

Kompozyty 8: 4 (2008) 354-359



Waldemar Pyda*, Norbert Moskała, Mirosław M. Bućko

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland * Corresponding author. E-mail: pyda@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 28.03.2008

WPŁYW PREKURSORÓW TiB2 NA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTOWYCH PROSZKÓW CYRKONIOWYCH SYNTEZOWANYCH METODĄ in situ

Cyrkoniowe proszki kompozytowe zawierające wtrącenia nietlenkowe wytworzono metodą *in situ* polegającą na reakcji TiO₂ rozpuszczonego w ZrO₂ z borem pierwiastkowym lub tlenkiem boru w obecności węgla. Tlenek boru pochodził z dehydratacji H₃BO₃, natomiast węgiel z pirolizy żywicy fenolowo-formaldehydowej. Wykorzystano nanoproszek cyrkoniowy otrzymany metodą hydrotermalną o składzie 2,5% mol. Y₂O₃ - 18% mol. TiO₂ - 79,5% mol. ZrO₂. Jednorodne mieszaniny substratów ogrzewano w próżni w temperaturach 1100+1600°C przez 4 h. Określono wpływ rodzaju prekursora boru i temperatury syntezy na skład fazowy proszków (XRD), strukturę wybranych faz (XRD), wielkość krystalitów (XRD) i powierzchnię właściwą (BET). Proszki syntezowane z udziałem kwasu ortoborowego zawierały znaczną ilość TiC oraz innych faz nietlenkowych, będących roztworami stałymi o składzie zależnym od warunków krystalizacji i składu chemicznego użytej mieszaniny substratów. Jedynie w przypadku użycia boru pierwiastkowego i temperatury 1300°C otrzymano proszki cyrkoniowe zawierające wyłącznie cząstki TiB₂. Zastosowanie kwasu ortoborowego sprzyjało otrzymaniu proszków kompozytowych o rozmiarze wtrąceń TiB₂ wynoszącym 60+80 nm, natomiast użycie boru amorficznego dawało nanokrystality TiB₂ o rozmiarach 60+145 nm.

Słowa kluczowe: proszek kompozytowy, kompozyty, TiB2, ZrO2, synteza in situ

THE EFFECT OF TiB₂ PRECURSORS ON PROPERTIES OF COMPOSITE ZIRCONIA POWDERS SYNTHESIZED BY THE *in situ* METHOD

An in situ method was used to prepare zirconia powders containing nonoxide particles. The method involved a reaction among TiO₂ dissolved in the zirconia solid solution, elementary boron or boron oxide originated from H₃BO₃ dehydration and carbon originated from pyrolysis of phenol-formaldehyde resin. The zirconia nanopowder stabilized with 2.5 mol. % Y2O3 and doped with 18 mol. % TiO2 was used. The nanopowder was prepared by using a co-precipitation method followed by hydrothermal crystallization of a zirconia hydrogel for 4 h at 240°C under 3.4 MPa. Uniform mixtures of zirconia nanopowder, phenol-formaldehyde resin and boric acids or elementary boron were preheated for 0.5 h at 800°C in flow of argon and then heat treated for 4 hrs at the temperatures ranging from 1100°C to 1600°C under 2·10⁻⁴ mbar. The effect of TiB₂ precursors on properties of the resultant zirconia composite powders was studied. The phase composition of the powders and a structure of the selected nonoxide phase were determined by\X-ray diffractometry. Crystallite sizes of TiB₂ and TiC particles were determined from (011) and (002) X-ray line broadening. Specific surface area was measured by the BET method. The following phases were detected in the studied powders: monoclinic, tetragonal and cubic zirconia polymorphs, TiB₂, TiC, ZrB₂, ZrSi, YBO₃ i Y₂O₃, Zr(C,B)-I, Zr(C,B)-II, Zr(C,B)-III. The last three phases are isostructural between each other and with ZrC and TiC. They are most probably solid solutions of carbon in ZrB or boron in TiC. TiB₂ and TiC were main inclusion phases observed. The powders originated from boric acid contained TiB₂ beside a significant amount of TiC. The powders originated from elementary boron showed mainly TiB₂ embedded in the zirconia phases. In case of the powder synthesized at 1300°C there were only TiB2 inclusions present. The amount of secondary phases such as ZrB₂, Zr(C,B)-I, Zr(C,B)-II and Zr(C,B)-III increased with temperature reaching maximums at 1600°C. The monoclinic phase content decreased with temperature from a value of ~80 vol. % to < 30 vol. % independently on the TiB₂ precursor used. Simultaneously, the sum of tetragonal and cubic zirconia increased. The elementary cell volume measurements indicated an increase of the TiB₂ and TiC cell volume with temperature when the boric acid was used. The TiB₂ cell volume remained practically unchanged when the elementary boron was used. This confirms that the studied secondary phases were the solid solutions or nonstoichiometric phases of composition depended on the crystallization conditions and boron precursor used. TiB₂ crystallites increased the size by 3 times with synthesis temperature when elementary boron was used. In case of the zirconia powders of boron acid origin, the TiB₂ crystallites increased only by 50% in size. It can be concluded that boron acid favours crystallization of the TiB₂ and TiC nanocrystallites of 60+80 nm and 25+40 nm in size, respectively and elementary boron favours only TiB2 nanocrystallites of 60+145 nm in size.

