https://doi.org/10.62753/ctp.2003.08.6.6

Mirosław M. Bućko[1], Waldemar Pyda[2]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

MIKROSTRUKTURALNE ASPEKTY ODPORNOŚCI NA KRUCHE PĘKANIE KOMPOZYTÓW ZIARNISTYCH REGULARNY DWUTLENEK CYRKONU-TLENEK GLINU

Kompozyty ziarniste regularny dwutlenek cyrkonu-tlenek glinu, różniące się rozmiarem i udziałem wtrąceń rozproszonych w osnowie o porównywalnym rozmiarze ziarna, otrzymano drogą spiekania swobodnego w 1500ºC przez 2 h wyprasek przygotowanych z fizycznych mieszanin proszków odpowiednich tlenków. Proszek roztworu stałego 8% mol. Y_2O_3-ZrO_2 o symetrii regularnej otrzymano metodą hydrotermalnej obróbki współstrąconego osadu uwodnionych tlenków cyrkonu i itru. W preparatyce zastosowano dwa rodzaje proszków tlenku glinu: drobnoziarnisty γ-Al_2O_3, będący prekursorem małych wtrąceń w kompozytach, oraz otrzymany z niego drogą prażenia gruboziarnisty α-Al_2O_3, będący prekursorem wtrąceń o dużych rozmiarach. Kompozyty poddano badaniom mikrostrukturalnym oraz mechanicznym. Ilościowego określenia parametrów mikrostrukturalnych dokonano na podstawie analizy numerycznej obrazów SEM, wykonanych na trawionych termicznie zgładach. Wartości twardości oraz współczynnika krytycznej intensywności naprężeń określano za pomocą metody Vickersa. Badania twardości i odporności na pękanie wykazały, że charakter zmian tych wielkości wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu w kompozytach nie zależy od rozmiaru wtrąceń. Stwierdzono wpływ zagęszczenia kompozytów zarówno na twardość, jak i K_{Ic}. Dodatek tlenku glinu powodował wzrost wartości K_{Ic} aż do osiągnięcia maksimum przy udziale zależnym od rozmiaru wtrąceń (5 lub 10%), po czym obserwowano spadek odporności na pękanie kompozytów. Wykazano, że mikrostruktura kompozytów ziarnistych złożonych z osnowy całkowicie stabilizowanego dwutlenku cyrkonu oraz z wtrąceń tlenku glinu istotnie oddziałuje na odporność na kruche pękanie tych tworzyw. Stwierdzono, iż zmniejszanie rozmiaru wtrąceń przy danym ich udziale znacznie poniżej rozmiaru ziaren osnowy (więcej niż 3-krotne) nie prowadzi do wzrostu odporności na pękanie. Największy przyrost odporności na kruche pękanie kompozytów zaobserwowano przy rozmiarach wtrąceń porównywalnych z rozmiarem ziaren osnowy.

Słowa kluczowe: kompozyt ziarnisty, dwutlenek cyrkonu, tlenek glinu, odporność na kruche pękanie, mikrostruktura

MICROSTRUCTURAL ASPECTS OF TOUGHENING OF CUBIC ZIRCONIA-ALUMINA COMPOSITES

The cubic zirconia-alumina particulate composites were prepared by means of pressureless sintering for 2 hrs at 1500ºC of green bodies obtained from a physical mixture of the constituent powders. The composites differed from each other in a size and a content of inclusions but showed a comparable grain size of the matrix. A co-precipitation method followed by hydrothermal crystallization of the yttria-zirconia hydrogel was used to prepare the powder of 8 mol% Y_2O_3-ZrO_2 zirconia solid solution of cubic symmetry. Two different alumina powders were used in the study. The fine-grained γ-Al_2O_3 powder was a precursor of small alumina inclusions in the composites. The coarse-grained α-Al_2O_3 powder obtained via calcination of the γ-Al_2O_3 powder was a precursor of those of a large size. Microstructure and mechanical properties of the composites were investigated. A numerical analysis of SEM micrographs, taken from the polished and thermally etched surfaces, was applied to measure microstructural parameters quantitatively. The values of hardness, HV, and critical stress intensity coefficient K_{Ic}, were assessed in the Vickers indentation test. The nature of changes of HV and K_{Ic} with alumina content in the composites was independent on the inclusion size. Both HV and K_{Ic} were strongly affected by density of the composites. The gradual additive of alumina increased fracture toughness as far as it reached a maximum at the content (5 or 10%), which depended on the alumina inclusion size. A further increase of the alumina content caused the deterioration of fracture toughness. It was proved that the microstructure of the cubic zirconia-alumina particulate composites strongly influenced the fracture toughness. It was found that at the constant content of the inclusions, decreasing their sizes significantly below the grain size of the matrix (more than 3 times) did not lead to the increased values of fracture toughness. The highest increase in fracture toughness was found when the inclusion size was comparable to the matrix grain size.

