

Waldemar Pyda¹, Jadwiga Brzezińska-Miecznik², Zbigniew Pędzich³, Anna Pyda⁴
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-079 Kraków

WPLYW METODY WPROWADZANIA Al_2O_3 DO TWORZYW 3Y-TZP NA ICH MIKROSTRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI

Przedstawiono dwie metody wprowadzenia wtrąceń Al_2O_3 do polikrystalicznej osnowy tetragonalnego dwutlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (3Y-TZP) oraz zbadano ich wpływ na mikrostrukturę i właściwości kompozytów 3Y-TZP/ Al_2O_3 . Pierwsza metoda polegała na fizycznym mieszanii składowych proszków w warunkach intensywnego mielenia. Druga wykorzystywała możliwości techniki współstrącania chemicznie jednorodnych osadów z wodnych roztworów soli cyrkonu, itru i glinu z następczą krystalizacją w warunkach prażenia. Próbkę do badań formowano metodą prasowania izostatycznego proszków pod ciśnieniem 300 MPa, a następnie spiekano swobodnie w powietrzu przez 2 h w temperaturach 1500÷1650°C. Kompozyty zawierały od 0 do 20% obj. wtrąceń o rozmiarach zależnych od użytej metody otrzymania proszków. Scharakteryzowano morfologię wytworzonych proszków, ich skład fazowy, mikrostrukturę wyprasek oraz spieczonych tworzyw. W przypadku optymalnie zagęszczonych tworzyw zmierzono wytrzymałość na zginanie i odporność na pękanie. Metoda współstrącania z udziałem kationów glinu umożliwiła wytworzenie kompozytów zawierających wtrącenia korundu o rozmiarach leżących w zakresie nanometrycznym (100÷500 nm) i znacznie mniejszych w porównaniu z metodą fizycznego mieszania (300÷1200 nm). Kompozyty te miały podwyższoną wytrzymałość mechaniczną przy nieznacznie zmniejszonej odporności na pękanie.

Słowa kluczowe: dwutlenek cyrkonu, tlenek glinu, kompozyt ziarnisty, współstrącanie, mikrostruktura

EFFECT OF A METHOD OF Al_2O_3 INCORPORATION INTO 3Y-TZP MATERIALS ON THEIR MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES

In the study, two methods of incorporation of Al_2O_3 inclusions into a polycrystalline matrix of tetragonal zirconia stabilised with yttria (3Y-TZP) were used and their influence on a microstructure and properties of 3Y-TZP/ Al_2O_3 composites has been studied. The first method consisted in physical mixing of component powders by means of intensive milling. The second one utilised possibilities of the co-precipitation method of chemically homogeneous deposits followed by their calcination. An aqueous solution of zirconium, yttrium and aluminium salts was used. Green compacts were shaped by cold isostatic pressing under a pressure of 300 MPa and then they were pressurelessly sintered for 2 h at 1500÷1650°C in air. The composites contained from 0 to 20 vol.% of inclusions of a size which depended on the powder preparation method applied. Morphology and phase composition of the powders, microstructure of the green compacts and sintered materials was characterised. Bending strength and fracture toughness was measured in the case of the bodies of optimal density. The co-precipitation method with participation of aluminium cations enables to produce the composites which contained the alumina inclusions of the size falling in the nanometric range (100÷500 nm). The inclusions derived from this method were much smaller than those derived from the physical mixing one (300÷1200 nm). The composites with the former inclusions showed increased values of mechanical strength and slightly decreased values of fracture toughness.

Key words: zirconia, alumina, particulate composites, co-precipitation, microstructure

WSTĘP

Przygotowanie proszków do otrzymania kompozytów z osnową ceramiczną powinno charakteryzować się szczególną starannością. Wiąże się to z jednej strony z typowym zjawiskiem obniżenia spiekalności proszków związanej z obecnością inertywnych cząstek drugiej fazy prowadzącej do podwyższenia porowatości materiałów spiekanych swobodnie, a z drugiej z koniecznością zapewnienia odpowiedniej jednorodności rozprowadzenia wtrąceń w mikrostrukturze kompozytu oraz uzyskania korzystnego rozkładu wielkości tych wtrąceń.

Proszki do wytwarzania kompozytów z osnową ceramiczną w typowy sposób otrzymuje się drogą fizycz-

nego mieszania proszków osnowy i fazy wzmacniającej, stwarzając warunki zapewniające homogeniczność układu w skali pojedynczych cząstek składowych proszków. Jeśli mieszanie zachodzi w środowisku cieczy, konieczna jest kontrola zjawisk powierzchniowych poprzez sterowanie np. elektrostatycznymi siłami odpychania cząstek związanymi z elektryczną warstwą podwójną. Składowe proszki zazwyczaj wymagają wstępnej obróbki, mającej na celu usunięcie zanieczyszczeń ograniczających wytrzymałość mechaniczną, modyfikację stanu zaglomerowania cząstek proszków i wyselekcjonowanie potrzebnej frakcji ziarnowej.

^{1,2,3} dr inż., ⁴ mgr inż.

Alternatywnie proszki kompozytowe można preparować metodami chemicznymi. Te specjalne techniki pozwalają nie tylko na precyzyjną kontrolę czystości układu, ale również na otrzymanie proszków o rozmiarach cząstek w zakresie nanometrycznym, który jest nieosiągalny technikami fizycznego mieszania. Stwarzają one zatem możliwości wytwarzania nanokompozytów charakteryzujących się rozmiarem cząstek ≤ 100 nm.

