

Waldemar Pyda¹

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-079 Kraków

POLIKRYSTALICZNE TWORZYWO CYRKONIOWE MODYFIKOWANE WTRĄCENIAMI TiC SYNTEZOWANYMI *IN SITU*

Reakcję pomiędzy węglem i tlenkiem tytanu znajdującym się w roztworze stałym z ZrO_2 wykorzystano do wytworzenia wtrąceń TiC *in situ* w gęstym materiale cyrkoniovym. W badaniach posłużono się proszkiem o składzie 1,5% mol. Y_2O_3 - 18% mol. TiO_2 - 80,5% mol. ZrO_2 lub jego mieszaniną z żywicą fenolowo-formaldehydową. Wypraski spiekano swobodnie przez 2 godz. w temperaturach z zakresu 1000+1500°C w argonie. Powierzchnie próbek nawęglano, stosując w trakcie spiekania zasypkę z sadzy. Proces tworzenia TiC, związany z konsumpcją wakancji tlenowych, prowadził do destabilizacji roztworu stałego dwutlenku cyrkonu. W wyniku tego jego regularna postać przemieniała się w odmianę o symetrii tetragonalnej, która z kolei przemieniała się podczas studzenia w odmianę o symetrii jednoskośnej. TiC tworzący się *in situ* był fazą niestechiometryczną, zawierającą prawdopodobnie tlen w swojej strukturze. Występował w postaci wtrąceń między- i wewnątrzziarnowych o rozmiarze od nano- do mikrometrycznego i morfologii zależnej od warunków preparatyki. Tworzenie się TiC zredukowało rozmiar ziaren osnowy cyrkonioviej i przyczyniło się do poprawy właściwości mechanicznych tworzywa cyrkoniovego. Nawęglanie zastosowane w trakcie spiekania doprowadziło do utworzenia powierzchniowej warstwy wzbogaconej we wtrącenia TiC i dlatego podwyższonej twardości. Węgiel wprowadzony do układu przed spiekaniem był czynnikiem wpływającym na grubość warstwy. Temperatura 1000°C jest najniższą temperaturą, w której występuje reakcja tworzenia się TiC *in situ*. Na powierzchniach próbek spiekanych w 1500°C wykryto ZrC.

Słowa kluczowe: kompozyty, ZrO_2 , węgliki, wtrącenia, reakcja w fazie stałej

POLYCRYSTALLINE ZIRCONIA MATERIAL MODIFIED BY MEANS OF THE TiC INCLUSIONS SYNTHESIZED *IN SITU*

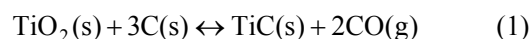
The reaction between carbon and titanium originated from zirconia s.s. was used to produce TiC inclusions *in situ* in zirconia dense materials. The co-precipitated powder composed of 1.5 mol% Y_2O_3 , 18 mol% TiO_2 and 80.5 mol% ZrO_2 and its mixture with phenol-formaldehyde resin was used. The cold pressed green bodies were pressurelessly sintered for 2 hrs at the temperatures ranging from 1000 to 1500°C in argon. A carbon bed was used to carburise surface of the bodies during sintering. The formation of TiC led to destabilisation of the zirconia solid solution due to the oxygen vacancy consumption. As a result, the cubic form of the zirconia solid solution transformed to the tetragonal one, which further transformed to the monoclinic form during cooling. TiC formed *in situ* was the nonstoichiometric phase which contained most probably oxygen in its structure. It appeared as inter- and intragranular inclusions in the zirconia solid solution matrix. A size of the TiC inclusion ranged from nano- to micrometric depending on the preparation conditions. The TiC formation reduced a size of the zirconia solid solution grains and improved mechanical properties of the zirconia material. Carburising of the green body during sintering led to the formation of the layer with an increased TiC concentration and therefore increased hardness. Carbon introduced to the system before sintering controlled the layer thickness. A temperature of 1000°C has been found to be the lowest at which the TiC formation proceeded. The samples heated at 1500°C showed the presence of ZrC in their surface.

Key words: composites, ZrO_2 , carbides, inclusions, solid state reaction

WSTĘP

Synteza *in situ* wtrąceń TiC w osnowie cyrkonioviej stanowi alternatywny, w stosunku do metody fizycznego mieszania składowych proszków, sposób wytwarzania tworzyw kompozytowych opartych na osnowie tetragonalnych polikryształów ZrO_2 stabilizowanych tlenkiem itrowym (Y-TZP). Metoda ta opiera się na potwierdzonym doświadczalnie założeniu [1], że tytan pozostający w roztworze stałym Y_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 może reagować z węglem wprowadzonym do układu zgodnie z reakcją (1), tworząc wtrącenia TiC modyfikujące właści-

wości tworzywa, a w szczególności jego twardość i odporność na pękanie



W cytowanej pracy wykorzystano proszek dwutlenku cyrkonu, otrzymany metodą współstrącania, zawierający w roztworze stałym 1,5% mol. Y_2O_3 i 18% mol. TiO_2 oraz żywicę fenolowo-formaldehydową stanowiącą źródło węgla. Wypraski jednorodnej mieszaniny

¹ dr inż.

tych składników spiekano swobodnie w argonie w temperaturach 1400 lub 1500°C. W kompozycie zaobserwowano obecność wtrąceń TiC o rozmiarach ~200 nm. Stwierdzono korzystny wpływ krystalizacji TiC *in situ* na odporność na pękanie tetragonalnych polikryształów dwutlenku cyrkonu.

Korzystając z tego samego sposobu, Haberko i wsp. [2] przygotowali kompozyt TZP z krystalizowanymi *in situ* wtrąceniami TiC, wychodząc z proszku roztworu stałego o składzie 3% mol. Y₂O₃, 18% mol. TiO₂ i 79% mol. ZrO₂. Tworzywo zawierające 8,3% obj. wtrąceń TiC, prasowane na gorąco w 1500°C pod ciśnieniem 25 MPa w argonie osiągnęło gęstość przekraczającą 98%, twardość równą 17 GPa, moduł Younga - 221 GPa i odporność na pękanie - 4,1 MPa · m^{0,5}.