Key words: particulate composite, zirconia, alumina, fracture toughness, microstructure

WSTĘP

Roztwory stałe dwutlenku cyrkonu od lat stanowią jedno z bardziej interesujących, szeroko praktycznie wykorzystywanych tworzyw nowoczesnej ceramiki. O ile polikrystaliczne spieki tetragonalnego ZrO_2 (TZP) to doskonałe materiały konstrukcyjne do zastosowań niskotemperaturowych, tak całkowicie stabilizowany dwutlenek cyrkonu jest typowym przykładem ceramiki funkcjonalnej. Wysoka wartość przewodnictwa jonowego, stabilność termiczna i chemiczna, a także stosunkowo niski koszt wytwarzania są głównymi powodami, dla których całkowicie stabilizowany ZrO_2 znajduje szerokie zastosowanie. Najbardziej spektakularne tego przy-

[1] dr inż., [2] dr inż.

kłady to sondy do pomiaru ciśnienia parcjalnego tlenu w gazach spalinowych, pompy tlenowe czy ogniwa paliwowe. Pewnym mankamentem tworzyw opartych na całkowicie stabilizowanym dwutlenku cyrkonu są jego umiarkowane właściwości mechaniczne. Jedynie wyjątkowo starannie przygotowane materiały mogą sprostać wymaganiom stawianym np. elementom ogniw paliwowych - wytrzymałość na trójpunktowe zginanie $\sigma \geq 500$ MPa oraz odporność na kruche pękanie $K_{Ic} \geq 3$ MPa $\cdot$ m^{0,5} [1]. Sposobem rozwiązania tego problemu jest wzmocnienie tworzywa cyrkoniowego drogą wprowadzenia do niego inertnych, najczęściej korundowych, wtrąceń i utworzenie w ten sposób kompozytu ziarnistego. Metoda ta daje pozytywne wyniki również z punktu widzenia poprawy właściwości elektrycznych tworzywa [2, 3].

Generalnie efekt podwyższenia odporności na kruche pękanie i zazwyczaj towarzyszący temu wzrost wytrzymałości mechanicznej kompozytów, złożonych z osnowy roztworu stałego dwutlenku cyrkonu o symetrii regularnej i wtrąceń tlenku glinu, przypisuje się dwóm kategoriom zjawisk. Pierwsza z nich to modyfikacja granic międzyziarnowych i międzyfazowych wskutek oczyszczania ich z fazy szklistej bogatej w krzemionkę drogą reakcji z Al_2O_3 [4]. Druga kategoria dotyczy dodatkowych mechanizmów absorbujących energię odkształceń sprężystych wywołanych pojawieniem się cząstek tlenku glinu. Wśród mechanizmów powodujących tego typu skutki wymieniane są zazwyczaj: odchylanie biegu pęknięcia oraz mostkowanie pęknięć.

Literatura dotycząca otrzymywania i właściwości kompozytu regularna osnowa ZrO_2-wtrącenia Al_2O_3 jest obszerna. Szereg prac dotyczy wpływu wtrąceń na mikrostrukturę tworzyw [5, 6] oraz ich właściwości mechaniczne [7, 8]. W większości przypadków kompozyty zawierające do 30% objętościowych tlenku glinu charakteryzują się zarówno większą wytrzymałością na zginanie, jak i odpornością na pękanie niż jednofazowe spieki regularnego dwutlenku cyrkonu. Tym niemniej, zwłaszcza w przypadku odporności na pękanie, zaobserwować można poważne rozbieżności, a niekiedy wręcz sprzeczności, pomiędzy przedstawianymi wynikami przy-pisywane różnicom w składzie chemicznym, fazowym
i mikrostrukturze kompozytów [9-11].

