

Norbert Moskała¹, Waldemar Pyda²

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

SYNTEZA KOMPOZYTOWYCH PROSZKÓW TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂/TiB₂ METODĄ *IN SITU*

Proszek kompozytowy w układzie TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂/TiB₂ otrzymano metodą *in situ*, wykorzystującą reakcję pomiędzy TiO₂ zawartym w roztworze stałym Y₂O₃-ZrO₂, B₂O₃ i C. Materiałem wyjściowym do syntezy była mieszanina nanometrycznego proszku roztworu stałego 1,5% mol. Y₂O₃ i 18% mol. TiO₂ w ZrO₂ oraz H₃BO₃ i węgla, wprowadzonego w formie 20% roztworu alkoholowego żywicy fenolowo-formaldehydowej. Jednorodną mieszaninę ogrzewano wstępnie w przepływie argonu, w celu rozkładu H₃BO₃ oraz żywicy, a następnie w próżni w temperaturze 1500°C przez 4 godz. Końcowym etapem preparatyki było mielenie proszku w młynie mieszadłowym w środowisku alkoholu izopropylowego. Sprawdzone przydatność proszku do otrzymywania kompozytów metodą prasowania na gorąco.

Charakterystyka proszku objęła określenie składu fazowego metodą rentgenowską, pomiar powierzchni właściwej metodą BET, oględziny morfologii metodą TEM sprzężoną z EDS oraz analizę TG i DTA. Gęsty materiał kompozytowy przebadano pod kątem: składu fazowego (dyfraktometria rentgenowska), wytrzymałości mechanicznej (trójpunktowe zginanie) i odporności na pękanie (nakłuwanie wgłębniakiem Vickersa). Wykonano też obserwacje jego mikrostruktury (SEM).

Rentgenowska analiza fazowa ujawniła obecność TiB₂ jako głównej fazy wtrąceń, zarówno w proszku dwutlenku cyrkonu, jak i w spieczonym kompozycie. Ponadto stwierdzono obecność TiC, a w przypadku proszku również ZrB i ZrC. Potwierdzono przydatność proszku kompozytowego z wtrąceniami borkowymi i węglowymi syntezowanymi *in situ* do otrzymywania materiałów kompozytowych o wysokich właściwościach mechanicznych. Materiał spiekany w temperaturze 1500°C pokazał obiecującą wartość wytrzymałości na zginanie wynoszącą 912 ± 72 MPa.

Słowa kluczowe: proszek kompozytowy, kompozyty, TZP, TiB₂, TiC, *in situ*, TZP-TiX

COMPOSITE POWDERS IN TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂/TiB₂ SYSTEM OBTAINED BY *IN SITU* SYNTHESIS

Composite powder in the TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂/TiB₂ system was prepared by using an *in situ* rout in which the reaction among titanium oxide dissolved in the Y₂O₃-ZrO₂ solid solution, boron oxide and carbon was utilized. A mixture of the zirconia nanopowder containing 1.5 mol % Y₂O₃, 18 mol % TiO₂ and 80.5 mol % ZrO₂ in solid solution, boric acid and carbon was used for the synthesis. Carbon was incorporated into the mixture as the 20 wt.% alcohol solution of fenol-formaldehyde resin. The uniform mixture was first dried in the argon flow to decompose H₃BO₃ and the resin. Then it was heat treated for 4 h at 1500°C in vacuum to synthesize composite powder containing TiB₂ grains. Finally, the heat-treated powder was milled by wet attrition in isopropyl alcohol. Usefulness of the composite powder for production of the zirconia-based composites by means of hot pressing was checked.

Phase composition and morphology of the composite powder was characterized by means of X-ray diffractometry and transmission electron microscopy (TEM), respectively. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to analyze chemical composition of the powder particles. Specific surface area of the powder was measured by the BET method. The differential thermal analysis (DTA) combined with thermogravimetry (TG) was also carried out for the powder. X-ray diffractometry, three point bending and Vickers' indentation was used to determine phase composition, bending strength and fracture toughness of the dense composite, respectively. Its microstructure was also observed by using scanning electron microscopy.

The composite zirconia powder contained *in situ* synthesised TiB₂ inclusions (Fig. 1). Small amounts of TiC, ZrC and ZrB were also detected. The composite derived from the powder contained TiB₂ as the main inclusion and small amount of TiC (Fig. 5). A bending strength of 912 ± 72 MPa and a fracture toughness of 8.8 ± 0.5 MPa · m^{1/2} were measured for the composite hot pressed at 1500°C.