Keywords: composite powder, composites, TiB₂, ZrO₂, in situ synthesis

WSTĘP

Pod nazwą metoda in situ wytwarzania kompozytowych proszków cyrkoniowych kryje się metoda polegająca na reakcji TiO₂ rozpuszczonego w strukturze dwutlenku cyrkonu z węglem [1-5] lub z borem w obecności węgla [6,7]. Łączy on zalety specjalnych metod chemicznych wytwarzania proszków z klasyczną metodą opartą na intensywnym mieleniu. W odniesieniu do otrzymywania cząstek twardych wtrąceń nietlenkowych jest procesem określanym mianem "bottom up", tzn. procesem, w którym rozmiar cząstki kontrolowany jest poprzez procesy zarodkowania i wzrostu zarodków w warunkach przesycenia i reakcji chemicznych. Natomiast, w odniesieniu do rozmiaru cząstek biorących udział w procesach konsolidacji, zwykle polikrystalicznych agregatów składowych faz, jest procesem typu "top down", którego podstawą jest redukcja rozmiaru cząstki w drodze intensywnego mielenia. Kontrola zarodkowania i wzrostu zarodków poprzez optymalizację warunków procesu i wybór postaci substratów biorących udział w reakcji umożliwia uzyskanie cząstek twardych nietlenkowych faz o rozmiarach submikronowych lub nawet nanometrycznych rozproszonych równomiernie w osnowie cząstek dwutlenku cyrkonu, które trudno jest uzyskać przy tradycyjnym podejściu opartym na redukcji rozmiaru proszków komercyjnych w drodze mielenia. Jako przykład można przytoczyć proszki kompozytowe zawierające subtelne wtrącenia TiC otrzymane w drodze karbotermicznej redukcji TiO₂ zawartego w roztworze stałym ZrO2 i węgla dostarczonego w postaci żywicy fenolowo-formaldehydowej lub nanorurek węglowych, umożliwiające wytworzenie kompozytów TZP/TiC o rozmiarach polikrystalicznych wtrąceń TiC < 400 nm i ziaren osnowy cyrkonowej < 235 nm [5].

W dotychczasowych badaniach nad otrzymywaniem kompozytowych proszków cyrkoniowych z wtrąceniami TiB₂ krystalizowanymi *in situ* w roli źródła boru wykorzystywano kwas ortoborowy dostarczający do układu tlenek boru w wyniku ogrzewania, który topi się w temperaturze 450°C i może odparowywać w trakcie syntezy [6-8]. Proszki kompozytowe otrzymywane z użyciem tlenku boru charakteryzowały się obniżonym w stosunku do nominalnego udziałem wtrąceń TiB₂ w związku z występowaniem znacznych ilości TiC. Miało to związek z wprowadzaniem do układu znacznych ilości węgla potrzebnego do redukcji tlenku boru. Węgiel rozpuszcza się w strukturze ZrO₂ już w niskich temperaturach i staje się łatwo dostępny do konkurencyjnej reakcji konsumującej tlenek tytanu.