Dlatego celem prezentowanej pracy było systematyczne przebadanie wpływu udziału wtrąceń Al_2O_3 oraz parametrów mikrostrukturalnych na odporność na kruche pękanie kompozytów z osnową regularnego ZrO_2. Do badań wykorzystano dwie serie materiałów kompozytowych różniących się zdecydowanie rozmiarem wtrąceń tlenku glinu przy zachowaniu zbliżonego dla obydwu serii rozmiaru ziaren osnowy regularnego ZrO_2.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Proszek dwutlenku cyrkonu otrzymano, wykorzystując technikę krystalizacji współstrąconego żelu uwodnionych tlenków cyrkonu i itru w warunkach hydrotermalnych [12]. Pierwszym etapem preparatyki było sporządzenie roztworu tlenochlorku cyrkonu oraz chlorku itru o stężeniu ok. 2 mol $\cdot$ dm^{-3}. Stosunek stężeń kationów dobrano tak, aby otrzymany roztwór stały dwutlenku cyrkonu zawierał 8% molowych tlenku itru. Roztwór soli wprowadzano małymi porcjami do energicznie mieszanego roztworu amoniaku (1:1). Wytrącony żel odmywano drogą dekantacji i filtracji na sączkach do zaniku reakcji na jony chlorkowe. Osad, odfiltrowany z nadmiaru cieczy, umieszczono w autoklawie i poddawano obróbce hydrotermalnej w 240°C przez 4 godziny pod autogenicznym ciśnieniem pary wodnej (ok. 30 atm.). Krystaliczny proszek wysuszony w 70°C przez 24 h prażono dodatkowo w 400°C przez 30 minut.

Prekursorami wtrąceń tlenku glinu w kompozytach różniących się wyraźnie rozmiarem były dwa proszki. Pierwszy z nich to drobnoziarnisty komercyjny proszek γ-Al_2O_3 (ZMO, Skawina), otrzymany metodą ałunową, zaś drugi to gruboziarnisty, powstały z niego drogą prażenia przez 1 h w 1300°C, proszek α-Al_2O_3. Proszki o założonych składach sporządzono, mieszając odpowied-nie naważki ZrO_2 i Al_2O_3 w młynie obrotowo-wibra-cyjnym. Proces ten w każdym przypadku prowadzano przez 15 minut w środowisku alkoholu etylowego, uży-wając mielników z dwutlenku cyrkonu. Do mieszanin, jako środek poślizgowy, dodawano kwas olejowy w ilości 1% w stosunku do sumy mas proszków. Mieszaniny suszono w temperaturze pokojowej, po czym poddawano je granulowaniu, polegającemu na zaprasowaniu proszków pod ciśnieniem ok. 50 MPa, rozkruszeniu wyprasek, a następnie przetarciu ich przez sito o boku oczka ok. 0,5 mm. Formowanie proszków przeprowadzano dwu-stopniowo: w pierwszym etapie proszki prasowano jednoosiowo pod ciśnieniem ok. 100 MPa, a następnie doprasowywano je izostatycznie pod ciśnieniem 200 MPa. Wypraski spiekano swobodnie w 1300°C przez 2 godziny. Zastosowano 30-minutowe przetrzymanie w 450°C w celu usunięcia produktów rozkładu kwasu olejowego. Dla łatwiejszej identyfikacji preparatów w dalszym tekście wprowadzono następujące oznaczenia: A*n* - seria preparatów otrzymana z użyciem α-Al_2O_3, G*n* - seria pre-paratów otrzymanych z tlenku γ-Al_2O_3, zaś *n* oznacza % wagowy tlenku glinu w kompozycie.

Analiza poszerzenia połówkowego pików dyfrakcyjnych: (111) fazy regularnej ZrO_2, (400) fazy γ-Al_2O_3 oraz (012) fazy α-Al_2O_3 pozwoliła na określenie wielkości krystalitów $d_{(hkl)}$ w wyjściowych proszkach. Powierzchnię właściwą proszków, odgazowanych uprzednio w próżni w 150ºC, zmierzono metodą jednopunktową, stosując azot w roli adsorbatu i izotermę adsorpcji

BET w obliczeniach. Pomiary te posłużyły do wyznaczenia wielkości cząstek d_{BET}. Gęstości pozorne spieków określano metodą ważenia hydrostatycznego w wodzie, zaś ich składy fazowe rentgenowską analizą dyfrakcyjną.