Key words: composite powder, composites, TZP, TiB₂, TiC, *in situ* synthesis, TZP-TiX

WSTĘP

Polikrystaliczne spieki dwutlenku cyrkonu o symetrii tetragonalnej (TZP) są materiałami ceramicznymi o bardzo wysokiej odporności na pękanie (6÷15 MPa m^{1/2}) i wytrzymałości na zginanie przekraczającej 800÷1300 MPa [1]. Wynika to po pierwsze z przejścia fazowego odmiany polimorficznej ZrO₂ o symetrii tetragonalnej

w odmianę o symetrii jednoskośnej w strefie przy wierzchołku propagującego pęknięcia, co zwiększa efektywną energię pęknięcia materiału; po drugie z drobnoziarnistej, submikronowej mikrostruktury tego typu materiałów. Jednakże relatywnie niska twardość (10÷12 GPa)

¹ mgr inż., ² dr inż.

i niska odporność na ścieranie ogranicza w wielu przypadkach ich zastosowanie. Równocześnie nauka o materiałach zna szereg materiałów nietlenkowych o bardzo wysokiej twardości i odporności na ścieranie, ale o ograniczonej odporności na pękanie i wytrzymałości na zginanie. Takimi materiałami są np. borki i węgliki tytanu. W tym świetle klarowne staje się dążenie do wytworzenia kompozytu TZP/TiX, gdzie X oznacza bor lub węgiel, który łączyłby korzystne cechy obydwu faz składowych. Kompozyty takie, szczególnie z osnową ZrO_2 częściowo stabilizowanego za pomocą Y_2O_3 (Y-TZP) zawierające wtrącenia TiB_2 w ilości do 50% obj. [2-4], okazały się materiałami o podwyższonej twardości, zachowującymi wysoką odporność na pękanie, charakterystyczną dla polikrystalów tetragonalnego ZrO_2 .

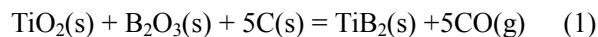
Pierwszym etapem preparatyki powyższych tworzyw jest wytworzenie proszku kompozytowego charakteryzującego się odpowiednim uziarnieniem i jednorodnością rozproszczenia cząstek składowych proszków. Większość autorów, w tym cytowani powyżej, wykorzystywało technikę mechanicznego mieszania proszków o średnim rozmiarze cząstek proszku TiB_2 wynoszącym $1,5 \div 2 \mu\text{m}$.

Celem prezentowanej pracy było opracowanie nowej, oryginalnej metody syntezy *in situ* proszku kompozytowego na bazie częściowo stabilizowanego ZrO_2 , zawierającego submikronowe wtrącenia TiB_2 , i ocena jego przydatności do otrzymywania kompozytów o poprawionych właściwościach mechanicznych. Sposób opiera się na wykorzystaniu reakcji pomiędzy tlenkiem tytanu zawartym w roztworze stałym $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ i tlenkiem boru w obecności węgla w roli czynnika redukującego.

EKSPERYMENT

Wyjściowy proszek roztworu stałego 1,5% mol. Y_2O_3 - 18% mol. TiO_2 - 80,5% mol. ZrO_2 , o średnim rozmiarze krystalitów na $\sim 20 \text{ nm}$ ($S_w = 62,5 \pm 1,0 \text{ m}^2/\text{g}$), zawierający $19,2 \pm 0,5\%$ obj. fazy roztworu stałego ZrO_2 o symetrii jednoskośnej i $80,8 \pm 0,5\%$ obj. fazy tegoż roztworu stałego o symetrii tetragonalnej, otrzymano metodą współstępania i prażenia. Wykorzystano wspólny wodny roztwór: ZrOCl_2 , YCl_3 i TiCl_4 , z którego za pomocą $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ przy końcowym pH o wartości 9 strącono osad uwodnionego tlenku cyrkonu, zawierający kationy itru i tytanu. Osad przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia salmiaku, suszono i prażono przez 2 godz. w temperaturze 700°C . Tak otrzymany nanoproszek zmieszano z kwasem borowym H_3BO_3 o czystości analitycznej oraz alkoholowym roztworem żywicy fenolowo-formaldehydowej F110 o stężeniu 20% wag. Proporcje dobrano tak, aby umożliwić całkowite przereagowanie TiO_2 zawartego w roz-

tworze stałym ZrO_2 zgodnie z następującą reakcją chemiczną [5, 6]:



Minimalna temperatura zainicjowania tego procesu szacowana jest na 1317°C [5].

Ujednorodnioną w trakcie 15-minutowego mieszania w młynie typu „attritor” w środowisku 2-propanolu mieszaninę poddano suszeniu, w celu odparowania rozpuszczalnika, po czym całość wygrzewano w atmosferze argonu: najpierw w temperaturze 300°C przez 0,5 godz. celem wydzielenia B_2O_3 z H_3BO_3 ; potem w temperaturze 800°C przez 1,5 godz. celem wydzielenia węgla z żywicy. Do wymienionych temperatur układ dogrzewano z szybkością $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Następnie powyższy układ w formie luźnego, sypkiego złoża spoczywającego w tyglu grafitowym poddano zasadniczej obróbce cieplnej przebiegającej przez 4 godz. w temperaturze 1500°C (szybkość ogrzewania wynosiła $10^\circ\text{C}/\text{min}$) w atmosferze, której całkowite ciśnienie było dynamicznie podtrzymywane na poziomie nieprzekraczającym $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$. Po schłodzeniu proszek poddano mieleniu w młynie mieszadłowym, na mokro, w środowisku izopropanolu przez 6 godzin. Zastosowano mielniki wykonane z Y-TZP o średnicy 2 mm. Końcowym etapem preparatyki było suszenie proszku w temperaturze nieprzekraczającej 110°C , trwające 24 godz.