Liu i wsp. [3] otrzymali proszek cyrkonowy, zawierający TiC, drogą nawęglania proszku 3% mol. Y₂O₃ - 97% mol ZrO₂ z dodatkiem TiO₂ otrzymanego metodą współstrącania. Mieszaninę proszku cyrkonowego i sacharozy wygrzewano przez 2 godz. w 1450°C w argonie. Nawęglony proszek składał się w większości ze sferycznych cząstek o rozmiarach 50÷200 nm. Jego przydatność do spiekania nie była badana.

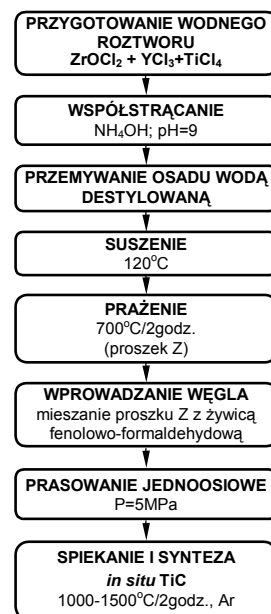
Synteza *in situ* wtrąceń TiC wykorzystana została również do wytwarzania kompozytów o powierzchniach wzbogaconych we wtrącenia TiC [4]. Nawęglanie gęstych polikryształów ZrO₂ zawierających TiO₂ w roztworze stałym przy użyciu mieszaniny proszku grafitowego i żywicy fenolowo-formaldehydowej prowadziło do uzyskania powierzchniowych warstw o podwyższonej zawartości nanometrycznych wtrąceń TiC w porównaniu z wnętrzem tworzywa i stąd zwiększonej twardości.

Celem prezentowanej pracy, która stanowi kontynuację badań przedstawionych w pracy [1], było wytworzenie kompozytów Y-TZP-TiC o podwyższonej twardości szczególnie w warstwach powierzchniowych drogą nawęglania prowadzonego bezpośrednio w warunkach spiekania swobodnego proszków cyrkonowych i określenie wpływu węgla wprowadzonego wraz z żywicą fenolowo-formaldehydową w objętość układu na grubość powstałej warstwy. Dyskusji poddano mechanizm krystalizacji fazy węglkowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Proszek cyrkonowy oraz spieczone tworzywa kompozytowe zawierające wtrącenia TiC otrzymano metodą, której schemat pokazany jest na rysunku 1. Wyjściowy proszek roztworu stałego ZrO₂ zawierającego 1,5% mol. Y₂O₃ i 18% mol. TiO₂ (proszek Z) otrzymano metodą współstrącania i prażenia. Wykorzystano wspólny wodny roztwór chlorków cyrkonu i itru, z którego za pomocą NH₃ · H₂O strącano osad uwodnionego tlenku cyrkonu zawierającego kationy itru i tytanu. Końcowe pH w zawiesinie współstrąconego osadu

uwodnionego tlenku cyrkonu wynosiło 9. W procesie użyto następujących odczynników: ZrOCl₂ - > 99%, Y₂O₃ - > 99,99% i TiCl₄ > 99%. Osad przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia salmiaku, suszono i prażono przez 2 godz. w 700°C.



Rys.1. Schemat metody otrzymywania materiałów kompozytowych z wtrąceniami *in situ* TiC

Fig. 1. Preparation route of zirconia composites with TiC *in situ* inclusions

Jednorodną mieszaninę proszku Z i węgla przygotowano, wykorzystując 20% roztwór żywicy fenolowo-formaldehydowej w etanolu (95% obj.). W przypadku tej żywicy pozostałość węgla po jej rozkładzie wynosi 50% wag. Mieszanina zawierała 33% węgla (próbka Z+33C) w kategoriach stechiometrii reakcji (1). Zarówno proszek wyjściowy Z, jak i jego mieszaninę z żywicą fenolowo-formaldehydową (Z+33C) prasowano jednoosiowo pod ciśnieniem 5 MPa i ogrzewano przez 2 godz. w temperaturach z zakresu 1000÷1500°C. Spiekanie przeprowadzono w piecu z elementem grzejnym wolframowym w stacjonarnej atmosferze technicznego argonu ($P_{Ar} = 1,5 \text{ atm}$), oczyszczonego z tlenu za pomocą aktywnej miedzi. Szybkość wzrostu temperatury wynosiła 6°C/min. Próbkę umieszczono były w zasypce węglowej (sadza).

Rentgenowską analizę fazową zastosowano w celu scharakteryzowania składu fazowego wyjściowego proszku i spieczonych tworzyw. W przypadku spieków pomiary przeprowadzono na powierzchniach próbek szlifowanych i wypolerowanych ostatecznie diamentowym proszkiem polerskim o rozmiarze ziarna 1 μm. Dyfraktogramy rejestrowano w przedziale kątowym od 25 do 80° w skali 2θ z krokiem 0,02°, stosując promieniowanie CuK_α i filtr Ni. Wykorzystano funkcję pseudo-Voigta w celu rozdzielenia nakładających się pików

dyfrakcyjnych. Skład fazowy wyznaczono z użyciem następujących zależności:

$$V_m = \frac{1,603 \cdot I(\bar{1}11)_m}{1,603 \cdot I(\bar{1}11)_m + I(111)_t} \quad [5] \quad (2)$$

$$W_{TiC} = 1,54(\pm 0,06) \frac{I(111)_{TiC} + I(200)_{TiC}}{I(\bar{1}11)_m + I(111)_t + I(111)_m + I(111)_{TiC} + I(200)_{TiC}} \quad (3)$$