Ilościową charakterystykę mikrostrukturalną powierzchni kompozytów polerowanych i trawionych termicznie uzyskano na podstawie analizy numerycznej (program VisiLog 4 firmy Noesis) obrazów mikroskopowych wykonanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

Twardość oraz współczynnik krytycznej intensywności naprężeń K_{Ic} zmierzono, stosując metodę nakłuwania wgłębnikiem Vickersa polerowanych powierzchni próbek. W obliczeniach K_{Ic} wykorzystano model pęknięć Palmqvista oraz formalizm matematyczny opisany w pracy [13].

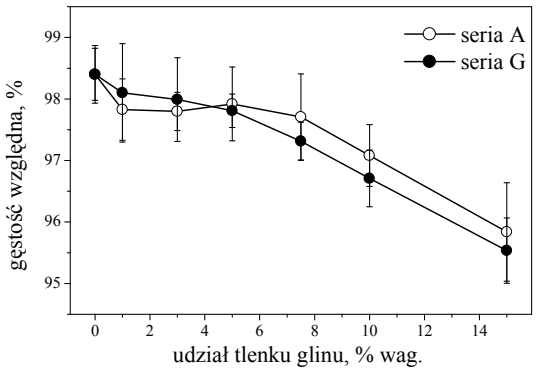
WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Podstawowe właściwości wyjściowych proszków zawarte są w tabeli 1. Przedstawiono w niej wartości powierzchni właściwych S_{BET}, odpowiadające im wielkości cząstek d_{BET} oraz rozmiary krystalitów $d_{(hkl)}$, określone metodą rentgenograficzną. Porównywalne rozmiary d_{BET} oraz $d_{(hkl)}$ wskazują, że dotyczą one tych samych cząstek proszku i sugerują, że wszystkie proszki miały budowę aglomeratową. Mikroproszek α-Al_2O_3 składał się z cząstek średnio ok. dwukrotnie większych niż mikroproszek γ-Al_2O_3. Proszek ZrO_2 był proszkiem nanometrycznym.

TABELA 1. **Powierzchnia właściwa oraz rozmiary cząstek i krystalitów wyjściowych proszków**
TABLE 1. **Specific surface area, particle and crystallite size of the starting powders**

	ZrO_2	γ-Al_2O_3	α-Al_2O_3
S_{BET}, m^2/g	156,2 ± 1,0	8,8 ± 0,9	4,2 ± 0,6
d_{BET}, nm	6,4 ± 0,1	170,5 ± 2,1	357 ± 12
$d_{(hkl)}$, nm	5,8 ± 0,3	154,7 ± 9	> 1000

