

Waldemar Pyda¹, Norbert Moskała², Anna Pyda³

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

ROLA TiO_2 W KSZTAŁTOWANIU MIKROSTRUKTURY, SKŁADU FAZOWEGO I WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW Ca-TZP/WC

Kompozyty z osnową ceramiczną (CMC) w układzie składającym się z polikrystalicznego dwutlenku cyrkonu w odmianie tetragonalnej stabilizowanej tlenkiem wapnia i z cząstek węgla wolframu (Ca-TZP/WC) przygotowano tradycyjnym sposobem, polegającym na mieszanii składowych proszków i ich konsolidacji drogą prasowania na gorąco. Wykorzystano nanometryczny proszek zawierający 7% mol. CaO w roztworze stałym z ZrO_2 , krystalizowany w warunkach hydrotermalnych, oraz submikronowy, handlowy proszek WC. Nanoproszek dwutlenku cyrkonu domieszkowano dwutlenkiem tytanu w ilości nieprzekraczającej 1,5% mol., wykorzystując do tego celu metodę współstrącania. Kompozyty zawierały 10% obj. cząstek WC.

Zbadano wpływ dodatku TiO_2 oraz temperatury prasowania na gorąco na skład fazowy, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne kompozytów Ca-TZP/WC. Dodatek TiO_2 eliminował niejednorodności mikrostrukturalne osnowy cyrkonowej. Stwierdzono zmniejszenie się krytycznego rozmiaru ziaren tetragonalnego ZrO_2 wraz ze wzrostem zawartości TiO_2 w roztworze stałym. Fakt ten sprzyjał przemianom tetragonalnej odmiany ZrO_2 w jednoskośną. Zarówno wtrącenia WC, jak i dodatek TiO_2 w badanym zakresie stężeń powodowały zmniejszenie rozmiaru ziaren osnowy cyrkonowej, co przeciwnie, sprzyjało zachowaniu fazy tetragonalnej ZrO_2 w mikrostrukturze tworzyw. Przyczyny redukcji rozmiaru ziaren ZrO_2 poddano dyskusji. Stwierdzono wzrost wytrzymałości na zginanie kompozytów (do wartości $1,3 \pm 0,1$ GPa) w porównaniu z materiałem osnowy.

Słowa kluczowe: ZrO_2 , TiO_2 , kompozyty z osnową ceramiczną, rozrost ziaren, właściwości mechaniczne

A ROLE OF TiO_2 IN THE FORMATION OF THE MICROSTRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ca-TZP/WC COMPOSITES

Ceramic matrix composites (CMC) in the system composed of tetragonal polycrystalline zirconia stabilized with calcia and WC particulates (Ca-TZP/WC) have been prepared by using a conventional way which involved mixing component powders and their consolidation by hot pressing. The hydrothermally crystallized nanometric zirconia powder containing 7 mol % CaO in solid solution with ZrO_2 and the commercial WC one were used. TiO_2 was introduced to the zirconia nanopowder in amount not exceeded 1.5 mol % by means of a co-precipitation method. The composites contained 10% of the WC particulates by volume.

An effect of the TiO_2 content and hot pressing temperature on phase composition, microstructure and mechanical properties of the Ca-TZP/WC composites was studied. The TiO_2 additive eliminated microstructural inhomogeneities of the zirconia matrix. Reduction of a critical size of the tetragonal grains with TiO_2 content has been found. This favoured transformation of the tetragonal ZrO_2 polymorph to monoclinic. Both the WC inclusions and TiO_2 additive caused a decrease of the zirconia matrix grain size. In reverse, this favoured retention of the tetragonal phase in the material microstructures. Reasons for the zirconia grain size reduction are discussed. The improved strength (up to 1.3 ± 0.1 GPa) has been found in the composites when compared with the matrix material.

Key words: ZrO_2 , TiO_2 , ceramic matrix composites, grain growth, mechanical properties

WSTĘP

Rozliczne są powody dużego zainteresowania tlenkiem tytanu jako dodatkiem wprowadzanym do roztworów stałych dwutlenku cyrkonu. Znany jest korzystny wpływ tego tlenku na zachowanie się podczas spiekania proszków dwutlenku cyrkonu stabilizowanych Y_2O_3 [1]. TiO_2 obniża temperaturę spiekania i sprzyja rozrostowi ziaren, zwiększa też krytyczny rozmiar ziaren tetragonalnego ZrO_2 [2]. Ten ostatni czynnik sprzyja zachowaniu metatrwałej fazy tetragonalnego ZrO_2 w temperaturze pokojowej i dlatego jest korzystny dla

otrzymywania polikryształów tetragonalnego dwutlenku

cyrkonu (TZP) o dobrych właściwościach mechanicznych drogą spiekania swobodnego. W wysokiej temperaturze i w atmosferze redukcyjnej jony Ti^{4+} mogą redukować się do Ti^{3+} , co powoduje wzrost przewodnictwa elektronowego dwutlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ) [3] i przyczynia się do stabilizacji wysokotemperaturowych odmian polimorficznych dwutlenku cyrkonu [4]. Wprowadzanie TiO_2 do tworzyw Y-TZP zapobiega degradacji właściwości mechanicz-

¹ dr inż., ^{2,3} mgr inż.

nych w atmosferach zawierających wilgoć w temperaturach z przedziału 200÷500°C [1]. Ten sam zabieg wzmagą płynięcie nadplastyczne w wysokich temperaturach [5]. Nanowtrącenia TiC można wytwarzać *in situ* w osnowie ziaren dwutlenku cyrkonu zawierającego w roztworze stałym obok Y₂O₃ również TiO₂ drogą reakcji pomiędzy węglem i tytanem pochodzącym z tegoż dwutlenku cyrkonu [6].