$$V_m + V_{TiC} + V_t = 1 \quad (4)$$

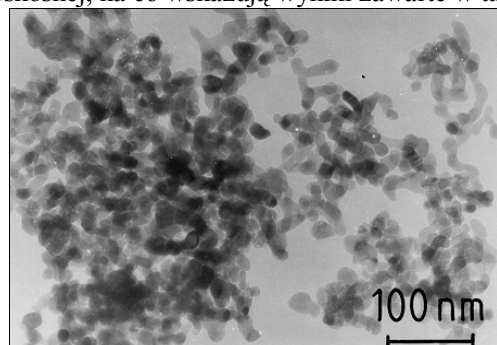
gdzie: V_m , V_t i V_{TiC} oznaczają udziały objętościowe odpowiednio fazy jednoskośnej, tetragonalnej i TiC, W_{TiC} - udział wagowy TiC, I - intensywność integralną wskazanego piku fazy jednoskośnej m , tetragonalnej t , i węgla tytanu TiC. Współczynnik proporcjonalności w równaniu (3) pochodzi z pomiarów kalibracyjnych z użyciem mieszanin proszku TiC (HCST 2575, Herman C. Starck, Berlin, Niemcy) i proszku 3Y-TZP (TOSOH, Japonia) o składach mieszczących się w przedziale 3÷12% wag. Przeliczenia udziału wagowego TiC na objętościowy wykonano, zakładając gęstość TiC równą $4,93 \text{ g/cm}^3$, zaś roztworu stałego ZrO_2 tworzącego osnowę - $6,0 \text{ g/cm}^3$. Parametry sieciowe fazy TiC, syntezowanej *in situ*, wyznaczono, posługując się dyfraktogramami pochodzącymi z pomiarów składu fazowego.

Transmisyjną mikroskopię elektronową wykorzystano do obserwacji morfologii wyjściowego proszku oraz wtrąceń TiC. Mikrostrukturę kompozytów obserwowano zarówno pod optycznym, jak i skaningowym mikroskopem elektronowym. Krytyczny współczynnik intensywności K_{IC} , będący miarą odporności na pęknięcia tworzyw, mierzono za pomocą węgelnika Vickersa na powierzchniach polerowanych, wykorzystując w obliczeniach model pęknięcia Palmqvista [6]. Ten sam rodzaj węgelnika wykorzystano w pomiarach mikro-twardości tworzyw wzdłuż linii biegnących od powierzchni w głąb tworzywa. Gęstość pozorną wyznaczono metodą ważenia w wodzie.

WYNIKI I DYSKUSJA

Morfologia wyjściowego proszku roztworu stałego Y_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 , otrzymanego w wyniku prażenia osadu uwodnionego tlenku cyrkonu domieszkowanego jonami itru i tytanu, przedstawiona jest na rysunku 2. Proszek Z miał typową dla tej metody preparatyki budowę aglomeratową. Aglomeraty tworzące proszek Z składały się z izometrycznych krystalitów o nanometrycznych rozmiarach (~20 nm), a zatem bardzo dużym rozwinięciu powierzchni (tab. 1). Cechy te sprzyjają bardzo dużej aktywności proszku podczas spiekania.

Udział krystalitów roztworu stałego ZrO_2 o symetrii tetragonalnej przeważał nad udziałem fazy o symetrii jednoskośnej, na co wskazują wyniki zawarte w tabeli 1.



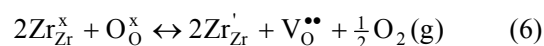
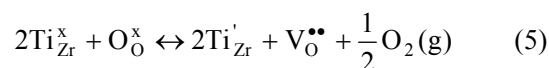
Rys. 2. Mikrofotografia TEM proszku wyjściowego prażonego przez 1 godz. w 700°C w powietrzu (proszek Z)

Fig. 2. TEM microphotograph of the original powder calcined for 1 hr at 700°C in air (sample Z)

TABELA 1. Właściwości proszku roztworu stałego 1,5% mol. Y_2O_3 - 18% mol. TiO_2 - 80,5% mol. ZrO_2
TABLE 1. Properties of the 1.5 mol% Y_2O_3 - 18 mol% TiO_2 - 80.5 mol% ZrO_2 solid solution powder

Powierzchnia właściwa, m^2/g	$68,4 \pm 1,2$
Udział fazy jednoskośnej, % obj.	$19,2 \pm 0,5$
Udział fazy tetragonalnej, % obj.	$80,8 \pm 0,5$

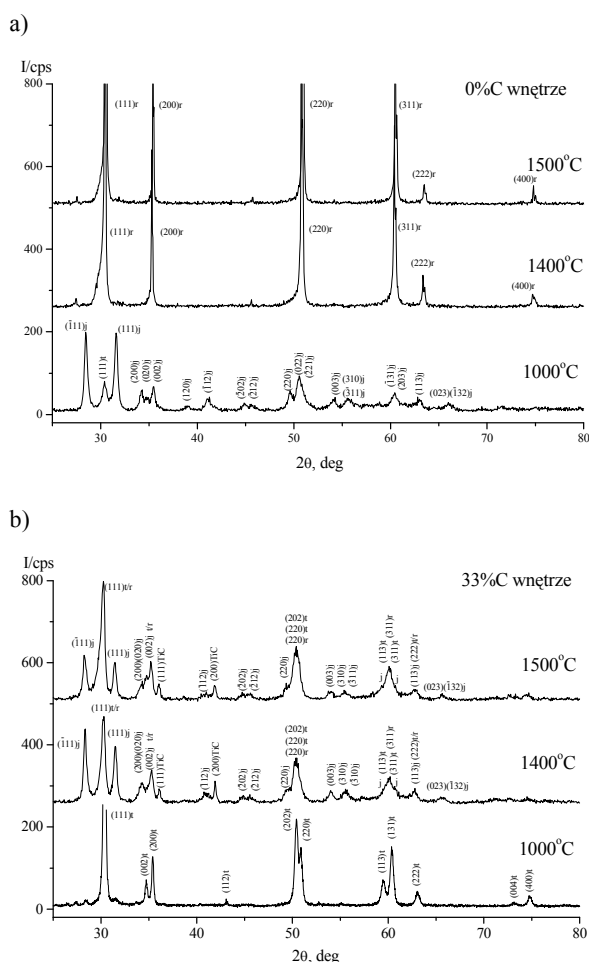
Skład fazowy spieczonych tworzyw przedstawia rysunek 3. Materiał otrzymany z proszku Z bez dodatku węgla (rys. 3a) spiekany w temperaturze 1000°C składał się z dwóch odmian roztworu stałego itru i tytanu w ZrO_2 : o symetrii jednoskośnej jako fazy większościowej oraz o symetrii tetragonalnej. Materiały z tego samego proszku spieczone w temperaturach 1400 i 1500°C były całkowicie regularne. Odpowiedzialny za to był efekt dostabilizowania tetragonalnego roztworu stałego ZrO_2 za pomocą wakancji tlenowych, które powstały w warunkach obniżonego ciśnienia parcjalego tlenu w wyniku dwóch procesów: odtlenienia i redukcji tytanu. Odpowiednie równowagi defektowe opisujące te procesy przedstawiają poniższe *quasi*-chemiczne równania:



gdzie: $V_O^{\bullet\bullet}$ oznacza podwójnie zjonizowaną wakancję tlenową, Ti'_{Zr} - Ti^{3+} w węzle podsieci cyrkonowej, Zr'_{Zr} - elektron zlokalizowany w węzle podsieci cyrkonowej, O_O^x - tlen w węzle podsieci tlenowej, Zr_{Zr}^x , Ti_{Zr}^x - odpowiednio jon cyrkonu (IV) i tytanu (IV) w węzle podsieci cyrkonowej.

Haberko i wsp. [7] wykazali, że roztwór stały ZrO_2 zawierający 1,5% mol. Y_2O_3 i 23% mol. TiO_2 wygrze-

wany w 1350°C w Ar w zasypce węglowej miał symetrię regularną, podczas gdy próbki roztworu stałego o tym samym składzie wygrzewane w 1300°C w powietrzu składały się głównie z fazy o symetrii tetragonalnej.



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie wnętrza próbek otrzymanych w wyniku spiekania we wskazanych temperaturach proszku Z bez (a) i z dodatkiem 33% węgla wprowadzonego w postaci żywicy fenolowo-formaldehydowej (b)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of an interior of the samples derived from the Z powder (a) without and (b) with 33% of carbon added as phenol-formaldehyde resin after sintering at the indicated temperatures

Dodatek węgla do proszku Z zmienił drastycznie skład fazowy spieczonych tworzyw (rys. 3b). Próbki spieczone w temperaturze 1000°C pokazały obecność wyłącznie roztworu stałego ZrO₂ o symetrii tetragonalnej bez rentgenowsko mierzalnych oznak reakcji węgla z tytanem w postaci fazy TiC. W próbkach spieczonych w temperaturach 1400 i 1500°C, w wyniku reakcji węgla z tytanem pochodzącym z roztworu stałego z ZrO₂, pojawiła się faza węgla tytanu, czemu towarzyszyło znaczne zredukowanie udziału fazy regularnej i pojawienie się dużych udziałów fazy jednoskośnej. Oznacza to, że powstawaniu TiC towarzyszy destabilizacja regularnej fazy ZrO₂ i przejście jej w odmianę o symetrii tetragonalnej, która z kolei przemienia się podczas studzenia w termodynamicznie trwałą odmianę

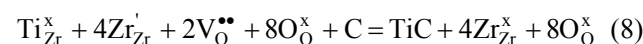
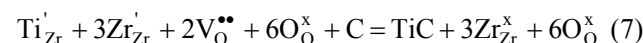
jednoskośną. Nie można zatem wykluczyć obecności małych udziałów roztworu stałego ZrO₂ o symetrii tetragonalnej w spiekach w temperaturze pokojowej. Wyniki pomiarów składu fazowego spieków przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Skład fazowy wnętrza kompozytów otrzymanych z proszku Z z dodatkiem 33% C

TABLE 2. Phase composition of the interior of the composites derived from the Z powder with a C additive of 33 %

Temp. spiek, °C	V_m % obj.	V_{t+r} % obj.	V_{TiC} % obj.	W_{TiC} % wag.
1000	0	100 (tetr.)	0	0
1400	43,3 ± 1,1	42,4 ± 1,3	14,3 ± 0,1	12,1 ± 0,8
1500	25,8 ± 4,4	60,6 ± 5,5	13,6 ± 1,0	11,4 ± 0,9

Destabilizacja regularnego roztworu stałego ZrO₂ związana jest z mechanizmem krystalizacji TiC prowadzącym do anihilacji wakancji tlenowych w procesie ich reakcji z tlenem opuszczającym zanikające węzły podsięci anionowej roztworu stałego ZrO₂ [8]. Równania reakcji kationów Ti³⁺ i Ti⁴⁺ z atomami węgla i anihilacji wakancji tlenowych można zapisać w następującej postaci:



Reakcje opisane równaniami (7) i (8) powodują spadek stężenia wakancji w obszarach sąsiadujących z wtarciem TiC. Powstający gradient stężenia pomiędzy tymi obszarami i obszarami przy powierzchniach swobodnych wyrównywany jest dyfuzją wakancji w kierunku od powierzchni swobodnych do wtarceń jednakże jedynie do poziomu wynikającego z równowagi opisanej równaniem (6), zależnej od ciśnienia parcjalnego tlenu w otaczającej atmosferze. Można zatem powiedzieć, że skutki wzrostu stężenia wakancji związane z redukcją Ti⁴⁺ do Ti³⁺ odpowiedzialne za stabilizację fazy regularnej są likwidowane w procesie tworzenia się TiC. Wynikiem tego jest transformacja fazy regularnej w tetragonalną i dalej podczas studzenia w jednoskośną zgodnie z sekwencją przemian polimorficznych ZrO₂.

Pomiar parametrów sieciowych oraz znajomość zależności parametru sieciowego TiC od stężenia wakancji węglowych [9] umożliwiły ocenę odstępstwa od stechiometrii fazy węgla tytanu syntezowanego *in situ*. Wyniki zawarte w tabeli 3 wskazują na znaczne odstępstwo od stechiometrii TiC otrzymanego w reakcji węgla z tytanem ekstrahowanym z roztworu stałego w porównaniu z TiC „stechiometrycznym” [10]. Odstępstwo to było porównywalne ze zmierzonym w przypadku

TiC firmy Starck, użytego jako wzorzec do ilościowych pomiarów udziału TiC metodą rentgenowską.