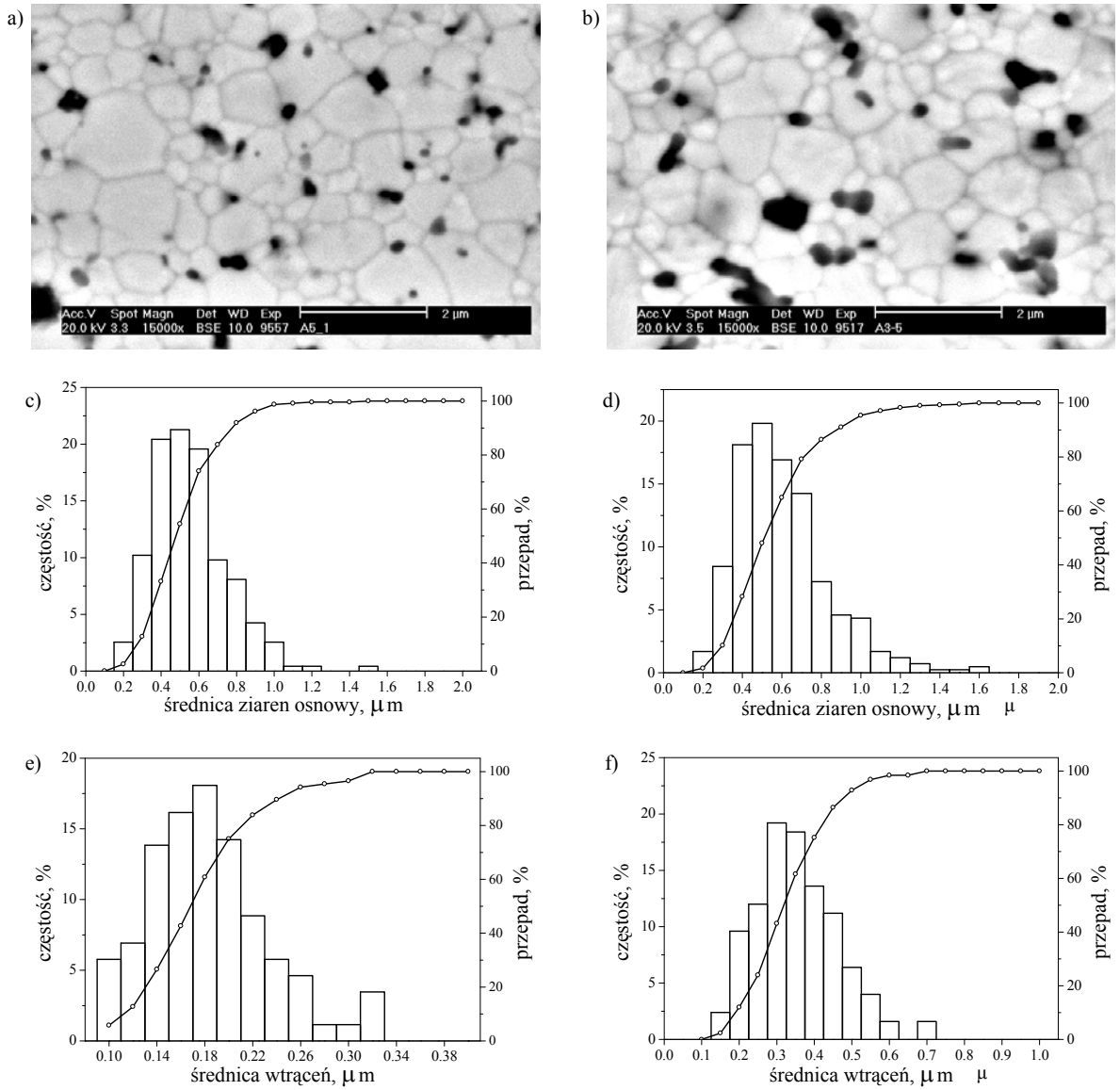
Rentgenowska analiza fazowa spieczonych materiałów wykazała, że we wszystkich spiekach jedynymi fazami były regularny dwutlenek cyrkonu oraz tlenek glinu odmiany alfa. Zależność gęstości względnej spieków obu serii od udziału wagowego wtrąceń tlenku glinu pokazuje rysunek 1. Jak wynika z przedstawionych wykresów, wzrost zawartości tlenku glinu powoduje pogorszenie spiekalności kompozytów niezależnie od wielkości wyjściowych ziaren Al_2O_3. Przyczyną tego jest hamujący wpływ inertnych wtrąceń tlenku glinu na ruch granic międzyziarnowych i związany z nim wzrost ziaren osnowy dwutlenku cyrkonu w trakcie spiekania niezbędny do eliminacji porowatości. Zgodnie z modelem zaproponowanym w pracach [14, 15], w takim przy- padku pory nie mogą zmienić swojej geometrii wskutek zaniku pewnej liczby sąsiadujących z nimi ziaren i przy- jąć wypukłego kształtu. W trakcie spiekania jedynie pory o wypukłych granicach rozdziału ulegają samorzutnej eliminacji, dlatego też zahamowanie ruchu granic osnowy jest równoznaczne z zahamowaniem procesu zagęszczania.