Celem prezentowanej pracy było określenie wpływu, jaki ma metoda fizycznego lub chemicznego wprowadzania wtrąceń korundowych do osnowy tetragonalnego dwutlenku cyrkonu stabilizowanego 3% mol. Y_2O_3 (3Y-TZP) na mikrostrukturę i właściwości kompozytów zagęszczanych w warunkach spiekania swobodnego. Zainteresowanie wprowadzaniem wtrąceń korundu do osnowy 3Y-TZP wynika z faktu, iż dla kompozytu zawierającego 20% tych wtrąceń możliwe jest uzyskanie superwytrzymałego tworzywa o wytrzymałości na zginanie wynoszącej 2,4 GPa w temperaturze pokojowej [1].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zastosowano dwie metody wprowadzania wtrąceń Al_2O_3 do polikrystalicznego tworzywa 3Y-TZP złożonego z ziaren roztworu stałego 3% mol. Y_2O_3 w ZrO_2 . Pierwsza z nich wykorzystywała metodę współstrącania i prażenia osadów zawierających wszystkie potrzebne kationy. Druga polegała na fizycznym mieszanii proszków roztworu stałego 3% mol. Y_2O_3 w ZrO_2 z proszkiem $\alpha-Al_2O_3$. Aby zapewnić porównywalny rozmiar ziaren osnowy w kompozytach wytworzonych obydwoma metodami, proszek cyrkonowy do metody fizycznego mieszania spreparowano również drogą współstrącania. W obydwu przypadkach udział dodatku Al_2O_3 mieścił się w zakresie od 0 do 20% obj.

Technika współstrącania z udziałem kationów glinu

Solami glinu i cyrkonu użytymi do przygotowania proszków kompozytowych metodą współstrącania były odpowiednio: azotan glinu ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; cz.d.a.) i tlenochlorek cyrkonu ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; cz.). Kation itru wprowadzano do układu w postaci YCl_3 , który otrzymano poprzez rozpuszczenie w kwasie solnym potrzebnej naważki Y_2O_3 (o czystości 4N). Wodne roztwory azotanu glinu ($1,712 \pm 0,015$ M: \pm oznacza przedział ufności na poziomie ufności 0,95), tlenochloru cyrkonu ($1,852 \pm 0,006$ M) i chlorku itru mieszano ze sobą w proporcjach zapewniających założony skład tlenkowy tworzywa i wprowadzano do intensywnie mieszanego roztworu amoniaku (3,55 M). Proporcje roztworów strącanego i strącającego zapewniały pH = 8,5 na zakończenie procesu. Zachowanie tego warunku jest konieczne do uzyskania ilościowego strącania glinu, który wykazu-

je właściwości amfoteryczne. W środowisku silnie alkalicznym przechodzenie glinu do przesączu nie pozwoli na utrzymanie założonego składu chemicznego współstrąconego osadu.

Otrzymane w opisany sposób osady przemywano 3-krotnie wodą z dodatkiem amoniaku (pH = 8,5), potem suszono, a następnie poddawano prażeniu w temperaturze 1100°C przez 2 h i mielono. Przed mieleniem proszki dodatkowo przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony Cl^- w przesączu. Miało to na celu usunięcie resztkowych ilości najprawdopodobniej salmiaku (NH_4Cl), których nie usunięto we wcześniejszych etapach preparatyki. Warunki prażenia i mielenia dobrano w taki sposób, aby finalny proszek miał powierzchnię właściwą ~ 15 m² · g⁻¹. Mielenie wykonano w młynie mieszadłowym mielnikami TZP (TOSOH) o średnicy wynoszącej 2 mm, w środowisku wody destylowanej.

Technika fizycznego mieszania

Do przygotowania jednorodnych mieszanin proszków cyrkonowego i korundowego wykorzystano proszek ZrO_2 zawierający 3% moli Y_2O_3 w roztworze stałym otrzymany metodą współstrącania i prażenia w temperaturze 1100°C przez 2 h oraz proszek $\alpha-Al_2O_3$ produkcji firmy Nabaltec o symbolu NABALOX No 625-31MF (bez dodatku MgO). Nośnikami potrzebnych kationów do otrzymania proszku cyrkonowego były tak jak poprzednio tlenochlorek cyrkonu i tlenek itru rozpuszczone w kwasie solnym.

Homogenizację mieszanin przeprowadzono w młynie mieszadłowym w środowisku wody destylowanej, stosując mielniki TZP (TOSOH) o średnicy 2 mm i czas homogenizacji 2 h. W trakcie homogenizacji wartość pH utrzymywano na poziomie 7,5. Zapewnia to efekt tzw. heterokoagulacji polegający na tym, że ziarna odmiennych faz przyciągają się do siebie, zaś jednakowych odpychają. Efekt ten sprzyja homogenizacji układów. Ujednorodnione mieszaniny suszono do stałej masy. Wyjściowe proszki cyrkonowy i $\alpha-Al_2O_3$ poddano identycznej procedurze mielenia jak ich mieszaniny.

Formowanie i spiekanie

Do proszków przygotowanych każdą z opisanych metod dodano 5% emulsji olejowej jako środka poślizgowego. Próbkę w kształcie dysków o średnicy 23 mm oraz wysokości 3 mm lub płytek o wymiarach 60 x 70 x 2 mm³ formowano metodą prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem odpowiednio 50 i 35 MPa, a następnie doprasowywano izostatycznie pod ciśnieniem 300 MPa. Wypraski spiekano w powietrzu w piecu z elementami oporowym Superkanthal w temperaturach z zakresu 1500÷1650°C, stosując postęp grzania 5°C/min i wytrzymanie w zadanej temperaturze przez 2 godz. W za-

kresie od temperatury pokojowej do 450°C zastosowano postęp grzania wynoszący 2°C/min, aby uchronić próbki przed zmianami wynikającymi z uwalniania się pary wodnej i produktów rozkładu oleju ze środka poślizgowego. W przypadku spiekania płytek do cyklu spiekania wprowadzono krok przetrzymania przez 6 godz. w temperaturze 1000°C w celu ograniczenia skutków różnicowego spiekania się drobnodispersyjnych proszków układu.