Analiza chemiczna składu ziaren osnowy cyrkoniovej (EDS, tab. 4) ujawniła obecność w nich bardzo małych stężeń tytanu. Oznacza to prawie całkowitą ekstrakcję tytanu z roztworu stałego ZrO_2 przez reakcję tworzenia TiC i potwierdza wnioski wyciągnięte na podstawie pomiarów rentgenowskich. Znaczne stężenie tlenu oraz małe stężenia itru i cyrkonu zmierzono w obszarach wtrąceń TiC. Część tlenu można przypisać cienkiej warstwie materiału wtórnie osadzonego na powierzchni próbek podczas ścieniania jonowego (tzw. efekt cienkiej folii) albo też reakcji TiC z tlenem atmosferycznym. Efektowi cienkiej folii należy prawdopodobnie przypisać również obecność itru i cyrkonu w obszarach wtrąceń TiC. Jednakże, biorąc pod uwagę fakt, iż zmierzona ilość tlenu wielokrotnie przekracza ilość tlenu potrzebną do utworzenia odpowiednich tlenków ze zmierzonych ilości itru i cyrkonu, należy przyjąć, że pewna jego część pochodzi od tlenu wbudowanego w niestechiometryczną strukturę TiC. Wniosek ten zgodny jest z doniesieniami Meiersona i wsp. [11] oraz Kuceva i wsp. [12] o istnieniu roztworów stałych Ti(O,C).

TABELA 3. Średnie wartości parametru sieciowego a i odstępstwa od stechiometrii x wtrąceń TiC otrzymanego *in situ* i materiałów referencyjnych

TABLE 3. Average values of cell parameter a and deviation from stoichiometry x of TiC synthesized *in situ* and reference materials

	TiC _{1-x} stech. [10]	TiC _{1-x} Starck	TiC _{1-x} <i>in situ</i>
a, nm	0,43274	0,4315 ±0,0002	0,4325 ±0,0029
x	0,035	0,39 ±0,01	0,33 ±0,18

TABELA 4. Analiza EDS składu chemicznego wtrąceń TiC i osnowy w kompozycie Z+33C spiekany przez 2 godz. w 1500°C (średnia z 10 pomiarów)

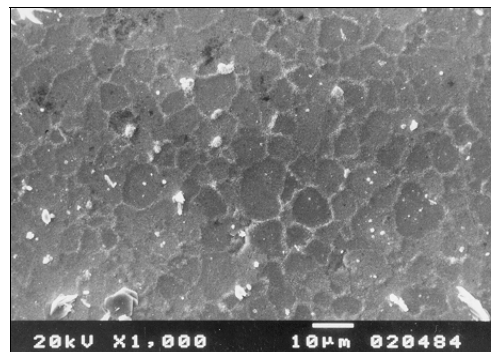
TABLE 4. EDS analyses of TiC inclusions and matrix for the Z+33C composite sintered for 2hrs at 1500°C (average from 10 measurements)

	C, % at.	O, % at.	Ti, % at.	Y, % at.	Zr, % at.
wtrącenie	27,3 ±14,1	24,3 ±21,6	45,5 ±20,4	0,2 ±0,2	2,9 ±0,6
osnowa		69,7 ±6,8	0,8 ±0,5	0,8 ±0,4	28,7 ±6,7

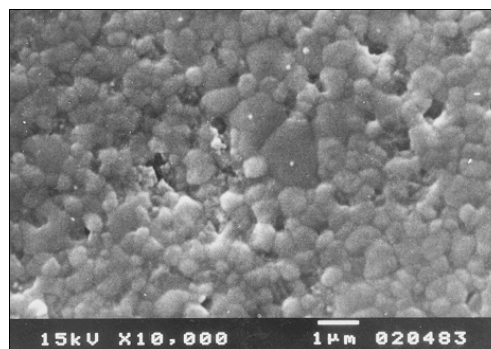
Mikroskopia elektronowa ujawniła obecność w mikrostrukturze kompozytów wtrąceń TiC zarówno między-, jak i wewnątrzziarnowych (rys. 4) o rozmiarach mieszczących się w zakresie ~200÷600 nm. Ziarna roztworu stałego ZrO_2 o symetrii jednoskośnej zawierały bliźniaki powstałe podczas przemiany polimorficznej t→j. Obecność węgla w proszkach w trakcie ich spiekania ograniczyła znacznie rozrost ziaren. Spieki kompozytowe zawierające wyjściowo 33% C miały drobnoziarnistą mikrostrukturę złożoną z ziaren o rozmiarach

mniejszych od ~1 μm (rys. 4b), które były o prawie rząd wielkości mniejsze od ziaren tworzyw spiekanych bez dodatku węgla (rys. 4a). Równocześnie jednak, dodatek węgla utrudnił zagęszczanie się proszków, szczególnie spiekanych w temperaturach niższych niż 1500°C (tab. 5).

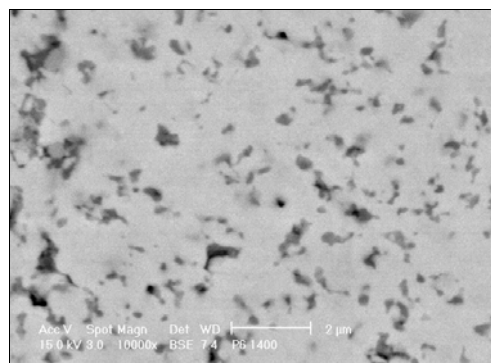
a)



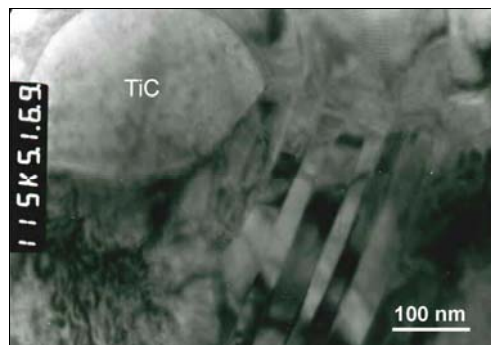
b)



c)



d)