Układowi ZrO₂-CaO-TiO₂ poświęcono znacznie mniej uwagi. Zasadniczo TiO₂ zwiększa udział fazy jednoskośnej w tworzywach Ca-TZP, jednak przy dodatku 0,5% mol. TiO₂ nie powoduje to stłumienia wyraźnej poprawy odporności na pękanie [7]. To samo dotyczy kompozytów z osnową tetragonalnej odmiany ZrO₂ zawierającą wtrącenia WC (Ca-TZP/WC) [8]. Skąpe informacje można znaleźć na temat wpływu TiO₂ na kształtowanie się mikrostruktury i składu fazowego tworzyw Ca-TZP, szczególnie tych zawierających wtrącenia WC.

W prezentowanej pracy opisano szczegółowe badania składu fazowego, mikrostruktury i właściwości mechanicznych kompozytów 7Ca-TZP/WC, których osnowa cyrkonowa zawierała TiO₂. Zmierzone wielkość ziarna oraz określono krytyczny rozmiar ziarna fazy tetragonalnej jako funkcję zawartości TiO₂, aby zbadać wpływ małych dodatków TiO₂ na skład fazowy i właściwości mechaniczne kompozytów Ca-TZP/WC.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do otrzymania kompozytów 7Ca-TZP/WC wykorzystano jednorodnie mieszaniny mikroproszku WC i nanoproszku cyrkonowego. Udział WC w mieszaninie wynosił 10% obj. Nanoproszki cyrkonowe zawierały CaO i ZrO₂ w stałym stosunku molowym wynoszącym 7:93 oraz dodatek TiO₂ zmieniający się od 0 do 1,5% mol. Nanoproszki te otrzymano metodą współstrącania hydrożeli cyrkonowo-wapniowych, które po wysuszeniu poddawano krystalizacji w warunkach hydrotermalnych. Produkt krystalizacji składał się z izometrycznych kryształitów o rozmiarze ~8 nm, w większości swojej mających symetrię tetragonalną (> 97% obj.). Reszta kryształitów miała symetrię jednoskośną. Częstki proszku WC (Baildon, Katowice, Polska) charakteryzowały się medianą wynoszącą 0,52 μm, otrzymaną w wyniku dodatkowego mielenia w młynie atrycyjnym. Proszek zawierał zanieczyszczenie metalicznym wolframem w ilości 2,2%. Szczegółowy opis metod preparatyki proszków cyrkonowych oraz wpływu TiO₂ na ich właściwości znajduje się w pracach [7, 8].

Mieszaniny proszków cyrkonowego i WC homogenizowano przy użyciu młyna atrycyjnego przez 1 godz. w środowisku alkoholu izopropylowego, stosując młynki cyrkonowe. Jednorodne mieszaniny konsolidowano przez 1 godz. w temperaturach z przedziału 1200÷1350°C w argonie, stosując prasowanie na gorąco

pod ciśnieniem 25 MPa. Szybkość ogrzewania wynosiła 15°C/min.

Skład fazowy spieczonych tworzyw określono za pomocą analizy Rietvelda dyfraktogramów rentgenowskich (warunki pomiaru: materiał anody - Cu, zakres kątowy - 20÷120° 2θ, krok pomiarowy - 0,02° 2θ, czas zliczania - 3 s). Dopasowanie wykonano za pomocą programu DBWS-9807a [9]. Parametr *S* będący miarą dopasowania mieścił się w przedziale 1,91÷1,99.

Polerowane i trawione termicznie powierzchnie kompozytów obserwowano pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Analiza numeryczna mikrofotografii SEM za pomocą programu Aphelion w połączeniu z metodą Sałtykowa [10] umożliwiła wyznaczenie rozkładu wielkości ziaren osnowy cyrkonowej i wtrąceń WC. Krytyczny rozmiar ziaren fazy tetragonalnej wyznaczono, korzystając z pomiarów zawartości tej fazy w osnowie i kumulacyjnych krzywych rozkładów wielkości ziaren. Założono, iż ziarna tetragonalne są mniejsze od ziaren jednoskośnych [11].