Proszek poddano badaniom składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (promieniowanie $\text{CuK}_{\alpha 1}$, zakres $10 \div 80^\circ 2\theta$, krok pomiarowy $0,008^\circ 2\theta$), sprzężoną z numeryczną analizą dyfraktogramów metodą Rietvela [7] (oprogramowanie X'Pert Plus v1.0, Phillips). Pomiar powierzchni właściwej proszku wykonano metodą adsorpcji azotu w temperaturze jego wrzenia. Ponadto wykonano obserwacje jego morfologii przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz pomiary składu chemicznego metodą mikroanalizy EDS. Proszek poddano termicznej analizie różnicowej (DTA) i analizie termogravimetrycznej (TG) w trakcie ogrzewania z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$ w powietrzu w zakresie temperatur $20 \div 1000^\circ\text{C}$.

Zdolność proszku kompozytowego do zagęszczania się w warunkach obróbki cieplnej zbadano, prasując go jednoosiowo na gorąco pod ciśnieniem 25 MPa w temperaturze 1500°C przez 1 godz. w atmosferze argonu i następnie mierząc porowatość całkowitą spieku. W tym celu poddano analizie numerycznej za pomocą programu ImageJ 1.29x [8] mikrofotografie obszarów o rozmiarach $430 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m}$ polerowanej powierzchni kompozytu. Wynik oznaczenia stanowi średnią z trzech pomiarów. Ponadto zmierzono gęstość pozorną kompozytu metodą ważenia hydrostatycznego oraz jego skład fazowy metodą dyfrakcji rentgenowskiej połączonej z numeryczną analizą dyfraktogramów. Zastosowano

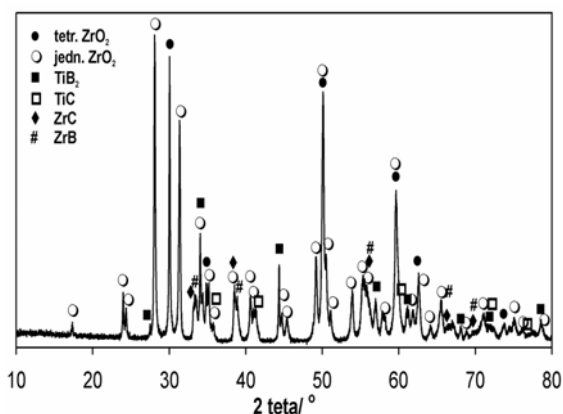
metodykę i takie parametry analiz jak w przypadku proszku. Mikrostrukturę spieków obserwowano pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Badania mechaniczne objęły: pomiary twardości Vickersa przy obciążeniu 1 kG, pomiary współczynnika krytycznej intensywności naprężeń K_{IC} metodą nakłuc piromidką Vickersa przy obciążeniu 30 kG i wykorzystaniu zależności pomiędzy K_{IC} a geometrią odcisku podanej przez Niiharę [9] dla pęknięcia Palmqvista, oraz pomiary wytrzymałości na zginanie w próbie trójpunktowego zginania belek o przekroju $2 \times 2,35$ mm i długości 21 mm przy rozstawie podpór równym 18 mm i szybkości odkształcania wynoszącej 2 mm/min.

Właściwości kompozytu porównano z właściwościami tworzywa niezawierającego syntezowanych *in situ* wtrąceń TiB_2 , otrzymanego z wyjściowego proszku 1,5% mol. Y_2O_3 - 18% mol. TiO_2 - 80,5% mol. ZrO_2 . Warunki konsolidacji oraz procedury pomiarowe były identyczne dla obydwu rodzajów tworzyw.

WYNIKI I DYSKUSJA

Proszek kompozytowy

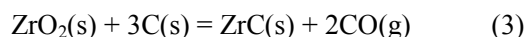
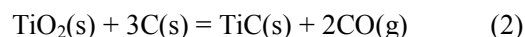
Jakościowe przedstawienie składu fazowego zsyntezowanego proszku kompozytowego przedstawiono na rysunku 1. Oprócz dwu odmian polimorficznych ZrO_2 , tetragonalnej i jednoskośnej, proszek ten zawierał następujące fazy: TiB_2 , TiC , ZrB i ZrC . Udział objętościowy wymienionych faz, wyznaczony za pomocą analizy Rietvela, zawiera tabela 1. Wskazuje ona, iż główną fazą wtrąceń był TiB_2 , którego udział objętościowy wynosił $8,1 \pm 0,4\%$. Udział objętościowy pozostałych faz wtrąceń był znacząco mniejszy. Udział fazy jednoskośnej roztworu stałego ZrO_2 wynosił $60,5 \pm 0,3\%$ obj. i był wyraźnie wyższy niż w przypadku proszku wyjściowego ($19,2 \pm 0,5\%$ obj.). Prawdopodobnych przyczyn tego wzrostu należy poszukiwać w rozroście wyjściowo nanometrycznych krystalitów w trakcie wysokotemperaturowej obróbki cieplnej.