Rys. 4. Mikrofotografie SEM mikrostruktury próbek spiekanych przez 2 godz. w 1400°C: a) Z, b) Z+33C i c) Z+33C (obraz w elektronach wstecznie odbitych). Wtrącenia TiC reprezentowane są przez obszary ciemniejsze od tła na mikrofotografii c) zgodnie

z analizą EDS. Mikrofotografia d) przedstawia obraz TEM próbki Z+33C spiekanej przez 2 godz. w 1500°C

Fig. 4. SEM microphotographs of the samples sintered for 2 hrs at 1400°C: a) Z, b) Z+33C and c) Z+33C (back scattered). TiC inclusions are represented by spots darker than the background in the back scattered image as indicated by EDS chemical analysis. TEM microphotograph of the Z+33C sample sintered for 2 hrs at 1500°C is shown in figure d

TABELA 5. Gęstość pozorna i nasiąkliwość tworzyw w zależności od stężenia C i temperatury spiekania

TABLE 5. Apparent density and water absorption of the zirconia bodies as a function of the carbon content and the sintering temperature

C, %	1000°C	1400°C	1500°C
	Gęstość pozorna, g/cm ³		
0	3,94 ±0,03	5,66 ±0,02	5,48 ±0,01
33	3,95 ±0,01	4,97 ±0,01	5,47 ±0,01
Nasiąkliwość, %			
0	4,73 ±0,21	0,14 ±0,03	0,22 ±0,03
33	4,68 ±0,14	0,78 ±0,04	0,03 ±0,03

TABELA 6. Twardość HV i odporność na pękanie K_{1c} spieczonych tworzyw w zależności od stężenia C i temperatury spiekania (F = 49,05 N, *F = 98,1 N)

TABLE 6. Hardness, HV, and fracture toughness, K_{1c}, of the sintered bodies as a function of the carbon content and the sintering temperature (F = 49.05 N, *F = 98.1 N)

C, %	HV, GPa		K _{1c} , MPa · m ^{0,5}	
	1400°C	1500°C	1400°C	1500°C
0	11,8 ±0,6	10,4 ±0,6	3,4 ±0,1	3,2 ±0,3
33	8,0 ±0,6*	10,4 ±0,8	7,1 ±0,7*	4,5 ±2,2

Nie zaobserwowano radykalnego wzrostu twardości kompozytów z wtrąceniami TiC w porównaniu z próbkami bez wtrąceń zarówno spieczonymi w argonie (tab. 6), jak i w powietrzu (tab. 7). Fakt ten pozostaje głównie w związku z uzyskanym zagęszczeniem i mikrostrukturą bogatą w fazę jednoskośną. Jednakże, korzystna kombinacja tych samych czynników, drobnoziarnistej mikrostruktury i obecności węgla spowodowała wzrost odporności na pękanie kompozytów z wtrąceniami TiC krystalizowanymi *in situ*. Dotyczy to szczególnie tworzywa spiekane w 1400°C, które osiągnęło K_{1c} = 7,1 ±0,7 MPa · m^{0,5}.

TABELA 7. Właściwości tworzywa Ti,Y-TZP otrzymanego z proszku Z drogą spiekania swobodnego przez 2 godz. w 1350°C w powietrzu

TABLE 7. Properties of the Ti,Y-TZP obtained from the Z powder by means of pressureless sintering for 2 hrs at 1350°C in air

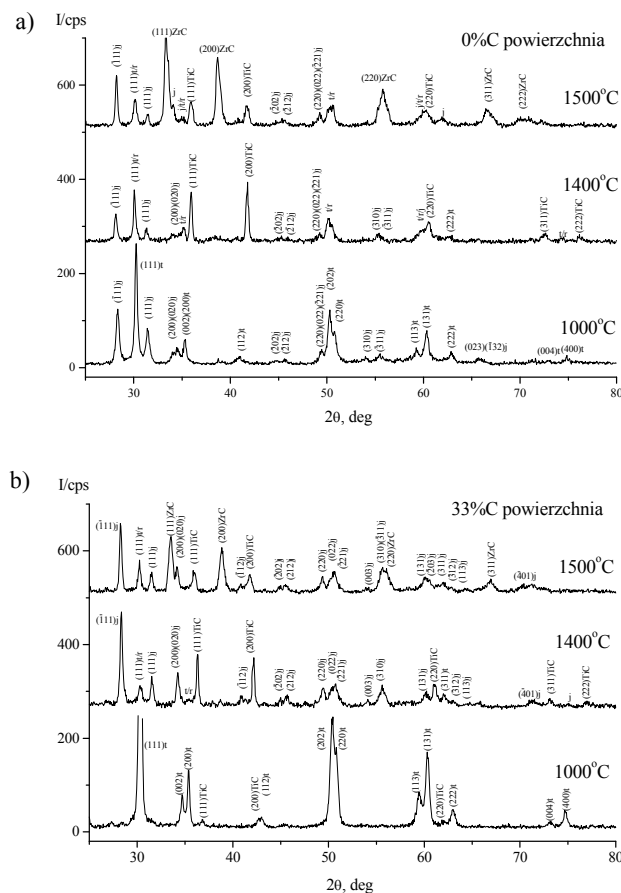
Gęstość pozorna g/cm ³	V _m , % obj.	HV, GPa (F = 196 N)	K _{1c} , MPa · m ^{0,5} (F = 196 N)
5,46 ±0,04	0	10,0 ±0,3	2,9 ±0,1

TABELA 8. Oszacowanie grubości warstwy wzbogaconej w wtrącenia TiC *in situ* w zależności od sposobu preparatyki

TABLE 8. An estimation of thickness of the layer enriched with the TiC *in situ* inclusions as a dependence on the preparation way

Dodatek C %	Grubość warstwy, μm	
	1400°C	1500°C
0	~65	~85
33	~600	~500

Dyfraktogramy rentgenowskie powierzchni próbek nieobranych mechanicznie, kontaktujących się podczas spiekania z zasypką węglową, przedstawia rysunek 5. Analiza składu fazowego tych powierzchni wskazuje na większe udziały TiC w warstwie przypowierzchniowej kompozytów w porównaniu z ich wnętrzem. Na powierzchni próbki Z+33C spieczonej w temperaturze 1000°C, w odróżnieniu od jej wnętrza (rys. 3b), zaobserwowano również fazę TiC (rys. 5b). Potwierdza to przewidywania termodynamiczne zawarte w pracy [13] i wskazuje na to, że warunki tworzenia się TiC w warstwach przypowierzchniowych są szczególnie korzystne. Na powierzchni kompozytów spieczanych w temperaturze 1500°C w wyniku reakcji węgla z ZrO₂ pojawił się dodatkowo węgiel cyrkonu.