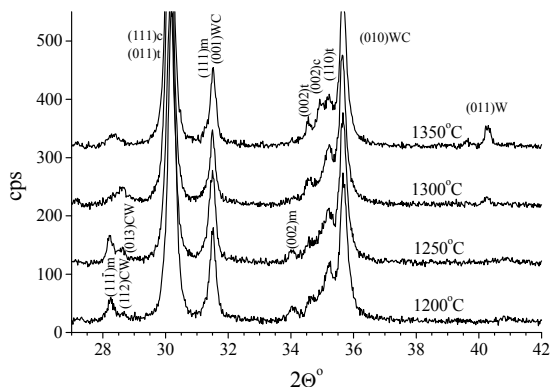
Gęstość względną spieczonych polikryształów obliczono, korzystając z wyników pomiarów gęstości pozornej wykonanych metodą Archimedesesa oraz wyników oznaczenia gęstości fizycznej pochodzących z analizy Rietvelda dyfraktogramów rentgenowskich.

Odporność na pękanie wyznaczono metodą nakłuwania wgłębnikiem Vickersa. Zastosowano obciążenie 98,1 N i czas jego przetrzymania wynoszący 10 s. Do obliczenia współczynnika krytycznej intensywności naprężeń *K_{IC}* zastosowano model pęknięcia Palmqvista, zasugerowany przez oględziny mikroskopowe układu pęknięć na różnej głębokości w sekwencji wzrastającej od powierzchni próbki [12]. Wytrzymałość mechaniczną zmierzono metodą zginania trójpunktowego. Zastosowano rozstaw podpór wynoszący 14 mm oraz szybkość obciążania - 2 mm · min⁻¹.

WYNIKI I DYSKUSJA

Głównymi fazami wykrytymi w kompozytach 7Ca-TZP/WC były roztwory stałe dwutlenku cyrkonu o symetrii tetragonalnej (t), regularnej i jednoskośnej (j) oraz węgiel wolframu. CaWO₄ i metaliczny wolfram pojawiły się jako fazy drugorzędne, których zawartość nie przekraczała 5% obj. (rys. 1). Zawartość odmian polimorficznych ZrO₃ zależała od temperatury spiekania i stężenia TiO₂ (rys. 2). Wzrost temperatury spiekania tylko nieznacznie zmieniał udział fazy tetragonalnej i jednoskośnej ZrO₂ przy zawartości TiO₂ nie większej niż 0,5% mol. (rys. 2a i b). Powyżej tej wartości w kompozytach spiekanych w temperaturach 1250÷1350°C występował gwałtowny spadek zawartości fazy tetragonalnej i jednoczesny wzrost udziału fazy jednoskośnej. Potwierdza to fakt, że TiO₂ sprzyja przemianom t→j podczas studzenia tworzyw z temperatury spiekania. Udział

fazy regularnej ZrO_2 zwiększał się wraz z temperaturą spiekania (rys. 2c), jak sugeruje diagram fazowy układu CaO-ZrO₂ [13]. Wprowadzenie TiO_2 do roztworu stałego wydaje się również zwiększać nieznacznie zawartość tej fazy.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów 7Ca-TZP/WC. Osnowa cyrkonowa zawierała 0,5% mol. TiO_2 . Wskazana jest temperatura spiekania; CW = CaWO_4

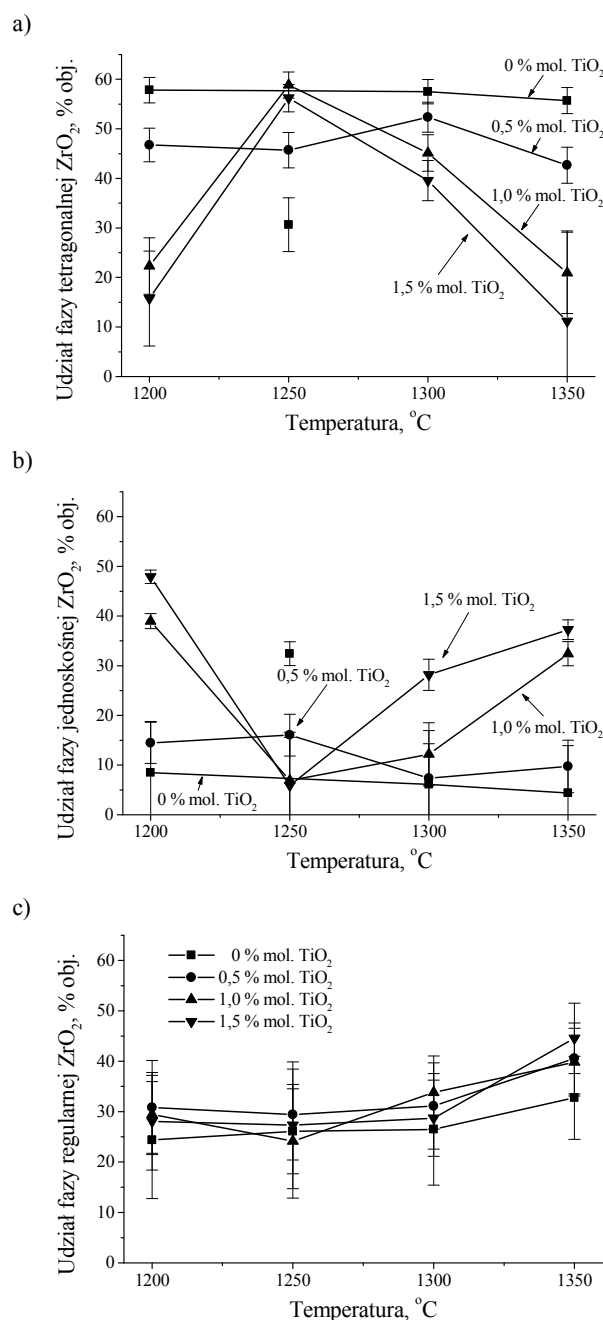
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the 7Ca-TZP/WC composites. Zirconia matrix was doped with 0.5 mol % TiO_2 . Indicated is the sintering temperature; CW = CaWO_4