Metodyka badań

Powierzchnię właściwą proszków zmierzono jednopunktową metodą BET, wykorzystując adsorpcję azotu w temperaturze -196°C. Próbki odgazowywano w próżni w 150°C. Wielkość krystalitów faz obecnych w proszkach oceniono metodą rentgenowską, wykorzystując poszerzenie wybranych pików rentgenowskich oraz standardowe oprogramowanie dyfraktometru X'PERT Pro firmy Philips. Gęstość względną wyprasek obliczono na podstawie znajomości ich masy, wymiarów geometrycznych i składu fazowego. Rozkłady wielkości porów w wypraskach zmierzono metodą porozymetrii rtęciowej. Spieczone próbki poddano pomiarom gęstości metodą Archimedesusa oraz składu fazowego metodą rentgenowską. Badania właściwości mechanicznych i obserwacje z zachowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego wykonano w przypadku próbek tworzyw maksymalnie zagęszczonych.

Badania wytrzymałości na zginanie wykonano na próbkach w kształcie belek o wymiarach 2 x 2 x 25 mm³

wyciętych za pomocą piły diamentowej z płytek o wymiarach 60 x 70 x 2 mm³. Zastosowano test trójpunktowego zginania przy rozstawie podpór wynoszącym 20 mm i szybkości posuwu poprzecznicę wynoszącej 2 mm/min. Rozciąganiu poddawana była ściana belki powstała po cięciu piłą diamentową bez stosowania dodatkowej obróbki mechanicznej. Pomiar odkształcenia za pomocą tensometru umożliwił wyznaczenie modułu sprężystości.

Pomiar odporności na pękanie tworzyw wykonano metodą nakłuwania polerowanych powierzchni próbek węgląnikiem Vickersa pod obciążeniem 98,1 N i przy czasie jego wytrzymania wynoszącym 10 s. Wartości współczynnika krytycznej intensywności naprężeń, będącego miarą odporności na pękanie, obliczono, korzystając z formalizmu matematycznego zaproponowanego przez Niiharę [2] dla modelu pęknięcia Palmqvista.

W tekście oznaczenie W nadano próbkom otrzymanym z proszków przygotowanych metodą współstrącania, zaś F - z proszków pochodzących z metody fizycznego mieszania. Liczby pojawiające się za literami W i F oznaczają udział objętościowy cząstek korundu w mieszaninie.

WYNIKI I DISKUSJA

Charakterystyka proszków i wyprasek

W tabeli 1 zestawiono wyniki pomiarów powierzchni właściwej badanych proszków, obliczone na ich podstawie średnice zastępcze cząstek proszków oraz wyniki pomiarów składu fazowego i wielkości krystalitów me-

TABELA 1. Podstawowe charakterystyki proszków serii W i F. Użyte symbole oznaczają: S_{wpr} i S_{wpm} - powierzchnia właściwa proszków prażonych przed i po mieleniu, t - czas mielenia, d_{BET} - średnica zastępcza cząstki, V_j - udział ZrO₂ o symetrii jednoskośnej (dopełnieniem do 100% jest ZrO₂ o symetrii tetragonalnej), D_t i D_j - rozmiar krystalitów fazy tetragonalnej i jednoskośnej wyznaczony na podstawie poszerzenia połówkowego pików (111) t i (11-1) j , S_{wz} i S_{wo} - powierzchnia właściwa po 2 h homogenizacji i wartość obliczona przy zastosowaniu reguły mieszania, D_{kor} - wielkość krystalitów korundu zmierzona na podstawie poszerzenia połówkowego pików (113) i (104) odpowiednio w przypadku proszku W20 i F100

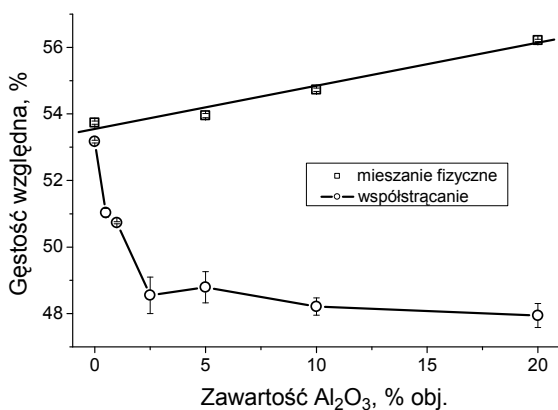
TABLE 1. Basic characteristics of the powders of the W and F series. Symbols used denote: S_{wpr} and S_{wpm} - specific surface area of the powders before and after milling, respectively, t - milling time, d_{BET} - equivalent particle size, V_j - monoclinic zirconia content (a supplement to 100% is tetragonal zirconia), D_t and D_j - a size of tetragonal and monoclinic crystallites determined from the X-ray line broadening of a (111) t and (11-1) j peak, respectively, S_{wz} and S_{wo} - specific surface area after homogenisation for 2 h and a value calculated from the rule of mixture, D_{kor} - alumina crystallite size determined from the X-ray line broadening of a (113) and (104) peak for the W20 and F100 powder, respectively