Brak jest badań dotyczących wykorzystania innych źródeł boru w procesie krystalizacji *in situ* cząstek TiB₂ w proszkach cyrkoniowych domieszkowanych TiO₂. Użycie tego prekursora wymaga wprowadzenia do układu 2,5-krotnie mniejszych ilości węgla, co powinno ograniczyć ilość tworzonego TiC. Dlatego w prezentowanej pracy przeprowadzono systematyczne badania

nad wykorzystaniem kwasu ortoborowego i boru amorficznego jako źródła boru w procesie karbotermicznej redukcji TiO₂ w celu określenia wpływu rodzaju prekursora boru i temperatury syntezy na skład fazowy kompozytowych proszków cyrkoniowych zawierających twarde fazy nietlenkowe krystalizowane *in situ*.

EKSPERYMENT

Metoda użyta w badaniach wymagała zastosowania substratów reakcji w postaci nanoproszku cyrkoniowego zawierającego rozpuszczony w roztworze stałym tlenek tytanu, prekursorów boru w postaci kwasu ortoborowego lub boru amorficznego oraz reduktora w postaci węgla zawartego w żywicy fenolowo-formaldehydowej.

Wykorzystano nanoproszek 2,5% mol. Y₂O₃ - 18% mol. TiO₂ - 79,5% mol. ZrO₂ otrzymany metodą współstrącania uwodnionego tlenku z roztworu chlorków cyrkonu, tytanu oraz itru za pomocą roztworu amoniaku przy pH > 9 i krystalizacji wynikowych bezpostaciowych żeli w warunkach hydrotermalnych przy pH 7,5 $\pm 0,1$. Wykorzystano: ZrOCl₂ · 8H₂O - Beijing Chemicals Import and Export Corp., Chiny - czystość > 99,7% (Si - 0,03%, Fe - 0,02%, Al - 0,015%); TiCl₄ - Fluka, Szwajcaria - czystość > 98%, Y_2O_3 - czystość 99,99%. Temperatura krystalizacji wynosiła 240°C, czas 4 godziny, ciśnienie nasyconej pary wodnej 3,4 MPa. Nanoproszek miał powierzchnię właściwą 92,2 $\pm 0,4$ m²/g i składał się w 92% z izometrycznych krystalitów ZrO₂ o symetrii tetragonalnej i wielkości 17,8 nm. Resztę stanowiły nierozróżnialne morfologicznie krystality o symetrii jednoskośnej.

Pozostałymi odczynnikami były kwas ortoborowy (H₃BO₃) o czystości analitycznej (POCh), bor amorficzny (Fluka), roztwór żywicy fenolowo-formaldehydowej ("Nowolak MR", ZCh Organika-Sarzyna s.a.) w alkoholu etylowym. Zawartość węgla w 1 gramie roztworu określono na 0,12 g.

Powyższe składniki zmieszano ze sobą w ilościach wynikających ze stechiometrii tworzenia TiB₂ zgodnie z następującymi reakcjami:

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \rightarrow TiB_2 + 5CO^{\uparrow}$$
(1)

$$\mathrm{TiO}_2 + 2\mathrm{B} + 2\mathrm{C} \to \mathrm{TiB}_2 + 2\mathrm{CO}^{\uparrow} \tag{2}$$

Serie mieszanin otrzymane przy użyciu kwasu ortoborowego i boru amorficznego oznaczono odpowiednio jako 2,5Yko i 2,5Yba.

Ujednorodnienie mieszanin prowadzono w młynie mieszadłowym wypełnionym mielnikami 3Y-TZP o średnicy 2 mm w środowisku 2-propanolu. Zastosowano 1-godzinny proces mieszania, po czym odparowano alkohol w temperaturze ok. 70°C. Wysuszone mieszaniny poddano wstępnej obróbce cieplnej polegającej na wygrzewaniu ich w piecu rurowym przez 0,5 godziny w temperaturze 800°C w atmosferze argonu o czystości 99,999% (Ar 5.0). Próbki znajdowały się w łódkach wykonanych z Al_2O_3 . Przepływ argonu wynosił 1÷1,6 dm³/min. Celem tego kroku była dehydratacja kwasu ortoborowego oraz pirolityczny rozkład żywicy. Powierzchnia właściwa proszków 2,5Yko i 2,5Yba po wstępnej obróbce cieplnej wynosiła odpowiednio 63,12 i 60,04 m²/g.