Wolframian wapnia CaWO_4 pojawił się w kompozytach 7Ca-TZP/WC prawdopodobnie jako wynik reakcji pomiędzy tlenkami wolframu powstającymi z wolframu obecnego w wyjściowym proszku WC i tlenkiem wapnia pochodzącym z roztworu stałego CaO-ZrO₂. Maksymalną zawartość CaWO_4 kompozytów stwierdzono w osnowie kompozytów konsolidowanych w temperaturze 1250°C. Powyżej tej temperatury CaWO_4 stopniowo zanikał, pojawiał się zaś metaliczny wolfram w ilości wzrastającej wraz ze wzrostem temperatury spiekania (rys. 1). Sugeruje to, że CaWO_4 pojawia się przejściowo w kompozytach 7Ca-TZP/WC i w temperaturach przekraczających 1250°C ulega rozkładowi na metaliczny wolfram i tlenek wapnia rozpuszczający się w sieci dwutlenku cyrkonu.

Jakościowy obraz zmian mikrostruktury kompozytów 7Ca-TZP/WC wywołany dodatkiem TiO_2 pokazano na rysunku 3. Cząstki WC znajdowały się głównie na granicach między ziarnami cyrkonowymi. Charakterystycznym skutkiem wprowadzenia TiO_2 do układu była poprawa jednorodności rozkładu wielkości ziaren cyrkonowych i zmiany morfologiczne dotyczące wtrąceń WC. Wtrącenia te były typowo ostrokrawędziste w przypadku kompozytów 7Ca-TZP/WC bez dodatku TiO_2 (rys. 3a), podczas gdy cząstki WC znajdujące się w osnowie Y-TZP domieszkowanej TiO_2 miały kształt owalny (rys. 3b). Wskazuje to na wyraźny wpływ TiO_2 na kąt dwuścienny pomiędzy fazami dwutlenku cyrkonu i WC.

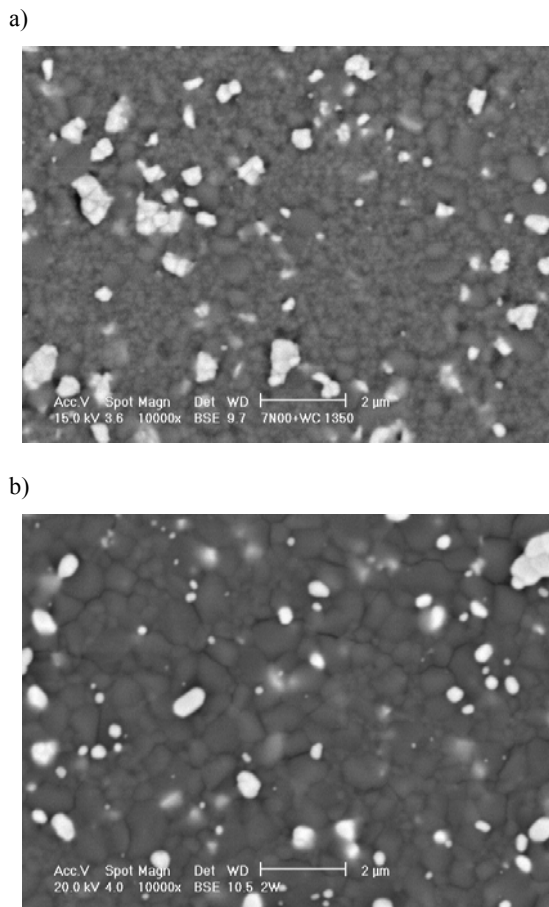
Ilościowa analiza obrazu potwierdziła istnienie dwumodalnego rozkładu wielkości ziaren cyrkonowych

w kompozytach 7Ca-TZP/WC bez dodatku TiO_2 (rys. 4). Dodatki TiO_2 usunęły populację dużych ziaren z rozkładu, jednak nie spowodowały dalszych znaczących zmian zarówno rozmiaru ziaren cyrkonowych (patrz również rys. 5), jak i szerokości rozkładu. Przeciwnie, badania SEM tworzyw 7Ca-TZP niezawierających wtrąceń WC ujawniły zmniejszenie się ziaren osnowy cyrkonowej o około 50% po wprowadzeniu TiO_2 do roztworu stałego (rys. 5). Podobne zmniejszenie rozmiaru ziaren cyrkonowych obserwuje się w przypadku, gdy cząstki WC są wprowadzane do tworzywa 7Ca-TZP, praktycznie niezależnie od stężenia TiO_2 w roztworze stałym.



