

Zbigniew Pędzich<sup>1</sup>

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki Specjalnej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

## MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH TZP POPRAZ ZIARNISTE WTRĄCENIA CERAMICZNE I METALICZNE

Artykuł podsumowuje cykl badań nad wpływem niektórych rodzajów wtrąceń na właściwości kompozytów ziarnistych z osnową tetragonalnych polikryształów tlenku cyrkonu (TZP). Jako wtrącenia wykorzystano w prezentowanej pracy fazy węglkowe (WC, NbC i TaC) lub metaliczne (Ni, W i Mo). Prezentowane są wyniki badań dla udziału fazy węglkowej w kompozycie, nieprzekraczającego 10% objętościowych. Stosowano dwie gradacje wtrąceń. Fazy metaliczne wprowadzono w ilościach nieprzekraczających 5% obj. Stosowano różne techniki wprowadzania metalu do osnowy TZP. Badano zagęszczenie spieczonych kompozytów, ich twardość, odporność na kruche pękanie, wytrzymałość na zginanie i podatność na zużycie ściernie. Obserwowano drogę pęknięcia w materiale. Stwierdzono wpływ rodzaju i dyspersji wtrąceń na właściwości kompozytów.

### MODIFICATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF TZP CERAMICS BY CERAMIC AND METALLIC INCLUSIONS

The paper summarises investigation on selected inclusion influence on properties of particulate composites with TZP matrix. As an inclusions carbide (WC, NbC, TaC) and metallic phases (Ni, W, Mo) were used. Two grades of carbide inclusion size were applied (see Table 1). Composite powders were prepared by attrition mixing of zirconia and carbide or metallic powders. The other way of TZP/metal composite powder preparation was hydrogen reduction of the mixture of zirconia and adequate metal oxide powders (see Table 1).

Composite powders and reference zirconia sample were hot-pressed under 25 MPa at 1500°C with 1 h soaking time. The densities of sintered bodies, their hardness, fracture toughness, bending strength and wear susceptibility were investigated.

All the experimental data was collected at Table 2. The coarse (*gruby*) carbide inclusions increase hardness more effectively than the thin (*drobny*) ones. Reverse phenomenon takes place in connection with fracture toughness improvement. In this case thin inclusions are more effective. The increase of bending strength was observed only in the composite with thin WC additives. In this system the lowest wear susceptibility was detected. Addition of the metallic phases lead to fracture toughness improvement. It is worth to notice that the TZP/Ni composite shows the worse mechanical properties. Nickel is the only one among used additives, which has higher than zirconia coefficient of thermal expansion ( $\alpha_{Ni} > \alpha_{ZrO_2}$ ). It leads to comprehensive stresses in the zirconia matrix. Such a situation should be profitable for mechanical properties of the composite. The other used additives have coefficient  $\alpha$  lower than zirconia what results in tensile stresses in the matrix. But these composites show better mechanical properties than TZP/Ni.

The crack paths through the composite were investigated (see Fig 1). In all composite systems crack path is similar. One could observe crack deflection, branching or sometimes bridging. Crack never comes through inclusions. If amount and size of inclusions are similar, decisive influence on composite properties has most probably the matrix-inclusion interface strength. The presented paper indicates that properties of the TZP could be improved by incorporation small amount of the carbide or metallic phases.

### WSTĘP

Tetragonalne polikryształy tlenku cyrkonu (tetragonal zirconia polycrystals - TZP) są dobrze znanym ceramicznym materiałem konstrukcyjnym [1]. Jego doskonale właściwości mechaniczne, zwłaszcza wysoka odporność na pękanie, są efektem zachodzenia unikalnej w ceramice przemiany fazowej pochłaniającej energię odkształceń sprężystych i hamującej rozprzestrzeniające się w materiale pęknięcia [2]. Od szeregu lat prowadzi się prace nad dalszym poprawieniem właściwości tego tworzywa poprzez tworzenie kompozytów ziarnistych na jego osnowie. W tym celu wprowadzano do TZP zarówno materiały ceramiczne - tlenki:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4, 5]; węgliki [5-9]; azotki [9, 10], a także metale [11-13]. Uzyskano w ten sposób tworzywa