Udział Al ₂ O ₃ % obj.	Seria W - proszki współstręcane								Seria F - mieszaniny fizyczne						
	t h	S_{wpr} m ² /g	S_{wpm} m ² /g	d_{BET} nm	V_j %	D_t nm	D_j nm	D_{kor} nm	S_{wz} m ² /g	S_{wo} m ² /g	d_{BET} nm	V_j %	D_t nm	D_j nm	D_{kor} nm
0	2	9,0	15,1	65	48	32	30	—	14,8 ±0,6	14,8	66 ±3	73	22	39	—
0,5	2	8,4	13,2	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0	2	9,6	14,0	71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	3,5	8,8	15,3	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	2	9,1	15,7	64	23	29	16	—	14,2 ±0,5	14,6	—	—	22	39	126
10,0	5,5	4,4	12,5	82	29	17	10	—	14,0 ±0,5	14,3	—	—	22	39	126
20,0	2	23,8	30,8	34	39	15	11	91	13,5 ±0,5	13,8	—	—	22	39	126

todą rentgenowską. Wyniki zawarte w tabeli 1 wskazują na mocny wpływ metody preparatyki na morfologię otrzymanych proszków.

Proszki serii F składały się z mieszaniny tetragonalnych i jednoskośnych krystalitów ZrO_2 o rozmiarach odpowiednio 22 i 39 nm oraz cząstek $\alpha-Al_2O_3$ o rozmiarach 126 nm. Średnice zastępcze cząstek proszku zarówno cyrkonowego (F0), jak i korundowego (F100) przewyższały rozmiary krystalitów wyznaczone metodą rentgenowską, co wskazuje na występowanie krystalitów w formie zespołów: aglomeratów lub agregatów. Zgodność zmierzonych i obliczonych na podstawie reguły mieszania powierzchni właściwych proszków serii F dowodzi, iż mielenie składowych proszków 3Y-TZP i Al_2O_3 , o wyjściowych powierzchniach właściwych odpowiednio 11,7 i 4,5 m^2/g , w zastosowanych warunkach przebiegało z podobnym skutkiem niezależnie od tego, czy proszki były mielone oddzielnie czy w mieszaninie. Towarzyszący temu przyrost powierzchni właściwej należy wiązać głównie z redukcją rozmiaru aglomeratów lub agregatów, bowiem mierzony rentgenowsko rozmiar krystalitów proszków przed i po mieleniu statystycznie nie różnił się.

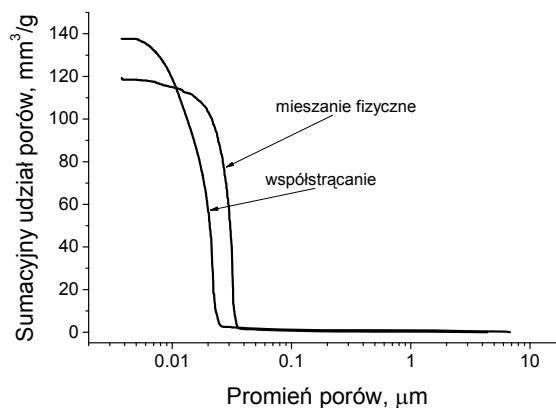
Proszki serii W zawierały tetragonalne i jednoskośne krystality fazy dwutlenku cyrkonu oraz krystality $\alpha-Al_2O_3$. Nie znaleziono statystycznie istotnej zależności udziału fazy jednoskośnej od czasu mielenia lub zawartości tlenku glinu w mieszaninie, jednakże wzrost stężenia tego tlenku w mieszaninie powodował wyraźne zmniejszenie rozmiaru krystalitów zarówno fazy tetragonalnej, jak i jednoskośnej. Wiązał się z tym obserwowany wzrost powierzchni właściwej proszków serii W. Podobny wpływ obecności jonów glinu podczas współstrącania na wielkość krystalitów roztworu stałego dwu-tlenku cyrkonu i powierzchnię właściwą proszków obserwowano również w pracach [3-5]. Porównanie wartości d_{BET} z wartościami D_t i D_j wskazuje na znaczny stopień zaglomerowania proszków serii W. Krystality $\alpha-Al_2O_3$ miały rozmiar ~ 91 nm (W20) i były mniejsze od obserwowanych w serii F.



Rys. 1. Gęstość względna wyprasek zaformowanych pod ciśnieniem 300 MPa w funkcji zawartości Al_2O_3

Fig. 1. Relative density of green compacts shaped under 300 MPa vs. Al_2O_3 content

Proszki serii F, zawierające większe i bardziej zróżnicowane pod względem wielkości cząstki składowych faz, wykazały lepszą prasowalność niż proszki serii W, na co wskazują wyniki pomiaru gęstości względnej wyprasek pokazane na rysunku 1. Dodatek dużych cząstek korundu zwiększał liniowo gęstość wyprasek (współczynnik korelacji $R = 0,989$ przy współczynniku istotności $\alpha = 0,011$). Pomiary porozymetryczne ujawniły jednodalne rozkłady wielkości porów w wypraskach z proszków zarówno serii F, jak i serii W (rys. 2). Te ostatnie charakteryzowały się wyraźnie mniejszym rozmiarem porów ($d_{50} = 0,038$ i $0,060$ μm dla wyprasek z proszków odpowiednio W20 i F20) i znaczną asymetrią rozkładu od strony najmniejszych porów.