Właściwą syntezę proszków kompozytowych przeprowadzono w luźno usypanej porcji mieszaniny substratów umieszczonej w tyglu z SiC w temperaturach $1100 \div 1600^{\circ}$ C przez 4 godziny w próżni przy ciśnieniu ~2 · 10⁻⁴ mbar. Wykorzystano piec z grafitowym elementem grzewczym. W przedziale temperatur 25+1045°C próbki ogrzewano z szybkością 10°C/min, a potem z szybkością 2°C/min do zadanej temperatury syntezy, stosując przy tym dziesięciominutowe zatrzymania w temperaturach 1045, 1115, 1185 i 1255°C. Ilość przystanków wyznaczana była przez maksymalną temperaturę syntezy. Ciśnienie w trakcie procesu nie przekraczało 6 · 10⁻³ mbar, natomiast po jego zakończeniu nie więcej niż 2 · 10⁻⁴ mbar. Chłodzenie z piecem trwało około 12 godzin.

W badaniach składu fazowego proszków wykorzystano dyfraktometrię rentgenowską. Próbki do badań rentgenowskich ucierano w moździerzu wykonanym z materiału 3Y-TZP. Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie 20÷90° 20 z krokiem 0,008° 20. Stosowano monochromatyczne promieniowanie o długości fali 0,1540598 nm. Skład fazowy oznaczono metodą Rietvelda. Dla dopasowania profilu pików użyto funkcji pseudo-Voigta. Parametry dopasowania dyfraktogramów GOF mieściły się w granicach 2,1÷3,3, a Rexp w granicach 7,5÷9,2. Oszacowano wielkość krystalitów fazy TiB₂ i TiC w kierunku prostopadłym do płaszczyzn odpowiednio (011) i (002) na podstawie poszerzenia połówkowego pików rentgenowskich pochodzących od tych płaszczyzn. Wykorzystano wyniki analizy Rietvelda oraz narzędzia programu X'Pert HighScore Plus. Rozwinięcie powierzchni proszków nierozdrabnianych po syntezie oznaczono metodą adsorpcji azotu w temperaturze jego wrzenia (-196°C).

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki pomiarów składu fazowego przedstawiono na rysunkach 1-3. Dyfraktogramy rentgenowskie pokazują złożony obraz składu fazowego badanych proszków zależny od użytego prekursora boru oraz temperatury obróbki cieplnej. W proszkach wykryto następujące fazy: odmiany polimorficzne dwutlenku cyrkonu o symetrii tetragonalnej, regularnej i jednoskośnej, TiB₂, TiC, ZrB₂, Zr(C,B)-I, Zr(C,B)-II, Zr(C,B)-III, ZrSi, YBO₃ i Y₂O₃. Fazy Zr(C,B)-I, Zr(C,B)-II i Zr(C,B)-III są izostrukturalne względem siebie, a także względem ZrC i ZrB [9]. Są to prawdopodobnie roztwory stałe węgla w ZrB lub boru w ZrC. Podstawowa różnica w składzie fazowym proszków serii 2,5Yko i 2,5Yba polega na występowaniu TiC w znacznych ilościach w przypadku tej pierwszej, podczas gdy proszki syntezowane w oparciu o bor pierwiastkowy nie zawierają TiC z wyjątkiem temperatury 1100°C (rys. 2). Udział wtrąceń TiB₂ w proszkach serii 2,5Yba jest zbliżony do maksymalnej wartości obliczonej na podstawie równania reakcji (2), zaś proszek 2,5Yba krystalizowany w temperaturze 1300°C pozbawiony jest cząstek drugorzędowych. Udział tych cząstek wzrasta po przekroczeniu 1300°C, chociaż w proszkach serii 2,5Yko rozpoczyna się już nawet w 1200°C.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków: a) seria 2,5Yko, b) seria 2,5Yba; indeksy j, t, r oznaczają odpowiednio jednoskośną, tetragonalną i regularną odmianę ZrO₂

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the powders: a) 2.5Yko series,b) 2.5Yba series; j, t, r signs indicate monoclinic, tetragonal and cubic ZrO₂ polymorph, respectively

Wyniki dotyczące zmian zawartości faz cyrkoniowych pokazane na rysunku 3 wskazują na postępujące wraz z temperaturą zmniejszenie się udziału odmiany o symetrii jednoskośnej kosztem wzrostu udziału sumy odmian o symetrii tetragonalnej i regularnej. Jest to skutek procesu odtlenienia i stabilizacji fazy regularnej za pomocą powstających wakancji tlenowych.