o właściwościach poprawionych w stosunku do właściwości „czystej” osnowy TZP. W zależności od rodzaju wprowadzanych wtrąceń i ich ilości można uzyskać wyraźną poprawę twardości, właściwości sprężystych, odporności na pękanie czy wytrzymałości materiału kompozytowego. Poprawa tych cech materiału przenosi się na poprawę parametrów eksploatacyjnych elementów wykonanych z omawianej ceramiki. Prezentowana praca przedstawia wyniki badań nad wpływem rodzaju i wielkości wtrąceń na właściwości TZP prowadzonych w ostatnich latach w Katedrze Ceramiki Specjalnej AGH.

<sup>1</sup> dr inż.

## EKSPERYMENT

W pracy jako osnowy kompozytowej użyto proszku roztworu stałego o składzie 3% molowe  $Y_2O_3$  - 97% molowych  $ZrO_2$  (TZ-3Y) produkcji Tosoh (Japonia). Jako wtrąceń węglkowych użyto proszków: WC (Baildonit, Polska) oraz NbC, TaC, (Intem, Ukraina). Kompozyty zestawiano, wykorzystując bezpośrednio proszek węglkowy od producenta oraz proszek poddany rozdrabnianiu w młynie obrotowo-wibracyjnym. Wtrącenia metaliczne uzyskano, stosując proszki Ni, W i Mo (Riedel-de-Haën, Niemcy). Jako prekursorów wtrąceń metalicznych używano również tlenków NiO,  $WO_3$  i  $MoO_3$ , (Aldrich, USA). Proszki ceramiczne charakteryzowano poprzez pomiar rozwinięcia powierzchni metodą BET (odpowiednie parametry podaje tabela 1). Proszki metaliczne miały gradację  $< 20$  mikrometrów.

TABELA 1. Powierzchnia właściwa ( $S_w$ ) i wielkość cząstki BET ( $d_{BET}$ ) proszków ceramicznych stosowanych jako wtrącenia lub ich prekursorzy

TABLE 1. Specific surface area ( $S_w$ ) and BET particle size ( $d_{BET}$ ) of ceramic powders used as an additives or their precursors

Materiał	WC		NbC		TaC		NiO	$WO_3$	$MoO_3$
$S_w, m^2/g$	0,23	2,94	0,91	4,18	0,22	2,00	9,5	10,4	12,3
$d_{BET}, \mu m$	1,64	0,13	1,87	0,19	1,92	0,21	0,095	0,08	0,105

Kompozyty zawierające wtrącenia węglkowe były przygotowywane poprzez mieszanie w młynie mieszadłowym proszków składowych, osnowy i odpowiedniego węgla, w środowisku alkoholu etylowego. Czas mieszania wynosił 1 godzinę. Udział węgla w każdym przypadku wynosił 10% objętościowych.

Kompozyty zawierające wtrącenia metaliczne przygotowywano dwoma technikami. Pierwszą grupę materiałów zestawiono, stosując długotrwałe (6-godzinne) mieszanie proszku osnowy i proszku metalicznego w młynie mieszadłowym mielnikami z TZP o średnicy 2 mm, w środowisku alkoholu etylowego. Takie postępowanie sprawiło, że faza metaliczna została „rozsmarowana” na powierzchni ziaren osnowy. Zestawiono proszki kompozytowe zawierające 2% obj. metalu. Drugi sposób wprowadzania metalu do osnowy polegał na wymieszaniu proszku TZP z proszkiem odpowiedniego tlenku. Jak wykazały obliczenia [13], możliwe jest zredukowanie wodorem tlenków niklu, wolframu i molibdenu w temperaturach, w których trwały jest tlenek cyrkonu i w których obróbka cieplna nie prowadzi do obniżenia zdolności do spiekania zastosowanego proszku.