Rys. 2. Rozkłady wielkości porów w wypraskach z proszków serii W i F zawierających 20% obj. Al_2O_3

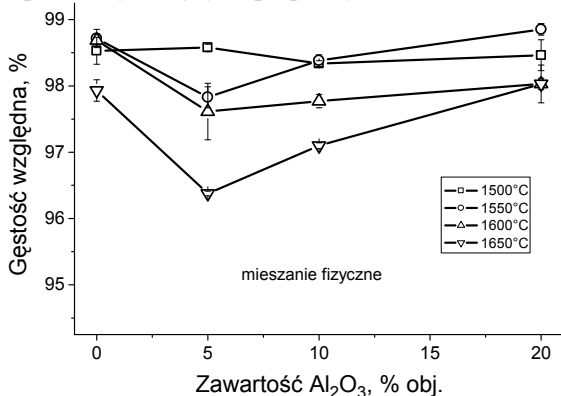
Fig. 2. Pore size distributions of compacts derived from the powders of W and F series doped with 20 vol.% of Al_2O_3

Charakterystyka spieczonych tworzyw

Rentgenowska analiza fazowa spieczonych tworzyw wykazała obecność fazy tetragonalnego roztworu stałego ZrO_2 w przypadku tworzyw 3Y-TZP (W0 i F0) oraz dodatkowo $\alpha-Al_2O_3$ w przypadku tworzyw kompozytowych.

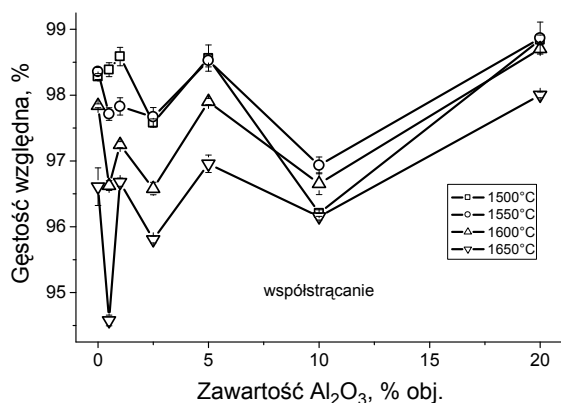
Wpływ metody wprowadzania wtrąceń Al_2O_3 do osnowy 3Y-TZP na zagęszczenie spieczonych tworzyw pokazano na rysunkach 3 i 4. Wpływ ten ujawnia się poprzez oddziaływanie metody otrzymywania proszków na ich morfologię, a tym samym na zachowanie się proszków podczas spiekania rzutujące na końcowy efekt tego procesu, którym jest mierzona gęstość względna tworzywa. Wspólne tendencje obserwowane dla obydwu serii proszków to spadek zagęszczenia towarzyszący wzrostowi temperatury spiekania ponad $1500^\circ C$ oraz brak wyraźnie zaznaczonego wpływu wzrostu udziału Al_2O_3 na gęstość tworzyw. Temperatura spiekania $1500^\circ C$ zapewniała optymalne zagęszczenie obydwu serii proszków na porównywalnym poziomie. Wzrost tem-

peratury spiekania bardziej niekorzystnie wpływał na zagęszczenie proszków serii W, co niewątpliwie należy wiązać z różnicami w mikrostrukturze wyprasek zaobserwowanymi pomiędzy seriami W i F (rys. 2). Proszki serii W wykazały również większe wahania zagęszczenia pomiędzy kolejnymi preparatami.



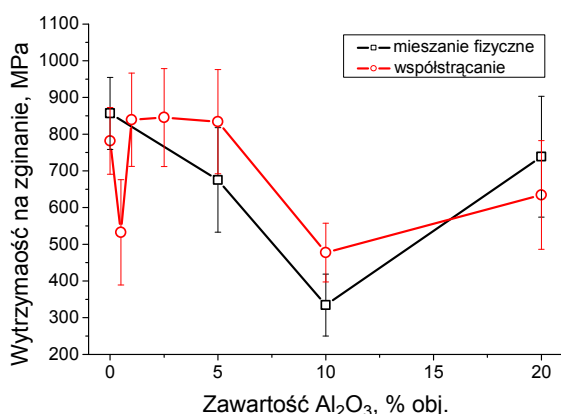
Rys. 3. Gęstość względna spieków serii F w funkcji zawartości Al_2O_3

Fig. 3. Relative density of sintered materials of the F series vs. Al_2O_3 content



Rys. 4. Gęstość względna spieków serii W w funkcji zawartości Al_2O_3

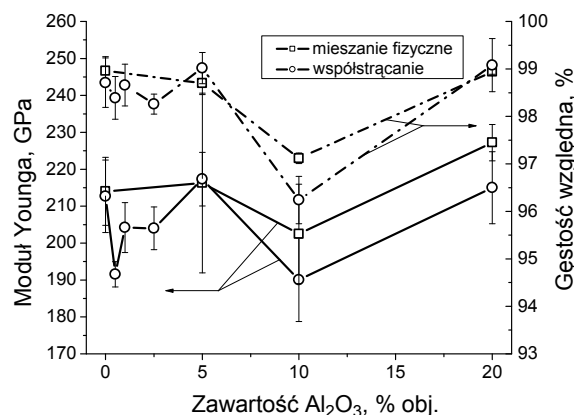
Fig. 4. Relative density of sintered materials of the of the F series vs. Al_2O_3 content



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie tworzyw spieczonych w 1500°C w funkcji zawartości Al_2O_3