Rys. 2. Udział wtrąceń TiB₂ oraz faz drugorzędowych w funkcji temperatury syntezy: a) seria 2,5Yko, b) seria 2,5Yba

Fig. 2. TiB_2 and secondary phases content as a function of synthesis temperature: a) series 2.5Yko, b) series 2.5Yba



Rys. 3. Udział faz cyrkoniowych i itrowych w funkcji temperatury syntezy: a) seria 2,5Yko, b) seria 2,5Yba

Fig. 3. Zirconia and yttrium rich phase content as a function of synthesis temperature: a) series 2.5Yko, b) series 2.5Yba

Wysoki udział fazy jednoskośnej proszków obu serii syntezowanych w zakresie 1100+1300°C spowodowany jest destabilizacją układu związanego z segregacją itru wydzielającego się z roztworu stałego ZrO₂ w postaci YBO₃ (rys. 3). Udział tej fazy zmniejsza się ze wzrostem temperatury, sugerując jej rozkład zachodzący z pojawieniem się Y₂O₃, o czym świadczy wynik pomiarów dla próbki 2,5Yko/1200°C (rys. 3a). Skutkiem rozkładu YBO₃ jest ponowne dostabilizowanie roztworu stałego ZrO₂ tlenkiem itru, dające dodatkowy przyczynek do zmniejszenia się udziału fazy jednoskośnej obserwowany szczególnie wyraźnie w przypadku serii 2,5Yba (rys. 3b).

Występowanie ZrSi (rys. 3) należy wiązać z reaktywnością SiC, z którego wykonany był tygiel, w stosunku do umieszczonej w nim mieszaniny nanoproszku cyrkoniowego i pozostałych reagentów.

Przedstawione wyniki badań składu fazowego pokazują, że tylko w przypadku boru pierwiastkowego możliwe jest wytworzenie cyrkoniowych proszków kompozytowych zawierających wyłącznie TiB₂. Temperatura 1300°C jest optymalna dla przeprowadzenia odpowiedniego procesu syntezy.

Zmiany dotyczące struktury wtrąceń krystalizujących *in situ* w mieszaninach zawierających tlenek boru lub bor amorficzny w odniesieniu do objętości komórki elementarnej pokazano na rysunku 4. Dwuborek tytanu krystalizujący przy udziale boru amorficznego ma stabilną strukturę, praktycznie niezależną od temperatury obróbki cieplnej (rys. 4a). Odmienne zachowanie wykazuje dwuborek tytanu pochodzący z mieszanin zawierających tlenek boru. Wzrost objętości komórki elementarnej TiB₂ w całym zakresie zastosowanych temperatur syntezy świadczy o istotnych zmianach składu chemicznego, prawdopodobnie w odniesieniu do stosunku Ti/B.

TiC krystalizujący w proszkach 2,5Yko zmniejszał swoje odstępstwo od stechiometrii wraz przy wzroście temperatury do 1400°C (rys. 4b), w której pokazał objętość komórki elementarnej porównywalną z objętością podawaną dla TiC o stosunku C/Ti mieszczącym się w przedziale 0,8÷0,9 [10]. Dalszy wzrost objętości komórki elementarnej towarzyszący wzrostowi temperatury obróbki cieplnej sugeruje tworzenie się roztworu stałego TiC zawierającego w swojej strukturze atomy inne niż węgiel i tytan, np.: tlen i/lub bor. TiC powstający w temperaturze 1100°C miał skład chemiczny niezależny od użytego prekursora boru, na co wskazują wartości objętości komórki elementarnej różniące się niespełna o 0,3%.

Dwuborek cyrkonu występujący tylko w proszkach serii 2,5Yba zmniejszał objętość swojej komórki sieciowej (rys. 4c) wraz ze wzrostem temperatury. Podobne zachowanie prezentował roztwór stały Zr(C,B)-I przy pewnym odstępstwie w najwyższej temperaturze syntezy (rys. 4d).