Spiekanie kompozytów przeprowadzono, stosując technikę prasowania na gorąco w grafitowej formie, w atmosferze argonu, stosując ciśnienie 25 MPa i utrzymując próbki przez 1 godzinę w maksymalnej tempera-

turze 1500°C. W tych samych warunkach spieczono również próbkę materiału osnowy bez wtrąceń.

Dla tak spieczonych próbek wykonano pomiary gęstości. Na wypolerowanych zgładach oznaczono twardość Vickersa (HV), odporność na pękanie ( $K_{IC}$ ) [14] i podatność na ścieranie luźnym ścierniwem według metodyki opisanej w [15], stosując w teście liczbę obrotów - 2000. Wytrzymałość na zginanie oznaczono metodą trójpunktową. Mikrostrukturę kompozytów charakteryzowano z użyciem technik mikroskopii elektro- nowej - skaningowej i transmisyjnej.

## WYNIKI I DISKUSJA

Wyniki badań właściwości kompozytów zebrane są w tabeli 2. Wyraźnie widoczna jest różnica wpływu poszczególnych wtrąceń na właściwości kompozytu. Grube wtrącenia węglkowe dodane w ilości 10% wyraźnie podnoszą twardość, warunkiem jest jednak bardzo dobre zagęszczenie kompozytu (powyżej 99%). Wzrost odporności na pękanie jest różny w prezentowanych układach, największą poprawę tej własności obserwować można w układach zawierających W, Mo i WC. Spośród badanych układów jedynie dodatek drobnodispersyjnego WC prowadzi do podniesienia wytrzymałości kompozytu. Również w tym układzie zarejestrowano najmniejszą podatność na zużycie ściernie.

TABELA 2. Właściwości osnowy i kompozytów

TABLE 2. Properties of the matrix and composites

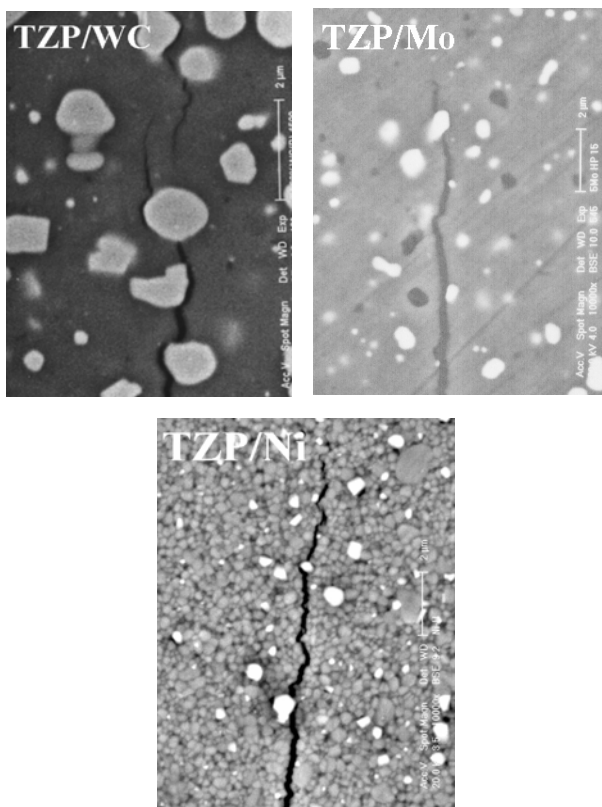
Materiał	Gęstość względna $\rho$ , %	Twardość HV GPa	Odporność na pękanie $K_{IC}$ MPam <sup>0,5</sup>	Wytrzymałość na zginanie $\sigma$ MPa	Podatność na ścieranie $W$ mm <sup>3</sup>
TZP	99,7	14,1 ±0,5	5,0 ±0,5	1130 ±120	5,1
WC gruby	99,9	16,1 ±0,6	6,1 ±0,8	880 ±250	2,0
drobny	99,8	17,0 ±0,9	8,7 ±1,0	1410 ±170	1,2
NbC gruby	99,2	15,4 ±1,3	5,3 ±0,4	950 ±170	3,7
drobny	98,1	13,3 ±1,1	5,8 ±0,6	1010 ±180	3,0
TaC gruby	99,8	16,5 ±0,9	5,9 ±0,3	960 ±180	3,3
drobny	98,3	13,3 ±1,0	6,2 ±0,7	1000 ±200	3,3
Ni z metalu	97,1	13,5 ±0,6	5,3 ±0,8	450 ±20	4,2
redukowany	98,5	13,8 ±0,6	5,7 ±1,8	1060 ±160	5,0
W z metalu	99,7	14,8 ±0,6	9,8 ±1,3	1220 ±110	3,7
redukowany	99,5	15,0 ±1,0	7,1 ±0,8	1070 ±40	3,7
Mo z metalu	99,4	14,2 ±0,7	6,7 ±0,8	930 ±200	4,4
redukowany	99,9	14,2 ±1,0	7,2 ±0,9	1030 ±130	3,8