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski proszku kompozytowego bezpośrednio po syntezie *in situ*

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the as-received composite powder

Synteza *in situ* wtrąceń borkowych i węglkowych zaobserwowanych w proszku kompozytowym polegała na karbotermicznej redukcji tlenków tytanu, boru i cyrkonu. Z danych zawartych w publikacjach [5, 6, 11, 12] wynika, iż tworzenie TiB_2 zgodnie z reakcją (1) oraz TiC i ZrC zgodnie z następującymi reakcjami:



może zachodzić równocześnie w zastosowanych warunkach procesu, tzn. w temperaturze $1500^\circ C$ i przy ciśnieniu parcyjnym CO wynoszącym nie więcej niż $4,5 \cdot 10^{-7}$ atm. Borek cyrkonu ZrB , jedno z trzech połączeń w układzie cyrkon-bor, charakteryzujący się najmniejszą zawartością boru (10,5%), prawdopodobnie powstał w wyniku następującej reakcji:

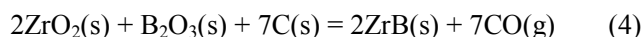
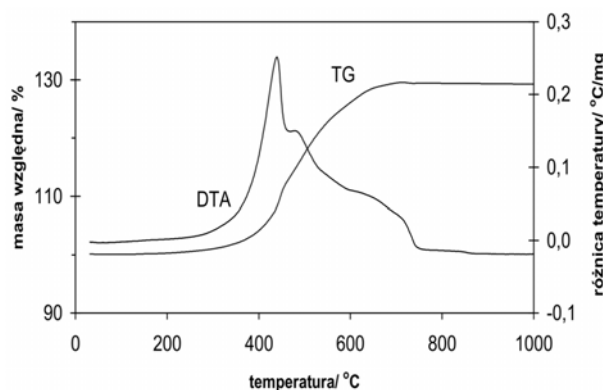


TABELA 1. Skład fazowy proszku kompozytowego bezpośrednio po syntezie *in situ*

TABLE 1. Phase composition of the as-received composite powder

ZrO_2 tetragonalny % obj.	ZrO_2 jednoskośny % obj.	TiB_2 % obj.	TiC % obj.	ZrB % obj.	ZrC % obj.
$19,6 \pm 0,2$	$60,5 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,2$



Rys. 2. Krzywe termicznej i termogravimetrycznej analizy proszku kompozytowego ogrzewanego w powietrzu z szybkością $10^\circ C/min$

Fig. 2. TG and DTA curves of the composite powder heat treated in air with a heating rate of $10^\circ C/min$

Wyniki termicznej i termogravimetrycznej analizy proszku kompozytowego przedstawiono na rysunku 2. Wskazują one na całkowite lub niemal całkowite przereagowanie węgla wprowadzonego do proszku cyrkonowego w zastosowanych warunkach syntezy. W trakcie ogrzewania w powietrzu do temperatury $1000^\circ C$ nie

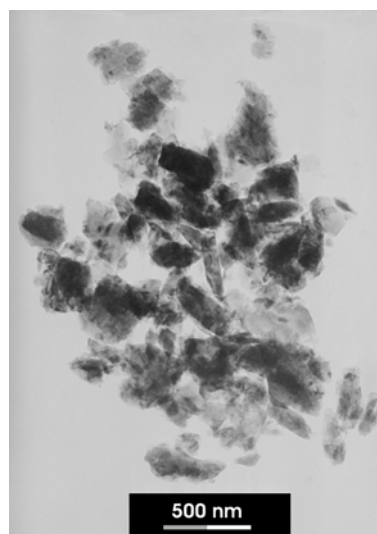
stwierdzono na krzywej DTA wyraźnych efektów egzotermicznych, którym towarzyszyłby ubytek masy świadczący o utlenianiu węgla. Jedyną wątpliwość co do braku nieprzereagowanego węgla w proszku budzi pewna niezgodność pomiędzy temperaturami końca przyrostu masy na krzywej TG (730°C) i końca efektu egzotermicznego na krzywej DTA (762°C). W zakresie od ~ 300 do $\sim 800^\circ\text{C}$ występuje szereg nakładających się efektów egzotermicznych, którym towarzyszy przyrost masy badanej próbki. Należy je przypisać utlenianiu faz borkowych i węglkowych. Potwierdzenie tej interpretacji przyniosła analiza rentgenowska próbki po analizie DTA/TG w powietrzu, która ujawniła obecność obok jednoskośnej i tetragonalnej odmiany ZrO_2 także TiO_2 w postaci rutylu. Natomiast typowe dla faz amorficznych podniesienie tła dyfraktogramu świadczyło o obecności B_2O_3 w postaci fazy szklistej.