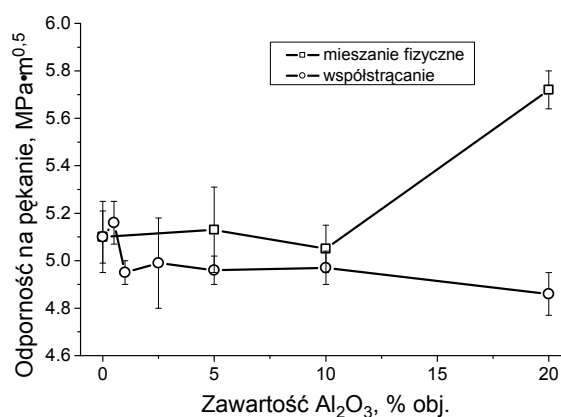
Fig. 5. Bending strength of the bodies sintered at 1500°C vs. Al_2O_3 content

Wyniki badań testu trójpunktowego zginania pokazano na rysunku 5. Wprowadzenie do układu Al_2O_3 w ilości nieprzekraczającej 5% obj. spowodowało niewielki wzrost wytrzymałości mechanicznej tworzyw 3Y-TZP otrzymanych z proszków współstrąconych zarówno w obrębie tej serii badawczej, jak i w porównaniu z proszkami mieszanymi fizycznie. Wyższe udziały korundu powodowały pogorszenie wytrzymałości kompozytów, szczególnie wyraźne dla udziału Al_2O_3 wynoszącego 10% obj. Należy to wiązać z niskim poziomem gęstości kompozytów W10 i F10, co przedstawia rysunek 6. Rysunek ten pokazuje również niewątpliwą korelację pomiędzy modułem sprężystości badanych tworzyw a ich zagęszczeniem.



Rys. 6. Moduł sprężystości oraz gęstość względna tworzyw spieczonych w 1500°C w funkcji zawartości Al_2O_3

Fig. 6. Young's modulus and relative density of the bodies sintered at 1500°C vs. Al_2O_3 content



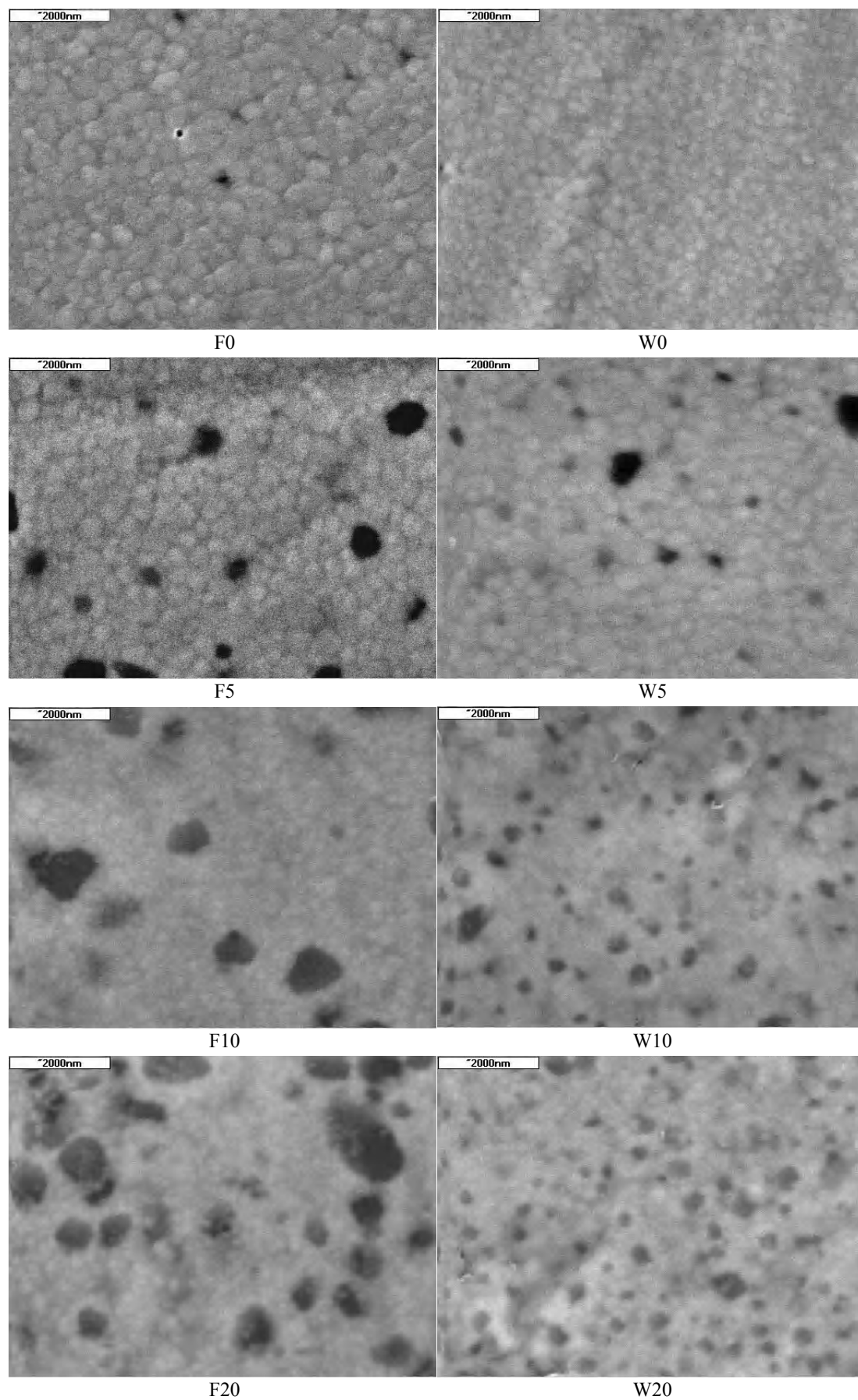
Rys. 7. Odporność na pękanie tworzyw spieczonych w 1500°C w funkcji zawartości Al_2O_3