± oznacza przedział ufności na poziomie ufności 0,95

± denotes the confidence interval on the 0.95 confidence level

Dodatek niklu niezależnie od sposobu wprowadzenia fazy metalicznej pogarsza właściwości kompozytu. Obserwacja ta jest interesująca, ponieważ nikiel jako jedyny z wprowadzanych dodatków ma współczynnik roz-

szerzalności cieplnej  $\alpha$  większy od  $ZrO_2$  (odpowiednio  $\alpha_{Ni} = 13,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{ZrO_2} = 11,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), pozostałe dodatki mają te współczynniki zdecydowanie niższe ( $\alpha_{WC} = 5,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{NbC} = 6,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{TaC} = 6,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_W = 4,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{Mo} = 4,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). Teorie dotyczące wpływu naprężeń cieplnych pierwszego rodzaju na właściwości (np. [16]) podają, że z punktu widzenia właściwości mechanicznych kompozytu korzystne jest, aby osnowa znajdowała się w stanie naprężeń ściskających. Stan taki jest zapewniony jedynie, gdy ma ona niższy niż wtrącenia współczynnik  $\alpha$ . Wyniki uzyskane w tej pracy wyraźnie wskazują, że należy brać pod uwagę nie tylko wzajemną relację współczynników rozszerzalności cieplnej wtrąceń i osnowy. Decydujące znaczenie dla właściwości mechanicznych kompozytu mogą mieć inne aspekty. W badanych materiałach jest to najprawdopodobniej wytrzymałość granicy międzyfazowej składników kompozytu. Jej wytrzymałość determinuje wkład energetyczny potrzebny do propagacji pęknięcia w materiale.



Rys. 1. Mikrofotografia SEM biegu pęknięcia w kompozytach: TZP/WC, TZP/Mo i TZP/Ni

Fig. 1. SEM micrographs of crack path in composites: TZP/WC, TZP/Mo and TZP/Ni

Rysunek 1 prezentuje przykładowe przebiegi pęknięcia w kompozytach TZP/WC i TZP/Mo. W obu przypadkach mamy do czynienia z pękaniem przebiegającym wzdłuż granicy międzyfazowej. Ziarna wtrąceń czasami tylko spinają (mostkują) pęknięcie, nigdy jednak same nie pękają. Przy tym samym udziale objętościowym

wtrąceń i zbliżonej wielkości ich ziaren istotne różnice we właściwościach mogą być powodowane właściwościami kontaktu międzyfazowego.

## WNIOSKI

Właściwości mechaniczne tetragonalnych polikryształów dwutlenku cyrkonu można poprawić, wprowadzając do nich nawet stosunkowo niewielkie ilości wtrąceń węglkowych bądź metalicznych. Pozwala to osiągać wysokie gęstości spieków. Wtrącenia węglkowe wydatnie podnoszą twardość tworzywa. Natomiast wzrost odporności na pęknięcie i obniżenie podatności na zużycie ścierne uzyskuje się zarówno w kompozytach z inkluzjami węglkowymi, jak i metalicznymi. Wielkość naprężeń wewnętrznych pochodzących od różnicy rozszerzalności cieplnej faz składowych kompozytu nie decyduje o właściwościach kompozytu.