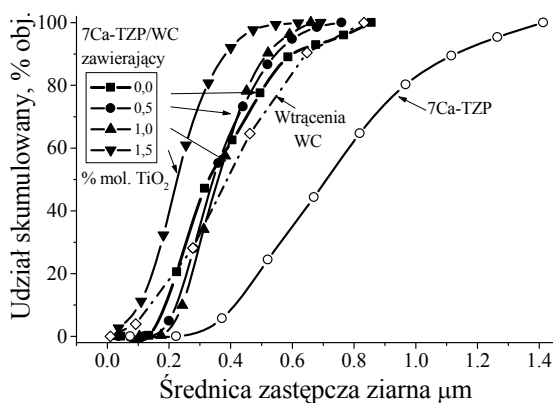
Rys. 2. Zawartość fazy ZrO_2 o symetrii: a) tetragonalnej, b) jednoskośnej, c) regularnej w kompozytach w funkcji temperatury spiekania i zawartości TiO_2

Fig. 2. Content of: a) tetragonal, b) monoclinic and c) cubic zirconia in the composites vs. sintering temperature and TiO₂ content



Rys. 3. Mikrofotografie kompozytów 7Ca-TZP/WC zawierających: a) 0 mol. TiO₂ i b) 0,5 mol. TiO₂ spiekanych w 1350°C, SEM

Fig. 3. Microphotographs of the 7Ca-TZP/WC composites containing: a) 0 mol % TiO₂ and b) 0.5 mol % TiO₂ sintered at 1350°C, SEM

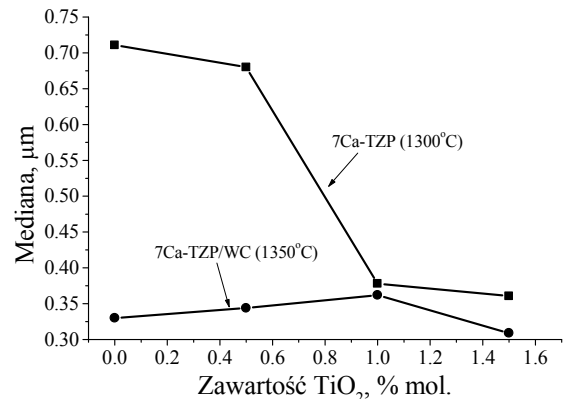


Rys. 4. Rozkład wielkości ziaren w kompozytach 7Ca-TZP/WC spiekanych w 1350°C w funkcji zawartości TiO₂. Dołączono również rozkład wielkości wtrąceń WC

Fig. 4. Grain size distribution of the 7Ca-TZP/WC composites sintered at 1350°C vs. TiO₂ content. Included is the WC particle size distribution

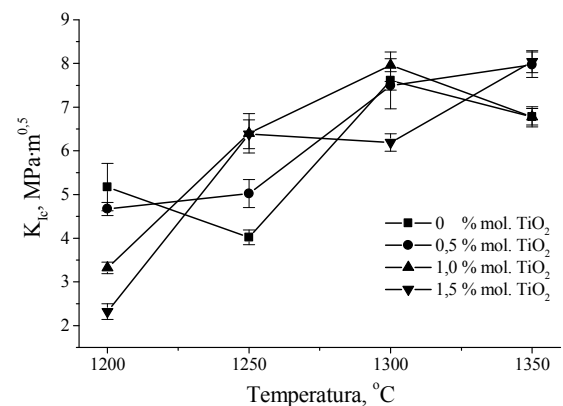
Towarzyszy temu znaczna redukcja szerokości rozkładu w porównaniu z tworzywem 7Ca-TZP bez wtrąceń WC

(rys. 4). Zebrane wyniki wskazują, że obecność cząstek WC była czynnikiem decydującym o rozwoju mikrostruktury kompozytów 7Ca-TZP/WC w badanym zakresie stężeń TiO₂. Znaczna ilość cząstek WC miała rozmiar porównywalny z rozmiarem ziaren osnowy cyrkoniowej, co pokazuje rysunek 4.