Proszek kompozytowy poddany mieleniu w młynie mieszadłowym przez 6 godzin uzyskał powierzchnię właściwą wynoszącą $16,6 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Morfologia tego proszku przedstawiona jest na mikrofotografii TEM pokazanej na rysunku 3. Pojedyncze cząstki proszku mają rozmiary od 250 do 500 nm, a ich przekrój jest izometryczny lub igłowy. Obserwowana morfologia proszku świadczy o intensywnym rozroście krystalitów w trakcie zastosowanej obróbki cieplnej. Towarzyszył temu znaczny wzrost udziału fazy jednoskośnej (tab. 1) w porównaniu z wyjściowym nanometrycznym proszkiem cyrkoniovym.

Wykorzystując sprzężone techniki TEM i EDS, podjęto próbę identyfikacji cząstek proszku kompozytowego. Z map składu chemicznego (rys. 4) wykonanych na obszarze przedstawionym na rysunku 3 wynika, że proszek zawiera obszary wyraźnie wzbogacone w tytan i jednocześnie niezawierające w swoim składzie ani cyrkonu, ani tlenu (rys. 4d). Są to typowo cząstki o nieizometrycznym pokroju. Można je kojarzyć z TiB_2 lub TiC . Niestety brak map zawartości boru i węgla, wynikający z trudności pomiaru szczególnie zawartości boru, uniemożliwił ich rozróżnienie.

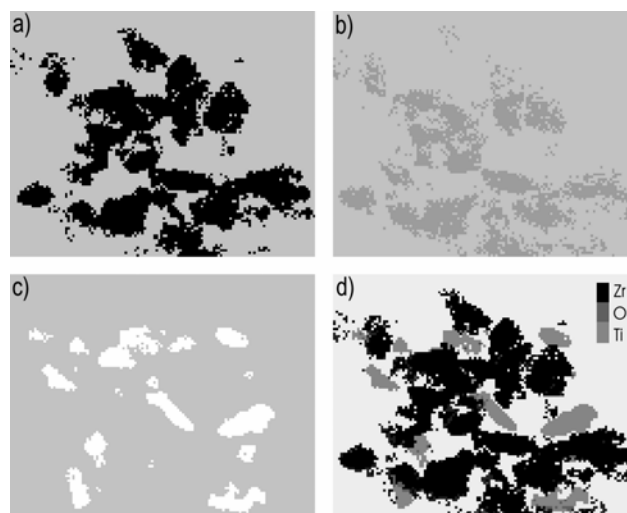
Jak wynika z rysunku 3 oraz pomiarów powierzchni właściwej, zastosowana metoda syntezy *in situ* w połączeniu z mieleniem atrycyjnym prowadziła do uzyskania drobnoziarnistego proszku kompozytowego o submikronowym rozmiarze cząstek. Czynnikiem sprzyjającym uzyskaniu submikronowych rozmiarów wtrąceń było bardzo jednolodne rozproszanie substratów reakcji. Użyto nanometrycznego proszku cyrkoniovego. Alkoholowy roztwór żywicy zapewnił równomierne rozproszanie żywicy fenolowo-formaldehadowej w proszku wyjściowym, a tym samym równomierne rozproszanie węgla powstałego w wyniku pirolizy żywicy. Tlenek boru, powstający z H_3BO_3 w trakcie obróbki cieplnej, ma zakres topnienia wynoszący $300\div 700^\circ\text{C}$ i typowo zwilża ZrO_2 , co również sprzyja jego równomiernemu rozproszaniu na ziarnach

proszku roztworu stałego ZrO_2 . Tytan podstawia substytucyjnie cyrkon w sieci dwutlenku cyrkonu, segregując jednocześnie do powierzchni ziaren. Allemann i wsp. [10] stwierdzili, że stężenie kationów Ti^{4+} w obszarach przypowierzchniowych ziarna roztworu stałego w układzie $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ jest ok. 5 razy większe niż w objętości takiego ziarna. Sprzyja to zatem zwiększeniu dostępności TiO_2 jako substratu reakcji z B_2O_3 lub C. Zwłaszcza że, jak podają cytowani autorzy, strefa segregacji może mieć znaczny zasięg ($\sim 6 \text{ nm}$). Sugeruje to, iż w przypadku nanometrycznych krystalitów dwutlenku cyrkonu objętość strefy segregacji tytanu stanowi znaczącą część objętości całego krystalitu.



Rys. 3. Mikrofotografia TEM proszku kompozytowego mielonego przez 6 godz. w młynie mieszadłowym

Fig. 3. TEM microphotograph of the composite powder after 6 h of attrition milling

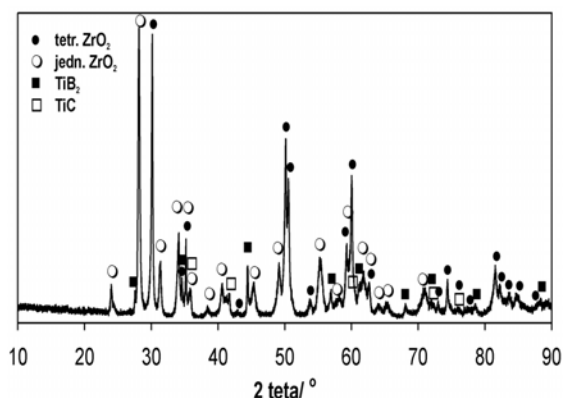


Rys. 4. Mapy występowania pierwiastków w cząstkach proszku kompozytowego pokazanych na rysunku 3, otrzymane techniką EDS: a) cyrkon, b) tlen, c) tytan, d) zestawienie map Zr, Ti i O