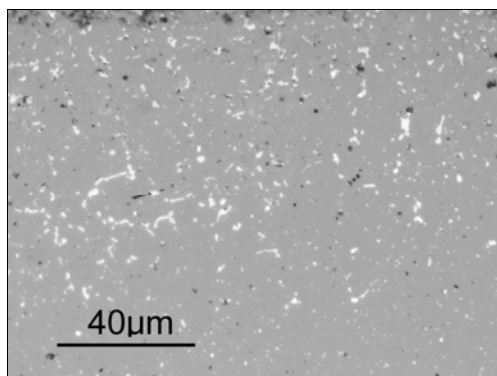


Rys. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie powierzchni próbek nieobranych mechanicznie otrzymanych w wyniku spiekania w wskazanych temperaturach proszku Z bez (a) i z dodatkiem 33% węgla wprowadzonego w postaci żywicy fenolowo-formaldehydowej (b)

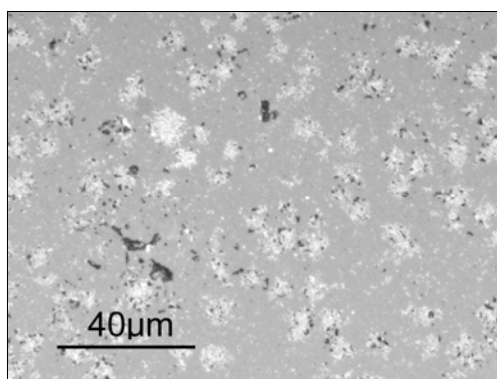
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the surface of the non-machined samples derived from the Z powder without (a) and with 33% of carbon added as phenol-formaldehyde resin after sintering at the indicated temperatures (b)

Obserwacje przeprowadzone przy użyciu mikroskopu optycznego umożliwiły pomiar grubości warstwy wzbogaconej we wtrącenia TiC (tab. 8) oraz ujawniły szczegóły morfologii wtrąceń TiC związane z warunkami preparatyki (rys. 6).

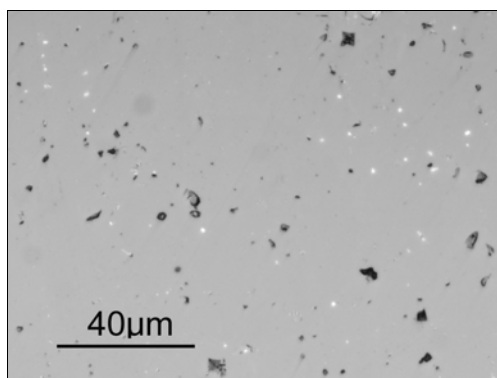
a)



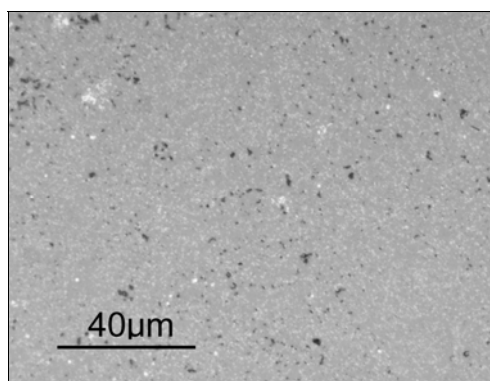
b)



c)



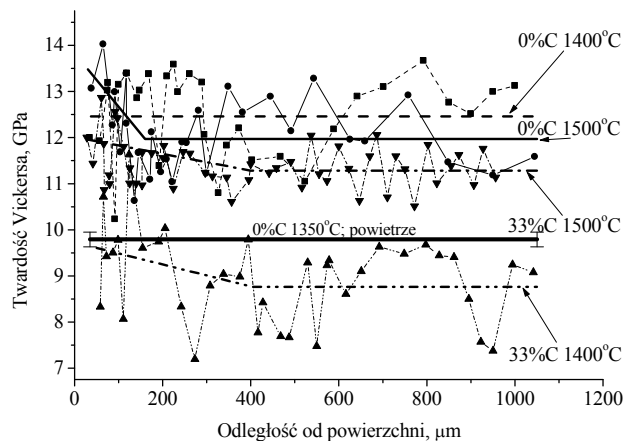
d)



Rys. 6. Mikrofotografie z mikroskopu optycznego tworzyw spiekanych przez 2 godz. w 1400°C: a) Z - warstwa powierzchniowa, b) Z+33C - warstwa powierzchniowa, c) Z - wnętrze, d) Z+33C - wnętrze. Ziarna jaśniejsze od tła reprezentują wtrącenia węglkowe

Fig. 6. Optical microphotographs of the bodies sintered for 2 hrs at 1400°C: a) surface layer of Z, b) surface layer of Z+33C, c) interior of Z, d) interior of Z+33C. The grains lighter than the background represent the carbide inclusions

Wprowadzenie węgla do proszku cyrkoniovego użytego do spiekania (Z+33C) ułatwiło wytworzenie warstw wzbogaconych w TiC o grubości 6÷10 razy większej od grubości warstw powstających w kontakcie węgla z powierzchnią spiekającego się tworzywa cyrkoniovego bez dodatku węgla do proszku Z. Węgiel wprowadzony do spiekającego się proszku Z zmienił morfologię wtrąceń TiC oraz umożliwił zwiększenie ich stężenia. Wtrącenia TiC krystalizujące w tym przypadku przyjęły formę nanokrystalicznych cząstek tworzących liczne skupiska, aglomeraty (rys. 6b). Podwyższenie temperatury spiekania spowodowało koalescencję cząstek w obrębie tych skupisk z utworzeniem gęstych, dużych ziaren TiC. Wtrącenia TiC powstałe w wyniku nawęglania powierzchni wypraski z proszku Z (rys. 6a) miały postać gęstych, często wydłużonych ziaren o rozmiarach od kilku do ~10 μm. Mechanizm ich powstawania został opisany w pracy [8].