Rys. 1. Zależność gęstości względnej badanych spieków od ich składu
Fig. 1. Compositional dependence of relative density of the sintered bodies

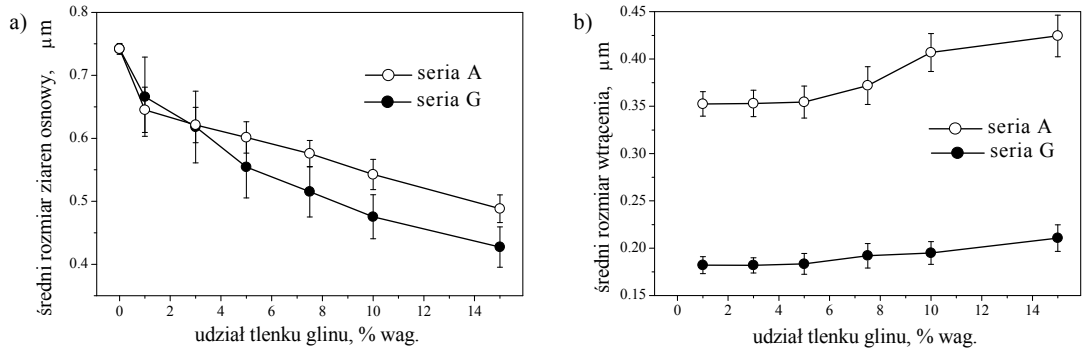
TABELA 2. **Średnie wartości wybranych parametrów charakte-ryzujących mikrostrukturę kompozytów**
TABLE 2. **Mean values of parameters chosen to characterize the microstructure of the composites**

% Al_2O_3	Współczynnik kształtu*	Średnica Fereta X, μm	Średnica Fereta Y, μm
Seria A - osnowa ZrO_2			
1	1,28 ± 0,02	0,611 ± 0,038	0,701 ± 0,043
3	1,29 ± 0,02	0,558 ± 0,031	0,599 ± 0,030
5	1,28 ± 0,02	0,523 ± 0,029	0,541 ± 0,031
7,5	1,28 ± 0,01	0,542 ± 0,022	0,627 ± 0,026
10	1,31 ± 0,02	0,507 ± 0,025	0,598 ± 0,030
15	1,28 ± 0,02	0,419 ± 0,021	0,451 ± 0,035
Seria A - wtrącenia Al_2O_3			
1	1,16 ± 0,06	0,275 ± 0,016	0,307 ± 0,018
3	1,16 ± 0,04	0,300 ± 0,019	0,322 ± 0,021
5	1,15 ± 0,02	0,311 ± 0,020	0,356 ± 0,023
7,5	1,16 ± 0,04	0,331 ± 0,026	0,397 ± 0,029
10	1,16 ± 0,03	0,376 ± 0,029	0,431 ± 0,031
15	1,17 ± 0,04	0,398 ± 0,031	0,467 ± 0,034
Seria G - osnowa ZrO_2			
1	1,28 ± 0,01	0,635 ± 0,035	0,732 ± 0,041
3	1,29 ± 0,02	0,585 ± 0,028	0,659 ± 0,030
5	1,28 ± 0,02	0,514 ± 0,027	0,603 ± 0,031
7,5	1,27 ± 0,01	0,461 ± 0,029	0,475 ± 0,029
10	1,28 ± 0,02	0,444 ± 0,024	0,495 ± 0,026
15	1,28 ± 0,02	0,399 ± 0,019	0,418 ± 0,025
Seria G - wtrącenia Al_2O_3			
1	1,08 ± 0,02	0,175 ± 0,016	0,187 ± 0,018
3	1,06 ± 0,01	0,167 ± 0,012	0,182 ± 0,013
5	1,08 ± 0,02	0,155 ± 0,015	0,176 ± 0,017
7,5	1,05 ± 0,02	0,163 ± 0,011	0,179 ± 0,015



Rys. 2. Mikrostruktura kompozytów ZrO_2 regularny-Al_2O_3 na przykładzie materiałów zawierających 5% wtrąceń: a), b) mikrofotografie SEM, c), d) rozkłady wielkości ziaren osnowy, e), f) rozkłady wielkości wtrąceń

Fig. 2. Microstructure of the cubic ZrO_2-Al_2O_3 composites containing 5% inclusions as an example of the typical one: a), b) SEM microphotographs, c), d) matrix grain size distributions, e), f) inclusion size distributions



Rys. 3. Zależność średniej wielkości ziarna spieczonych tworzyw od udziału Al_2O_3: a) ziarna osnowy, b) wtrącenia