Przedstawione wyniki potwierdzają wniosek, że omawiane fazy nietlenkowe mają charakter roztworów stałych lub faz niestechiometrycznych o składzie zależnym od warunków krystalizacji i składu chemicznego użytej mieszaniny substratów.



Rys. 4. Objętość komórki sieciowej w funkcji temperatury syntezy: a) TiB₂, b) TiC, c) ZrB₂, d) Zr(C,B)-I

Fig. 4. Elementary cell volume as a function of synthesis temperature: a) TiB_2, b) TiC, c) ZrB_2, d) Zr(C,B)-I

Wyniki pomiaru wielkości krystalitów dwuborku tytanu i weglika tytanu powstających w wyniku krystalizacji in situ pokazuje rysunek 5. Krystality TiB₂ serii 2,5Yba ponad trzykrotnie zwiększały swój rozmiar wraz ze wzrostem temperatury w badanym zakresie, natomiast w przypadku serii 2,5Yko wystąpił nieznaczny pięćdziesięcioprocentowy wzrost zakończony spadkiem przy zwiększeniu temperatury powyżej 1400°C. Taki wynik sugeruje zróżnicowany przebieg powstawania i rozrostu zarodków TiB2. W przypadku zastosowania boru amorficznego można oczekiwać, że zarodkowanie TiB₂ następuje na cząstkach boru, a rozrost zarodków nie jest ograniczany przez procesy zarodkowania i wzrostu krystalitów innych faz przynajmniej do temperatury 1500°C. Natomiast w przypadku zastosowania kwasu ortoborowego, który jest źródłem B₂O₃ w układzie, zarodkowanie krystalitów TiB₂ następuje na cząstkach redukowanego tlenku boru, a proces ten podobnie jak następczy rozrost zarodków TiB2 ograniczany jest konkurencyjnym procesem zarodkowania i wzrostu TiC, w wyniku którego zużywany jest TiO2 rozpuszczony w strukturze ZrO₂.

Powyżej 1400°C nasilają się procesy zarodkowania i wzrostu zarodków roztworów stałych Zr(C,B)-I i Zr(C,B)-II (rys. 2a), które dodatkowo konsumują węgiel i bor, ograniczając tym samym wzrost krystalitów zarówno TiB₂, jak i TiC (rys. 5). Można zatem stwierdzić, że użycie kwasu ortoborowego jako prekursora boru sprzyja otrzymaniu proszków kompozytowych o nanometrycznym rozmiarze wtrąceń TiB₂, jednocześnie jednak ogranicza ich ilość kosztem zwiększenia udziału faz drugorzędowych, co jest niekorzystne. Znacznie większe udziały wtrąceń TiB₂ przy zachowaniu wciąż nanometrycznego ich rozmiaru można uzyskać, stosując bor amorficzny.



Rys. 5. Wielkość krystalitów TiB₂ i TiC w funkcji temperatury syntezy i użytego prekursora boru

Fig. 5. TiB $_2$ and TiC crystallite size as a function of synthesis temperature and the boron precursor used

Kontrola masy mieszaniny substratów przed i po obróbce cieplnej umożliwiła wyznaczenie strat masy towarzyszących syntezie (rys. 6), na które składają się produkty gazowe w postaci tlenku węgla powstającego w wyniku zajścia reakcji (1) i (2), pary wodnej desorbowanej z substratów proszkowych i prawdopodobnego procesu parowania B₂O₃ po stopieniu w 450°C w przypadku serii 2,5Yko. Na rysunku 6 naniesiono dodatkowo wartości strat masy obliczonych przy założeniu, że całkowity ubytek masy proszków spowodowany jest wydzielaniem CO zgodnie z reakcjami (1) i (2) odpowiednio w przypadku serii 2,5Yko i 2,5Yba. Porównanie wartości zmierzonych z obliczonymi prowadzi do wniosku, że mieszaniny serii 2,5Yba są całkowicie przereagowane po obróbce cieplnej w temperaturach nie niższych od 1200°C. W przypadku serii 2,5Yko wartość obliczona jest przeszacowana głównie w związku z nieuwzględnieniem symultanicznie zachodzącej krystalizacji *in situ* fazy TiC.