Fig. 7. Fracture toughness of the bodies sintered at 1500°C vs. Al_2O_3 content

Zależność odporności na pękanie gęstych ($> 98,5\%$) tworzyw 3Y-TZP od zawartości wtrąceń Al_2O_3 oraz metody ich wprowadzania pokazuje rysunek 7. Tworzywa zawierające do 10% obj. Al_2O_3 wykazały umiarkowaną odporność na pękanie ($\sim 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) niezależnie od zastosowanej metody wprowadzania wtrąceń. Tworzywa

otrzymane metodą współstrącania miały nieznacznie niższą odporność na pękanie w porównaniu z tworzywami pochodzącymi z metody fizycznego mieszania proszków cyrkoniowego i korundowego. Wyjątek stano-

wi tworzywo 3Y-TZP zawierające 0,5% obj. Al_2O_3 . Wyraźny wzrost odporności na pękanie ($> 5,6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$) zauważa się w przypadku kompozytów zawierających 20% obj. cząstek korundu.



Rys. 8. Mikrofotografie SEM tworzyw $3\text{Y-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ otrzymanych metodą fizycznego mieszania F i współprecipitacji W. Liczba znajdująca się obok litery F lub W wskazuje zawartość Al_2O_3 (% obj.) w osnowie 3Y-TZP

Fig. 8. SEM micrographs of the $3\text{Y-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bodies produced by means of the physical mixing F and co-precipitation W. A number by the F or W letter indicates the Al_2O_3 content (vol.%) in the 3Y-TZP matrix

TABELA 2. Wielkość ziaren dwutlenku cyrkonu, d_{ZrO_2} , wtrąceń korundu, $d_{Al_2O_3}$, oraz maksymalny rozmiar porów, d_{por} , w tworzywach serii W i F spieczonych w temperaturze 1500°C

TABLE 2. The size of zirconia grains, d_{ZrO_2} , alumina inclusions, $d_{Al_2O_3}$, and maximum pores, d_{por} , in the bodies of the W and F series sintered at 1500°C

Udział Al_2O_3 % obj.	Seria F			Seria W		
	d_{ZrO_2} μm	$d_{Al_2O_3}$ μm	d_{por} μm	d_{ZrO_2} μm	$d_{Al_2O_3}$ μm	d_{por} μm
0	0,07±0,5	–	0,5	0,07±0,31	–	0,5
0,5	–	–	–	0,07±0,73	–	1,2
1,0	–	–	–	0,07±0,58	0,14±0,43	0,7
2,5	–	–	–	0,07±0,42	0,12±0,52	0,8
5,0	0,07±0,5	0,3±0,8	1,4	0,07±0,46	0,10±0,35	1,5
10,0	0,07±0,4	0,3±1,1	1,5	0,07±0,35	0,11±0,42	1,0
20,0	0,07±0,3	0,3±1,2	1,8	0,07±0,34	0,12±0,38	0,9

Porównanie wpływu metody wprowadzania wtrąceń Al_2O_3 do osnowy 3Y-TZP na wytrzymałość mechaniczną i na odporność na pękanie wskazuje na przeciwny wpływ zastosowanych metod na te właściwości. Metoda współstrącania prowadziła, odwrotnie do metody fizycznego mieszania, do otrzymania tworzyw o podwyższonej wytrzymałości, lecz obniżonej odporności na pękanie. Takie zachowanie ma związek z wpływem metody otrzymywania na mikrostrukturę tworzywa 3Y-TZP/ Al_2O_3 .

Jak pokazuje rysunek 8 oraz szacunkowe wyniki zawarte w tabeli 2, metoda współstrącania umożliwia uzyskanie tworzyw kompozytowych o rozmiarze ziaren osnowy cyrkonowej porównywalnym z odpowiednikami otrzymanymi metodą fizycznego mieszania, lecz o znacznie mniejszym rozmiarze wtrąceń Al_2O_3 , mieszczącym się w zakresie nanometrycznym. Szerokość rozkładu wielkości wtrąceń korundowych oceniona na podstawie rozstępu jest również mniejsza w przypadku metody współstrącania. Obydwie metody umożliwiają wytworzenie kompozytów jednorodnych w odniesieniu do równomierności rozproszenia cząstek korundu w osnowie 3Y-TZP. Również niezależnie od zastosowanej metody zwiększenie udziału wtrąceń Al_2O_3 powodowało nieznaczne zahamowanie rozrostu ziaren osnowy cyrkonowej. W badanym zakresie udziałów wtrąceń korundowych nie stwierdzono istotnej korelacji pomiędzy udziałem wtrąceń i ich rozmiarem w przypadku serii W. Słabą tendencją wzrostową można zauważyć w kompozytach serii F.

Dodatek 0,5% obj. Al_2O_3 wywołał wyraźny rozrost ziaren ZrO_2 w kompozycie serii W (tab. 2), prawdopodobnie jako skutek spiekania z fazą ciekłą związanego z tworzeniem się amorficznej fazy w układzie SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 [6]. SiO_2 jest typowym zanieczyszczeniem soli cyrkonowych, zaś diagram fazowy przewiduje eutektykę o składzie: 45% SiO_2 , 20% Al_2O_3 35% Y_2O_3 w temperaturach 1300±1400°C. Pewnym potwierdzeniem tej sugestii jest brak wtrąceń korundu w mikro-

strukturze tworzywa W0,5 obserwowanej z użyciem mikroskopu skaningowego. Zwiększenie dodatku Al_2O_3 powyżej 0,5% wag. wywołało typowy efekt postępującej redukcji rozmiaru ziaren osnowy cyrkonowej.