Rys. 7. Mikrotwardość Vickersa w funkcji odległości od powierzchni dla tworzyw wyjściowo bez i z dodatkiem 33% węgla spiekanych we wskazanych temperaturach. Pomiary wykonano przy sile obciążającej $F = 981$ mN

Fig. 7. Vickers microhardness as a function of distance from the surface for the bodies originally without and with the carbon additive sintered

at the indicated temperatures in a carbon bed. The measurements were made under a loading force of 981 mN

Wyniki pomiarów mikrotwardości w kierunku od powierzchni do wnętrza spieków wykonane za pomocą węgelnika Vickersa przy sile obciążającej 981 mN przedstawia rysunek 7. Ujawniają one wyraźny, aczkolwiek nie imponujący wzrost twardości w warstwach wzbogaconych we wtrącenia TiC *in situ* zarówno w kompozytach Z+33C, jak i tworzywach Z w odległości od powierzchni generalnie zgodnej z grubością warstwy obserwowanej pod mikroskopem. Wyniki te wskazują również, że połączone efekty modyfikacji składu fazowego spieków cyrkoniovych, dotowanych TiO₂ związane z odtlenieniem, redukcją tytanu i syntezą *in situ* wtrąceń TiC, prowadzą do wzrostu ich twardości w porównaniu z tworzywami Ti,Y-TZP otrzymywanymi drogą spiekania w powietrzu.

WNIOSKI

Przedstawione wyniki wskazują, że wtrącenia TiC w osnowie roztworu stałego TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂ można wytworzyć *in situ* poprzez reakcję tytanu znajdującego się w tym roztworze z węglem wprowadzonym do układu w postaci żywicy fenolowo-formaldehadowej. Reakcja ta prowadzi do destabilizacji roztworu stałego Y₂O₃ i TiO₂ w dwutlenku cyrkonu i przemiany jego regularnej odmiany w tetragonalną, która podczas chłodzenia częściowo przemienia się w jednoskośną. TiC utworzony *in situ* jest fazą niestechiometryczną, zawierającą prawdopodobnie również tlen, i tworzy między- i wewnątrzziarnowe wtrącenia w osnowie cyrkoniovej. Ich rozmiary zależne są od warunków preparatyki i mieszczą się w przedziale od ~200 nm do ~10 μm. Reakcja tworzenia się TiC *in situ* prowadzi do redukcji rozmiarów ziaren i poprawy właściwości mechanicznych, zwłaszcza odporności na pęknięcie. Nawęglanie powierzchni spiekających się proszków cyrkoniovych zawierających tytan prowadzi do powstania warstw powierzchniowych wzbogaconych we wtrącenia TiC zwiększające ich twardość. Grubość warstw można kontrolować dodatkiem węgla wprowadzanym do spiekającego się proszku cyrkoniowego.

PODZIĘKOWANIA

Autor pragnie podziękować dr M.M. Bućko za cenną dyskusję oraz dr M. Farynie za obserwacje próbek pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Praca częściowo finansowana ze środków KBN w ramach grantów nr PBZ/KBN-013/T08/36 i 7 T08D 036 20.

LITERATURA

- [1] Pyda W., TiC inclusions synthesized *in situ* in the zirconia matrix, Proc. 2nd International Conference on Composite Science and Technology, ed. S. Adali, E.V. Morozov, V.E. Verijenko, Department of Mechanical Engineering, University of Natal, Durban 1998, 195-200.
- [2] Haberko K., Pyda W., Pędzich Z., Bućko M.M., A TZP matrix composite with *in situ* grown TiC inclusions, J. Eur. Ceram. Soc. 2000, 20, 2649-2654.
- [3] Liu J., Li J., Wang H., Huang Y., *In situ* synthesis of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline powder containing dispersed titanium carbide by selective carbonisation, J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82, 1611-1613.
- [4] Haberko K., Wajler A., Bućko M.M., Pędzich Z., Faryna M., Pyda W., Piekarczyk J., Effect of carbon treatment on surface hardening of TiY-TZP, Ceramics International 2002, 28, 553-556.
- [5] Porter D.L., Heuer A.H., Microstructural development in MgO-partially stabilised zirconia (Mg-PSZ), J. Am. Ceram. Soc. 1979, 62, 298-305.
- [6] Niihara K.A., A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, J. Mater. Sci. Lett. 1983, 2, 221.
- [7] Haberko K., Pędzich Z., Piekarczyk J., Bućko M.M., Suchanek W., Tetragonal polycrystals under reducing conditions, Third Euro-Ceramics V. 1, P. Duran, J.F. Fernandez (eds), Faenza Editrice Iberica S.L. 1993, 967-971.
- [8] Pyda W., Nanokompozyty cyrkoniove otrzymane z proszku zawierającego TiC krystalizowany *in situ* i węgiel, Materiały Ceramiczne 2002, 4, 151-158.
- [9] Fryt E.M., Defect mobility in TiC_{1-x} at high temperatures, Solid State Ionics 1997, 101-103, 437-443.
- [10] JCPDC-ICDD card no. 32-1383.
- [11] Meieron G.A., Krein O.E., Prikl J., Chim. 1952, 25, 134.
- [12] Kucev W.S., Ormont B.F., Phiz J., Chim. 1955, 29, 597.
- [13] Róg G., Termodynamika tworzenia się faz węglkowych i azotkowych z roztworów stałych ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ w różnych atmosferach gazowych, rozdział II sprawozdania z realizacji projektu KBN nr PB/964/7/91 pt. Kompozyty ziarniste z osnową ZrO₂, AGH, WIMiC, Kraków 1994.

Recenzent
Maria Trzaska