Rys. 6. Straty masy towarzyszące syntezie *in situ* w funkcji temperaturyFig. 6. Loss of mass accompanying the *in situ* synthesis as a function of temperature

Pomiary powierzchni właściwej proszków (rys. 7) wskazują na wyraźny wpływ prekursora boru na stan zagregowania syntezowanego proszku. Bor amorficzny prowadzi do uzyskania bardziej zagregowanego, o mniejszej powierzchni właściwej, materiału niż ma to miejsce wtedy, gdy stosowany jest kwas ortoborowy. Biorąc dodatkowo pod uwagę większe udziały twardych cząstek TiB₂ (rys. 2b) w proszkach serii 2,5Yba, należy spodziewać się zmniejszenia ich podatności na rozdrabnianie.



Rys. 7. Powierzchnia proszków w funkcji temperatury syntezy

Fig. 7. Specific surface area as a function of synthesis temperature

WNIOSKI

Udowodniono wpływ prekursora TiB₂ na właściwości kompozytowych proszków cyrkoniowych zawierających nietlenkowe wtrącenia syntezowane metodą *in situ*.

Tylko w przypadku użycia boru pierwiastkowego i temperatury 1300°C możliwe jest wytworzenie cyrkoniowych proszków kompozytowych zawierających wyłącznie TiB₂. Proszki syntezowane z udziałem kwasu ortoborowego zawierają w swoim składzie znaczną ilość TiC oraz innych nietlenkowych faz, które mają charakter roztworów stałych o składzie zależnym od warunków krystalizacji i składu chemicznego użytej mieszaniny substratów.

Użycie kwasu ortoborowego jako prekursora boru sprzyja otrzymaniu proszków kompozytowych o nanometrycznym rozmiarze wtrąceń TiB₂ (60÷80 nm), jednocześnie jednak ogranicza ich ilość kosztem zwiększenia udziału faz drugorzędowych. Użycie boru amorficznego prowadzi do uzyskania większych nanokrystalitów TiB₂ (60÷145 nm) przy znaczącym lub całkowitym ograniczeniu TiC i innych faz nietlenkowych.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2006-2008 w ramach grantu Nr N507017 31/0527.

LITERATURA

- Pyda W., TiC inclusions synthesized in situ in the zirconia matrix, Proc. II ICCST, 3-11 June 1998, S. Adali, E.V. Morozov, V.E. Verijenko Eds, Department of Mechanical Engineering, University of Natal, Durban 1998, 195-200.
- [2] Liu J., Li J., Wang H., Huang Y., In situ synthesis of yttriastabilized tetragonal zirconia polycrystalline powder containing dispersed titanium carbide by selective carbonization, J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82 (6), 1611-1613.
- [3] Haberko K., Pyda W., Pędzich Z., Bućko M.M., A TZP matrix composite with the in situ grown TiC inclusions, J. Eur. Ceram. Soc. 2000, 20, 2649-2654.
- [4] Pyda W., Microstructure and properties of zirconia-based nanocomposites derived from a powder containing TiC crystallised *in situ* and carbon, Ceramics Int. 2004, 30, 3, 333-342.
- [5] Pyda W., Wykorzystanie nanorurek węglowych do otrzymywania kompozytów z osnową dwutlenku cyrkonu, Ceramika/Ceramics 2008, 103/1, 437-444.
- [6] Pyda W., Moskała N., Sposób otrzymywania proszków kompozytowych w układzie ZrO₂-TiB₂, projekt wynalazczy zarejestrowany w Urzędzie Patentowym RP pod numerem P-373748 z mocą od 17.03.2005 r.
- [7] Moskała N., Pyda W., Synteza kompozytowych proszków TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂/TiB₂ metodą in situ, Kompozyty (Composites) 2005, 5, 1, 56-62.
- [8] Moskała N., Pyda W., Proszki kompozytowe ZrO₂/TiB₂/ /Zr(C,B) otrzymane metodą in situ, Ceramika/Ceramics 2008, 103/2, 805-812.
- [9] PDF-2 release 2004 of the Powder Diffraction File, ICDD 2004.
- [10] Storms Z., Tugoplavkije karbidy, Moskwa 1970.