Maksymalne rozmiary porów nie przekraczały 2 μm w tworzywach obydwu serii badawczych. Tworzywa serii W pokazały nieznacznie mniejszy rozmiar największych porów, co najprawdopodobniej było przyczyną zaobserwowanej tendencji wzrostu ich wytrzymałości mechanicznej (rys. 5). Obserwacje te można wytłumaczyć, posługując się równaniem Griffitha [7], które opisuje zależność pomiędzy odpornością na pękanie K_{Ic} i wytrzymałością przy zniszczeniu σ_f materiałów kruchych

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi a}} \quad (1)$$

gdzie a jest długością wady, zaś Y jest współczynnikiem geometrycznym w przybliżeniu równym 1. Zgodnie z tym równaniem, jeśli odporność na pękanie pozostaje niezmienna, co z dobrym przybliżeniem ma miejsce w przypadku badanych tworzyw (rys. 7), wzrostu wytrzymałości przy zniszczeniu można oczekiwać wtedy, gdy zmniejszy się rozmiar wady krytycznej w materiale. Ponieważ pory są typowymi wadami mikrostrukturalnymi, na których koncentrują się naprężenia, zmniejszenie ich rozmiarów w tworzywach serii W powoduje wzrost wytrzymałości na zginanie. Obecnością wad mikrostrukturalnych należy tłumaczyć brak spektakularnego wzrostu wytrzymałości badanych tworzyw 3Y-TZP po wprowadzeniu wtrąceń korundu w przypadku zastosowania spiekania swobodnego jako metody zagęszczania proszków. Jak pokazały prace Tsukumy [1] i Fukuhary [8], dopiero doprasowanie izostatyczne na gorąco próbek kompozytów, które po spieczeniu swobodnym miały wytrzymałość ≈ 1 GPa, prowadziło do wzrostu wytrzymałości > 2 GPa.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Podsumowując, można stwierdzić, że metoda współstrącania daje możliwość wytworzenia kompozytów 3Y-TZP/ Al_2O_3 zawierających wtrącenia korundu charakteryzujące się wąskimi rozkładami wielkości, leżącymi w zakresie nanometrycznym. Wtrącenia te mają znacznie mniejsze rozmiary w porównaniu z metodą fizycznego mieszania, w przypadku której rozmiar wtrąceń narzucony jest przez rozmiar cząstek użytego proszku Al_2O_3 . Obniżenie rozmiaru wtrąceń skutkuje podwyższeniem wytrzymałości mechanicznej przy nieznacznie zmniejszonej odporności na pękanie.

Obydwie metody prowadzą do uzyskania materiałów o podobnej jednorodności rozproszczenia ziaren korundu.

Dodatek 10% obj. proszku 3Y-TZP do proszku korundu wpływa korzystnie na ujednorodnienie mikrostruktury, zagęszczenie i tym samym na właściwości mechaniczne tworzywa korundowego.

Proszki otrzymane metodą współstrącania z udziałem kationów glinu należy dalej optymalizować w odniesieniu do ich zachowania się podczas spiekania, aby uzyskać materiały o zmniejszonych rozmiarach wad mikrostruktury, a tym samym o podwyższonych właściwościach mechanicznych.

Podziękowania

Częściowe finansowanie pracy pochodzi z projektu KBN 4T08D 015 23. Autorzy pragną serdecznie podziękować pracownikom WIMiC AGH Kraków: prof. K. Haberkę za cenną dyskusję w trakcie planowania doświadczeń i pomoc w przygotowaniu proszków serii W oraz dr M.M.

Buć-

ko za przeprowadzenie badań rentgenograficznych.

LITERATURA

- [1] Tsukuma K., Ueda K., Shimada M., Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al_2O_3 and Y_2O_3 -Partially-Stabilized ZrO_2 , J. Am. Ceram. Soc. 1982, 68, 1, C-4-C-5.
- [2] Niihara K., A Fracture Mechanics Analysis of Indentation Induced Palmqvist Crack in Ceramics, J. Mater. Sci. Lett. 1983, 2, 221.
- [3] Rejendran S., Rossell H.J., Sanders J.V., Preparation and characterization of precursors powders for yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) and Y-TZP/ Al_2O_3 composites, J. Mater. Sci. 1989, 24, 1195.
- [4] der Exter P., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J., The preparation and characterization of Y-TZP/20 vol% Al_2O_3 , J. Euro. Ceram. Soc. 1993, 11, 497.
- [5] Shi J.L., Li B.S., Ruan M.L., Yen T.S., Processing of Nano-Y-TZP/ Al_2O_3 Composites. I: Preparation and Characterization of Nano-Y-TZP/ Al_2O_3 Composite Powders, J. Euro. Ceram. Soc. 1995, 15, 959.
- [6] Mecartney M.L., Influence of an amorphous second phase on the properties of yttria-stabilised tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP), J. Am. Ceram. Soc. 1987, 70, 54.
- [7] Lawn B., Fracture of Brittle Solids, II ed., Cambridge 1993.
- [8] Fukuhara M., Properties of (Y)ZrO₂- Al_2O_3 and (Y)ZrO₂- Al_2O_3 -(Ti or Si)C Composites, J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72, 236.

Recenzent
Maria Trzaska