Autor pragnie serdecznie podziękować dr Markowi Farynie z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie za wykonanie badań mikroskopowych.

*Praca została wykonana dzięki funduszom Komitetu Badań Naukowych w ramach projektu 7 T08D 013 15.*

## LITERATURA

- [1] Stevens R., Zirconia and zirconia ceramics, Magnesium Elektron Ltd., Wielka Brytania 1986.
- [2] Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T., Ceramic steel? Nature 1975, 258, 703.
- [3] Tsukuma K., Ueda K., Shimada M., Strength and fracture toughness of isostatically-hot-pressed composites of  $Al_2O_3$  and  $Y_2O_3$  - partially stabilised  $ZrO_2$ , J. Am. Ceram. Soc. 1985, 68, C4-C5.
- [4] Jayaratna M., Yoshimura M., Somiya S., Hot pressing of  $Y_2O_3$  -  $ZrO_2$  with  $Cr_2O_3$  - additions, J. Mater. Sci. 1986, 21, 591-96.
- [5] Pędzich Z., Haberko K., Babiarz J., Faryna M., The TZP - chromium oxide and chromium carbide composites, J. Europ. Ceram. Soc. 1998, 18, 1939-1944.
- [6] Claussen N., Weiskopf K.L., Ruhle, M., Tetragonal zirconia polycrystals reinforced with SiC whiskers, J. Am. Ceram. Soc. 1986, 68, 288-292.
- [7] Poorteman M., Descamps P., Cambier F., Leriche J., Thierry B., Hot isostatic pressing of SiC-platelets/Y-TZP, J. Europ. Ceram. Soc. 1993, 12, 103-109.
- [8] Pędzich Z., Haberko K., Piekarczyk J., Faryna M., Lityńska L., Zirconia matrix - tungsten carbide particulate composites manufactured by hot-pressing technique, Mat. Lett. 1998, 36, 70-75.
- [9] Vleugeus J., Van Der Biest O.,  $ZrO_2$ -TiX Composites, Conf. Proc. Key Engineering Materials Vols. 132-136, Trans Tech Publications, Switzerland 1997, 2064-2067.

- [10] Claussen N., Jahn J., Mechanical properties of sintered and hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$  composites, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1978, 61, C94-C95.
- [11] Nawa M., Yamazaki K., Sekino T., Niihara K., A new type of nanocomposite in tetragonal zirconia polycrystal - molybdenum system, *Mater. Lett.* 1994, 20, 299-304.
- [12] Kondo H., Sekino T., Choa Y.-H., Niihara K., Mechanical properties of 3Y-ZrO<sub>2</sub>/Ni composites prepared by reductive sintering, *Key Engineering Materials* vol.161-163, CSJ Series - Publications of the Ceramic Society of Japan 1999, 2, 419-422.
- [13] Pędzich Z. i in., Kompozyty ziarniste z osnową ZrO<sub>2</sub> zawierające wtrącenia faz kowalencyjnych i metalicznych, Raport końcowy z realizacji projektu badawczego KBN 7 T08D 013 15, AGH, Kraków październik 2000.
- [14] Niihara K., A fracture mechanics analysis of indentation, *J. Mater. Sci. Lett.* 1983, 2, 221-223.
- [15] Pędzich Z., Haberko K., Zużycie ściernie kompozytów na osnowie tetragonalnych polikryształów dwutlenku cyrkonu z wtrąceniami węglkowymi, *Tribologia* 2000 (w druku).
- [16] Taya M., Hayashi S., Kobayashi A.S., Yoon H.S., Toughening of a particulate reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1990, 73, 1382-1391.

Recenzent  
Władysław Włosiński