Rys. 5. Mediana ziaren cyrkoniowych w funkcji zawartości TiO₂

Fig. 5. Median zirconia grain size vs. TiO₂ content



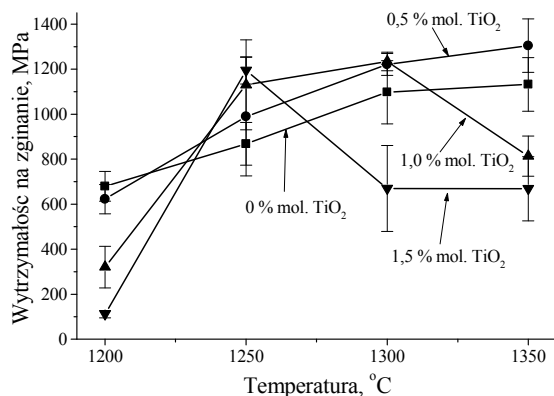
Rys. 6. Współczynnik krytycznej intensywności naprężeń K_{IC} , kompozytów w funkcji temperatury spiekania i zawartości TiO₂

Fig. 6. Critical stress intensity factor K_{IC} of the composites vs. sintering temperature and TiO₂ contents

Stwierdzono poprawę zarówno odporności na pękanie (rys. 6), jak i wytrzymałości na zginanie (rys. 7) kompozytów wraz ze wzrostem temperatury spiekania jako wynik zwiększonej gęstości (rys. 8) i rozwoju odpowiedniej mikrostruktury i składu fazowego. Nie zaobserwowano monotonicznego wzrostu odporności na pękanie towarzyszącego wzrostowi zawartości TiO₂ z wyjątkiem kompozytów spiekanych w 1250°C. Wpływ TiO₂ na zawartość fazy tetragonalnej i jednoskośnej był główną przyczyną takiego zachowania. Dodatek TiO₂ wynoszący 0,5 i 1,0% mol. nie powodował zmniejszenia się odporności na pękanie kompozytów spieczonych w temperaturach powyżej 1200°C.

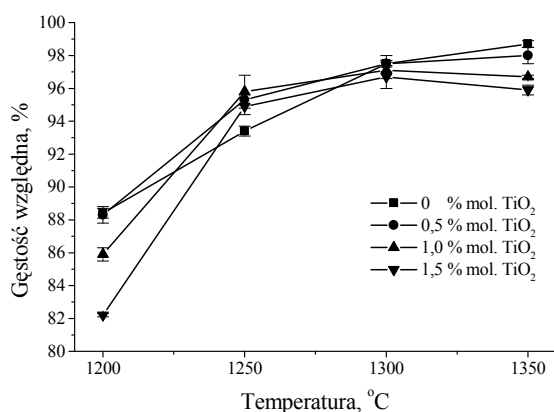
Takie same dodatki TiO₂ były odpowiedzialne za znaczny wzrost (o 12÷37%) wytrzymałości na zginanie kompozytów 7Ca-TZP/WC (rys. 7). Wytrzymałość na zginanie kompozytów domieszkowanych 0,5% mol.

TiO_2 spiekanych w 1350°C wynosiła $1,3 \pm 0,1$ GPa. Wartość ta jest o blisko 25% wyższa niż zmierzona w przypadku tworzyw 7Ca-TZP bez wtrąceń [8]. Dane z rysunku 7 wskazują, że przedział temperatur spiekania odpowiedni dla wytworzenia kompozytów o bardzo dobrych właściwościach jest względnie szeroki nawet wtedy, gdy małe dodatki TiO_2 występują w układzie.



Rys. 7. Wytrzymałość na zginanie kompozytów w funkcji temperatury spiekania i zawartości TiO_2

Fig. 7. Bending strength of the composites vs. sintering temperature and TiO_2 content



Rys. 8. Gęstość względna kompozytów w funkcji temperatury spiekania i zawartości TiO_2

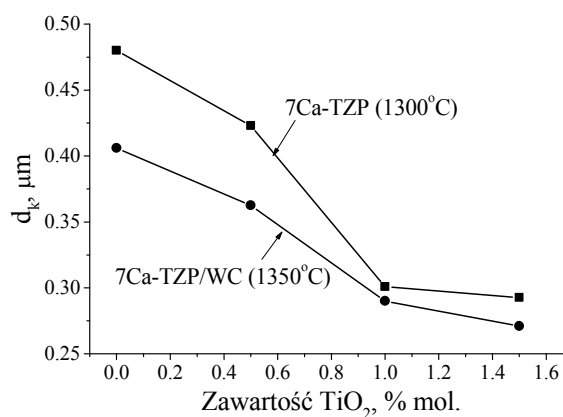
Fig. 8. Relative density of the composites vs. sintering temperature and TiO_2 content

Pomiary rozkładu wielkości ziaren dwutlenku cyrkonu wskazują, że zarówno WC, jak i TiO_2 hamują ruch granic międzyziarnowych, jednakże mechanizmy odpowiedzialne za to są różne. W pierwszym przypadku jest on związany z oddziaływaniem poruszającej się granicy międzyziarnowej z inertnym wtrąceniem (efekt kotwiczenia stwierdzony po raz pierwszy przez Zenera [15]), w drugim zaś ze skutkami domieszkowania TiO_2 , które obejmują segregację Ti^{4+} na granicach międzyziarnowych (mechanizmy wleczenia (drag) i/lub podziału substancji rozpuszczonej pomiędzy różne fazy (phase partitioning) [16-18]). Zahamowanie rozrostu ziaren i wzrostu zagęszczenia przez cząstki drugiej fazy, w tym przy-

padku przez cząstki WC, jest powszechną cechą kompozytów z osnową ceramiczną. Zależy ono od rozmiaru i udziału wtrąceń. Zahamowanie rozrostu ziaren cyrkonowych przez mały dodatek TiO_2 nie było jak dotąd obserwowane.