Fig. 4. Maps of the elements in the powder particles shown in Figure 3 derived from the EDS analysis: a) zirconium, b) oxygen, c) titanium, d) setting-up of the Zr, Ti and O map

Spieki

Spiek proszku kompozytowego otrzymany przez prasowanie na gorąco pod ciśnieniem 25 MPa w temperaturze 1500°C przez 1 godz. miał gęstość pozorną wynoszącą $5,76 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ i porowatość całkowitą równą $1,7 \pm 0,3\%$. Pomiary dyfrakcyjne składu fazowego (rys. 5) wykazały obecność wtrąceń TiB_2 i TiC obok ZrO_2 o tetragonalnej i jednoskośnej symetrii komórki elementarnej. Nie stwierdzono natomiast obecności ZrB i ZrC . Stanowi to dowód rozkładu wtrąceń ZrB i ZrC , wywołany utleniającym działaniem osnowy cyrkoniowej i/lub spodziewanym wyższym ciśnieniem parcjlnym tlenu w argonowej atmosferze prasowania na gorąco w porównaniu z próżnią $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$. podczas syntezy *in situ*. Sugeruje również większą trwałość wtrąceń TiB_2 i TiC w osnowie cyrkoniowej w porównaniu z wtrąceniami ZrB i ZrC . Przyrost udziału TiB_2 i TiC w kompozycie w porównaniu z proszkiem kompozytowym (por. tabele 1 i 2) wydaje się być związany z rozkładem wtrąceń ZrB i ZrC , który daje w wyniku bor i węgiel mogący służyć tworzeniu dodatkowych porcji dwuborku i węgla tytanu w reakcji z tytanem pochodzącym z roztworu stałego ZrO_2 . Całkowity udział objętościowy wtrąceń TiB_2 i TiC zmierzony w kompozycie przekracza znacznie oczekiwaną ilość wtrąceń o składzie stechiometrycznym, która może powstać z TiO_2 znajdującego się w roztworze stałym ZrO_2 użytym do badań. Zakładając całkowite przereagowanie TiO_2 zawartego w roztworze stałym z ZrO_2 z borem lub węglem wprowadzonym do układu, szacowany na podstawie reakcji (1) udział wtrąceń stechiometrycznego TiB_2 powinien wynosić 15% obj. lub wtrąceń TiC z reakcji (2) - ok. 12% obj. Przedstawione fakty sugerują, iż fazy TiB_2 i TiC obserwowane w kompozycie nie są fazami stechiometrycznymi. Poparciem tej tezy są obserwacje zawarte w pracy [13], dotyczące niestechiometrii wtrąceń TiC syntezowanych *in situ* w proszkach roztworów stałych ZrO_2 .



Rys. 5. Dyfraktogram XRD kompozytu otrzymanego w wyniku prasowania na gorąco proszku kompozytowego w 1500°C przez 1 godz.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the composite derived from the composite powder hot-pressed for 1 h at 1500°C

Ilościowe wyniki pomiaru składu fazowego kompozytów zawarte w tabeli 2 wskazują na wyraźny wzrost udziału fazy tetragonalnej ZrO_2 w kompozycie w porównaniu z proszkiem kompozytowym (tab. 1). Tendencja ta jest korzystna, gdyż przyczynę przemiany wzmacniającej $t \rightarrow j$ do wzrostu właściwości mechanicznych wzrasta wraz ze wzrostem udziału metatrwalej fazy tetragonalnej w mikrostrukturze tworzywa [14]. W porównaniu z materiałem osnowy cyrkoniowej bez wtrąceń w mikrostrukturze kompozytu zaobserwowano obniżony udział fazy tetragonalnej. Przyczyn tego należy przede wszystkim poszukiwać w niewątpliwie zmienionym składzie chemicznym ziaren roztworu stałego ZrO_2 w kompozycie otrzymanym z proszku poddanego syntezy *in situ* wtrąceń borkowych i węglkowych w porównaniu z materiałem otrzymanym z wyjściowego proszku, niepoddawanego żadnej dodatkowej obróbce. Wiadomo bowiem, iż skład chemiczny metatrwalej fazy tetragonalnej decyduje o krytycznym rozmiarze ziarna, po przekroczeniu którego ulega ono spontanicznie przemianie w trwałą odmianę jednoskośną podczas studzenia materiału z temperatury spiekania [15].

