材料抗热震性研究. 金属学报, 2001, 37(5): 551-554
- 28 李嘉, 尹衍升, 龚红宇等. $\text{Fe}_3\text{Al(p)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基复合材料的抗热震性能. 无机材料学报, 2005, 20(2): 407-412

PROGRESS OF INVESTIGATION ON THERMAL SHOCK RESISTANCE OF Al_2O_3 -BASED CERAMICS

Zhang Wei Han Yaling

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023)

Abstract

The state of investigation on thermal shock resistance of Al_2O_3 -based ceramics at home and abroad in recent years and the theories of ceramic thermal resistance were briefly described, and the progress of investigation in thermal shock resistance of Al_2O_3 -based ceramics and several approaches to improve the thermal shock resistance of Al_2O_3 -based ceramics were summarized.

Keywords Al_2O_3 -based ceramics, thermal shock resistance, second phase, inorganic materials, metal materials