Kontrastuje to z regułą mówiącą, że kationy mniejsze od Zr^{4+} , takie jak: Mg^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , powodują wzrost rozmiaru ziaren, zaś większe, np.: Ca^{2+} , Y^{2+} , Gd^{3+} , Ce^{4+} , działają w sposób przeciwny [18].

Trend rozrostu ziaren, obserwowany w roztworach stałych $\text{ZrO}_2\text{-CaO-TiO}_2$, będących przedmiotem badań, związany jest prawdopodobnie ze specyficznymi cechami segregacji Ti^{4+} w obecności kationów Ca^{2+} i ich wpływem na transport masy i ruchliwość granicy międzyziarnowej podczas spiekania. Allemann i wsp. [18] donoszą o współczynniku segregacji wyrażającym stosunek stężeń Ti^{4+} na powierzchni i we wnętrzu ziarna, który wynosi 5 w przypadku roztworów stałych o składzie $\text{ZrO}_2\text{-(6}\div\text{12% kat.)TiO}_2$ i $\text{ZrO}_2\text{-(8% kat.)TiO}_2\text{-(7% kat.)CeO}_2$. Segregacja występowała w strefie przygranicznej sięgającej około 6 nm w głąb ziarna. Jednakże w roztworach stałych $\text{ZrO}_2\text{-(8% kat.)TiO}_2\text{-(6% kat.)CaO}$ segregacja Ti^{4+} była mniej wyraźna. W tym przypadku współczynnik segregacji Ti^{4+} przyjmował wartość 1,4. Przeciwnie, wartość 1,3 współczynnika segregacji Ca^{2+} była zbliżona do wartości zmierzonej w przypadku roztworu stałego $\text{ZrO}_2\text{-(17% kat.)CaO}$ (1,5). Strefa segregacji Ti^{4+} o grubości 3 nm była cieńsza niż w układzie dwuskładnikowym, podczas gdy strefy segregacji Ca^{2+} były porównywalne zarówno w dwu-, jak i trójskładnikowym układzie (odpowiednio 2 i 1 nm). Wszystko to wskazuje, że segregacja Ti^{4+} została stłumiona przez preferencyjną segregację Ca^{2+} . Dokładne tego przyczyny nie są w pełni zrozumiałe.



Rys. 9. Krytyczny rozmiar ziaren tetragonalnego ZrO_2 d_k w funkcji zawartości TiO_2

Fig. 9. Critical size of tetragonal zirconia grains d_k vs. TiO_2 content

Mocny wpływ TiO_2 na redukcję rozmiaru ziaren w tworzywie 7Ca-TZP niemodyfikowanym wtrąceniami WC i znacznie słabszy w ich obecności prowadzą do wniosku, że 10% obj. wtrąceń WC ogranicza rozrost

ziaren do poziomu, na którym TiO_2 nie może już działać jako efektywny czynnik dalszego jego zmniejszenia w zastosowanym zakresie stężeń. Niemniej jednak, taki dodatek TiO_2 w sposób korzystny wpływa na jednorodność mikrostruktury kompozytów.

Rozmiar ziaren tetragonalnego ZrO_2 , który jest kontrolowany przez skład chemiczny i segregację na granicach międzyziarnowych, odpowiedzialny jest za ich przemienialność w odmianę jednoskośną, a stąd za efekt wzmocnienia [19]. Dla uzyskania dobrych właściwości mechanicznych bezpośrednio związanych z ilością ziaren odmiany tetragonalnej, podlegających przemianie wywołanej naprężeniami, musi on przyjmować wartości mniejsze od krytycznej. Z definicji krytyczny rozmiar ziaren odmiany tetragonalnej to rozmiar, poniżej którego ziarna tetragonalne nie ulegają przemianie w odmianę jednoskośną podczas studzenia z temperatury spiekania. TiO_2 zmniejszył rozmiar krytyczny ziaren tetragonalnych (rys. 9), a zatem zwiększył ich przemienialność podczas studzenia oraz w polu naprężeń rozprzestrzeniającego się pęknięcia. Wyjaśnia to wzrost udziału fazy jednoskośnej towarzyszący wzrostowi zawartości TiO_2 (rys. 2b) i powstającą degradację właściwości mechanicznych kompozytów Ca-TZP/WC po przekroczeniu pewnego progowego udziału tej fazy (~15% obj.). Należy również pamiętać, że niskie zagęszczenie mogło prawdopodobnie wpływać na udział fazy jednoskośnej w kompozytach spiekanych w 1200°C (rys. 8).