TABELA 2. Skład fazowy kompozytu i materiału osnowy cyrkoniowej prasowanych na gorąco w 1500°C
TABLE 2. Phase composition of the composite and zirconia matrix hot-pressed at 1500°C

Materiał	ZrO_2 tetragonalny % obj.	ZrO_2 jednoskośny % obj.	TiB_2 % obj.	TiC % obj.
kompozyt	32,1 $\pm$ 0,3	47,2 $\pm$ 0,4	12,9 $\pm$ 0,2	7,8 $\pm$ 0,5
materiał osnowy	67,3 $\pm$ 0,3	32,7 $\pm$ 0,5	-	-

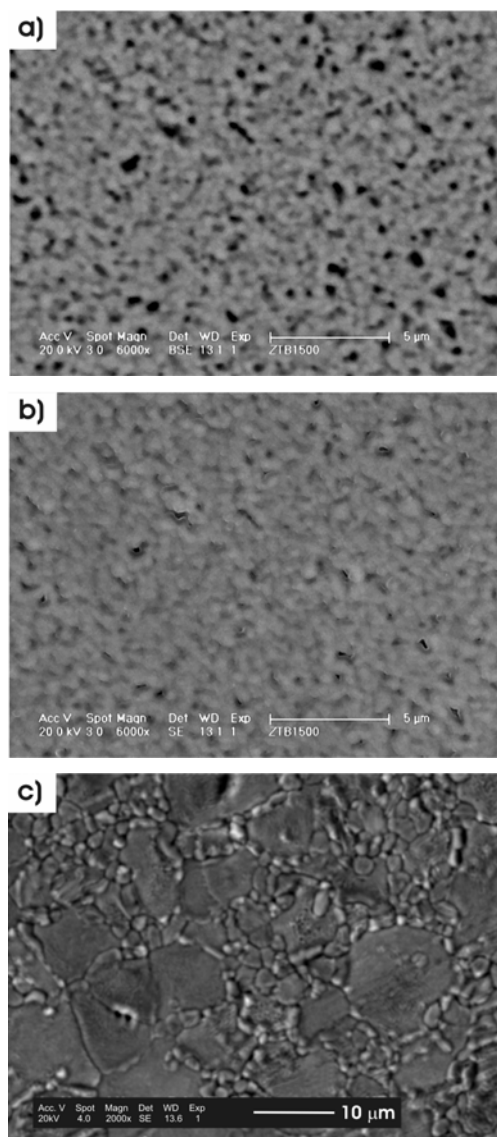
Tabela 3 zawiera zestawienie właściwości spieczonego kompozytu w porównaniu do właściwości, otrzymanego w tych samych warunkach obróbki cieplnej, spieku wyjściowego nanoproszku roztworu stałego 1,5% mol. Y_2O_3 - 18% mol. TiO_2 - 80,5% mol. ZrO_2 użytego do syntezy *in situ* proszku kompozytowego (materiał osnowy). Zaobserwowano wyraźne polepszenie właściwości mechanicznych kompozytu w porównaniu z materiałem osnowy bez wtrąceń - wzrost wytrzymałości na zginanie o 186%, wzrost K_{IC} o 96%, a także nieznaczny wzrost twardości Vickersa o 11%.

TABELA 3. Wybrane właściwości kompozytu i materiału osnowy cyrkoniowej prasowanych na gorąco w 1500°C
TABLE 3. Selected properties of the composite and zirconia matrix hot-pressed at 1500°C

Materiał	Gęstość pozorna g/cm^3	Porowatość całkowita %	Wytrzymałość na zginanie MPa	K_{IC} $\text{MPa m}^{1/2}$	HV GPa
kompozyt	5,76 $\pm$ 0,01	1,7 $\pm$ 0,3	912 $\pm$ 72	8,8 $\pm$ 0,5	12,2 $\pm$ 0,2
materiał	5,72 $\pm$ 0,01	0,5 $\pm$ 0,4	319 $\pm$ 75	4,5 $\pm$ 0,2	11,1 $\pm$ 0,2

osnowy					
--------	--	--	--	--	--

Przyrosty wytrzymałości i odporności na pękanie przypisać należy przede wszystkim bardziej jednolitej i drobnoziarnistej mikrostrukturze materiału kompozytowego w porównaniu do mikrostruktury materiału osnowy (rys. 6). W tym ostatnim przypadku zaobserwowano dwie populacje ziaren - duże o wielkości rzędu $10\ \mu\text{m}$ i małe o średnicach ok. $2\ \mu\text{m}$ (rys. 6c). Są to oznaki nieciągłego rozrostu ziaren podczas spiekania. Średni rozmiar ziaren tak matrycy cyrkoniowej, jak i wtrąceń węglkowych i borkowych w kompozycie można oszacować na ok. $0,5$ do $1\ \mu\text{m}$ (rys. 6a i b). Wskazuje to na skuteczne ograniczenie rozrostu ziaren matrycy cyrkoniowej przez wtrącenia TiB_2 i TiC . Wprowadzenie tych wtrąceń wpływać powinno również na wzrost efektywnej energii pękania - w związku z powstaniem prawdopodobnego mechanizmu wzmocnienia związanego z odchyłaniem na nich biegu pęknięcia [14].