WNIOSKI

Przedstawione badania wskazują, że TiO_2 oddziałuje na właściwości mechaniczne tworzyw opartych na Ca-TZP korzystnie poprzez redukcję rozmiaru ziaren, wtedy gdy dodatek nie przekracza 1,5% mol., i niekorzystnie poprzez redukcję krytycznego rozmiaru ziaren fazy tetragonalnej. Ten ostatni czynnik jest odpowiedzialny za wzrost udziału fazy jednoskośnej w spiekach.

Uważa się, że uprzywilejowana segregacja wapnia, która ogranicza segregację TiO_2 , jest odpowiedzialna za zmniejszenie rozmiarów ziaren dwutlenku cyrkonu w badanym zakresie stężeń.

W kompozytach Ca-TZP/WC zasadnicza redukcja rozmiaru ziaren osnowy jest związana z wprowadzeniem cząstek WC. TiO_2 poprawia jednorodność mikrostruktury kompozytów prasowanych na gorąco bez znaczącej zmiany mediany ziaren osnowy. Uważna kontrola mikrostruktury pozwala na otrzymanie kompozytów 7Ca-TZP/WC o polepszonych właściwościach mechanicznych osiągających wytrzymałość na zginanie nawet 1,4 GPa.

Finansowanie pracy pochodzi z projektu KBN 3T08D 020 26. Autorzy pragną podziękować drowi M. Farynie za wykonanie mikrografii SEM.

LITERATURA

- [1] Hofmann H., Michel B., Gauckler, L.J., Zirconia powder for TZP-ceramics Ti-Y-TZP, (w:) Zirconia '88, Advances in Zirconia Science and Technology, eds. S. Meriani., C. Palmo-nari, Elsevier Science Publishers Ltd, London 1989, 119-129.
- [2] Pyda W., Haberko K., Bućko M.M., A study on preparation of tetragonal zirconia polycrystals (TZP) in the TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 system, *Ceramics Int.* 1992, 18, 321-326.
- [3] Colomer M.T., Duran P., Caballero A., Jurado J.R., Microstructure, electrical properties and phase equilibria relationships in the ZrO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 system: the subsolidus isothermal section at 1500°C , *Mater. Sci. Eng.* 1997, A229, 114-122.
- [4] Haberko K., Pędzich Z., Piekarczyk J., Bućko M.M., Suchanek W., Tetragonal polycrystals under reducing conditions. Third Euro-Ceramics V.1, eds. P. Duran, J.F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica S.L. 1993, 967-971.
- [5] Kondo T., Takigawa Y., Sakuma T., High-temperature tensile ductility in TZP and TiO_2 -Doped TZP, *Mater. Sci. Eng.* 1997, A231, 163-169.
- [6] Pyda W., Microstructure and properties of zirconia-based nanocomposites derived from a powder containing TiC crystallised *in-situ* and Carbon, *Ceramics Int.* 2004, 30, 333-342.
- [7] Pyda W., Moskała N., Pyda A., Strong and tough Ca-TZP's doped with TiO_2 . Proc. 10th International Ceramics Congress, Part B, ed. P. Vincenzini, Techna s.r.l., Italy 2002, 41-48.
- [8] Pyda W., Pyda A., TiO_2 -doped Ca-TZP/WC particulate composites, Euro Ceramics VIII, Part 2, eds. H. Mandall L. Öveçoğlu, Key Engineering Materials Vols 264-268. Trans Tech Publications, Switzerland 2004, 833-836.
- [9] Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S., Paiva-Santos C.O., DBWS-9411, An upgrade of the DBWS programs for rietveld refinement with PC and mainframe computers, *J. Appl. Cryst.* 1995, 28, 366-367.
- [10] Saltykov S.A., Stereometric Metallography, 3rd edition, Metallurgia, Moscow 1970.
- [11] Pyda W., Haberko K., CaO-containing tetragonal ZrO_2 polycrystals (Ca-TZP), *Ceramics Int.* 1987, 13, 113-118.
- [12] Niihara K.A., A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.* 1983, 2, 221-223.
- [13] Stubican V.S., Ray S.P., *J. Am. Ceram. Soc.* 1977, 60, 534.
- [14] Haberko K., Pędzich Z., Róg G., Bućko M.M., Faryna M., The TZP matrix - WC particulate composites, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1995, 32, 593-601.
- [15] Porter D.A., Esterling K.E., Phase Transformations in metals and Alloys, 2nd ed., Chapman & Hall, London 1992, 139.
- [16] Thenuissen G., Winnubst A., Burggraaf A., Segregation aspects in the ZrO_2 - Y_2O_3 ceramic system, *J. Mat. Sci. Lett.* 1989, 8, 55-57.
- [17] Sagel-Ransijn C.D., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J., Verweij H., Grain growth in ultrafine-grained Y-TZP ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 1997, 17, 1133-1141.

- [18] Allemann J.A., Michel B., Märki H.-B., Gauckler L.J., Moser E.M., Grain growth of differently doped zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 1995, 15, 951-958.
- [19] Green D.J., Hannink R.H., Swain M.V., *Transformation Toughening of Ceramics*, CRC Press, Boca Raton 1989.

Recenzent
Maria Trzaska