Rys. 6. Mikrofotografie SEM spieków: a) kompozyt - obraz w elektronach wstecznie rozproszonych (BSE, obszary ciemne są bogatsze w Ti

niż jasne, jak wskazała analiza EDS); b) kompozyt - obraz w elektronach wtórnych (SE); c) materiał osnowy cyrkoniowej - obraz w elektronach wtórnych (SE). Powierzchnie były trawione termicznie w próżni w 1250°C

Fig. 6. SEM microphotographs of the sintered bodies: a) composite material - back scattered electrons; dark areas contained more Ti than the light ones as indicated by the EDS analysis; b) composite material - secondary electrons; c) zirconia matrix - secondary electrons. The surfaces were thermally etched at 1250°C

Z mechanizmem tym można również wiązać zaobserwowany wzrost współczynnika krytycznej intensywności naprężeń K_{IC} , będącego miarą odporności na pękanie materiału. Oprócz wzmocnienia związanego z przemianą $t \rightarrow j$ wokół propagującego pęknięcia oraz odchyłaniem jego biegu, w badanym kompozycie można oczekiwać również pewnego udziału mechanizmu związanego z powstawaniem mikropęknięć. Taką sugestię można wyprowadzić z faktu stosunkowo dużego udziału fazy jednoskośnej w badanym kompozycie ($47,2\%$). Obserwowany wzrost twardości materiału kompozytowego w porównaniu do spieku bez wtrąceń (o ok. 11%) jest mniejszy niż szacowany na podstawie prawa mieszanin (ok. 25%). Można to przypisać wadom mikrostrukturalnym, takim jak obecność porów w ilości ok. 2% oraz prawdopodobnie mikropęknięć związanych ze wspomnianym już znacznym udziałem fazy jednoskośnej ZrO_2 .

WNIOSKI

Opracowano oryginalną metodę syntezy *in situ* proszku kompozytowego na bazie częściowo stabilizowanego ZrO_2 , zawierającego „submikronowe” ziarna TiB_2 jako główne wtrącenia oraz TiC , ZrC i ZrB jako fazy drugorzędowe. W wyniku konsolidacji tegoż proszku uzyskano kompozyt zawierający wtrącenia TiB_2 i TiC rozproszone w osnowie cyrkoniowej, wykazujący znacznie polepszone właściwości mechaniczne w porównaniu z materiałem osnowy bez wtrąceń. Wytrzymałość na zginanie kompozytu wynosiła $912 \pm 72\ \text{MPa}$, odporność na pękanie - $8,8 \pm 0,5\ \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, zaś twardość Vickersa - $12,2 \pm 0,2\ \text{GPa}$.

Celem dalszych badań powinna być optymalizacja składu chemicznego roztworu stałego ZrO_2 użytego do syntezy *in situ* proszku kompozytowego i warunków tej syntezy, aby zmaksymalizować udział fazy tetragonalnej ZrO_2 w mikrostrukturze spieków. Powinno to przyczynić się do dalszego wzrostu uzyskiwanych właściwości mechanicznych kompozytów.

Podziękowania

Autorzy pragną serdecznie podziękować drowi inż. M.M. Bućko, drowi inż. C. Wajlerowi, drowi inż. hab. J. Morgielowi, dr inż. A. Rakowskiej za pomoc w wykonaniu pomiarów odpowiednio: rentgenowskich, wytrzy-

małości na zginanie, TEM/EDS i SEM. Wsparcie finansowe pracy pochodzi z projektu KBN 3T08D 020 26.

LITERATURA

- [1] Lee W.E., Rainforth W.M., *Ceramics Microstructures - Property Control by Processing*, Chapter 6.6, Chapman & Hall, London 1994.
- [2] Vleugels J., Van Der Biest O., *ZrO₂-TiX Composites*, Key Engineering Materials 1997, 132-136, 2064-2067.
- [3] Vleugels J., Van Der Biest O., Development and Characterization of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ (Y-TZP) Composites with TiB₂, TiN, TiC, and TiC_{0.5}N_{0.5}, J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82, 10, 2717-2720.
- [4] Basu B., Vleugels J., Van Der Biest O., Toughness Optimisation of ZrO₂-TiB₂ Composites, Key Engineering Materials 2002, 206-213, 1177-1180.
- [5] Welham N.J., Formation of TiB₂ from Rutile by Room Temperature Ball Milling, Minerals Eng. 1999, 12, 10, 1213-1224.
- [6] Koc R., Hodge D.B., Production of TiB₂ from a Precursor Containing Carbon Coated TiO₂ and B₄C, J. Mater. Sci. Lett. 2000, 19, 667-669.
- [7] Rietveld H.M., Acta Cryst. 1967, 22, 151; Rietveld H. M., J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65.
- [8] Rasband W., National Institutes of Health, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [9] Niihara K.A., A Fracture Mechanics Analysis of Indentation-Induced Palmqvist Crack in Ceramics, J. Mater. Sci. Lett. 1983, 2, 221-223.
- [10] 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.
- [11] Róg G., Particulate Composites with ZrO₂ Matrix, Report for the Polish Committee of Scientific Research, grant no. PB 964/7/91, 1994.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C., Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 2000, 83, 461-487.
- [15] Pyda W., Haberko K., CaO-Containing Tetragonal ZrO₂ Polycrystals (Ca-TZP), Ceramics Int. 1987, 13, 113-118.

Recenzent
Maria Trzaska