Fig. 3. Compositional dependence of a mean particle size of the sintered bodies: a) matrix grains, b) inclusion

10	1,06 ± 0,01	0,174 ± 0,009	0,192 ± 0,012
15	1,07 ± 0,02	0,181 ± 0,014	0,207 ± 0,014

* - stosunek obwodu przekroju ziarna do obwodu koła o tej samej powierzchni co przekrój

Mikrofotografie pokazane na rysunkach 2a i 2b ilustrują, na przykładzie tworzyw zawierających 5% obu

rodzajów tlenku glinu, typowe mikrostruktury kompozytów. Z kolei, wykresy pokazane na rysunkach 2c i 2d przedstawiają rozkłady wielkości ziaren osnowy, zaś na rysunkach 2e i 2f - rozkłady wielkości wtrąceń w tych samych materiałach (A5 i G5). Nominalny rozmiar ziarna pojawiający się w rozkładach oznacza średnicę koła, którego pole równe jest polu powierzchni mierzonego ziarna płaskiego. Rozkłady wielkości ziaren zarówno osnowy, jak i wtrąceń miały podobny charakter dla wszy- stkich analizowanych materiałów - były jednomodalne, stosunkowo wąskie i typowo rozmyte w kierunku większych ziaren.

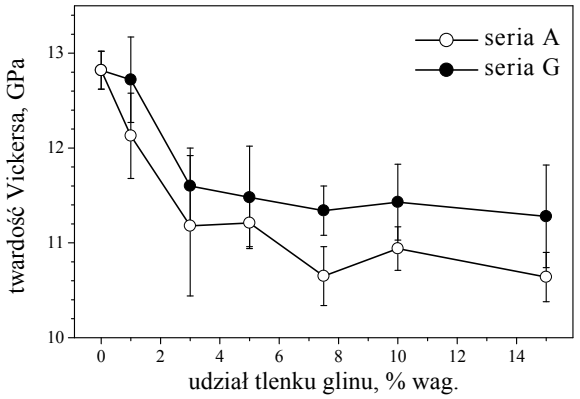
Opis statystyczny zbiorów wielkości ziaren uzyskanych w trakcie ilościowej analizy mikrostruktur pozwolił na porównanie ze sobą średnich rozmiarów ziaren oraz miar ich rozrzutu. Wykresy na rysunku 3 prezentują zmiany średniego rozmiaru ziaren osnowy i wtrąceń wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu w kompozytach. Jako miary rozrzutu, przedstawionej na wykresach w postaci przedziału zmienności mierzonych wartości, użyto odchylenia standardowego.

Analiza tych wykresów pozwala stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości wtrąceń rozkłady wielkości ziaren osnowy w obu seriach preparatów stają się coraz węższe oraz że średnie wielkość ziaren ZrO_2 maleją (rys. 3a). Są to widome oznaki blokowania ruchu granic ziaren osnowy przez wtrącenia podczas spiekania. Przy tym samym udziale wagowym, w przypadku proszku drobnego (seria G), ilość wtrąceń jest większa niż w przypadku proszku grubego (seria A). Jest to przyczyną silniejszego blokowania ruchu granic międzyziarnowych i stąd wyraźnie mniejszego rozmiaru ziaren osnowy w kompozytach serii G o zawartościach tlenku glinu przekraczających 3%. Zupełnie przeciwna tendencja dotyczy zależności rozmiaru korundowych wtrąceń od ich udziału w kompozycie (rys. 3b). Wzrost zawartości wtrąceń Al_2O_3 prowadził do wzrostu ich średniej wielkości oraz szerokości ich rozkładu. Można przypuszczać, że przyczyna takiego stanu rzeczy związana jest z procesami prowadzącymi do tworzenia się zespołów, skupisk ziaren Al_2O_3. Niewątpliwie procesem takim może być koagulacja pojedynczych cząstek tlenku glinu zachodząca w środowisku alkoholu etylowego w trakcie sporządzania mieszaniny. Prawdopodobieństwo zetknięcia się cząstek Al_2O_3 i utworzenia aglomeratu o rozmiarze większym od rozmiaru pojedynczej cząstki wzrasta wraz z zawartością Al_2O_3. Podczas spiekania aglomeraty te ulegają zagęszczeniu, dając w wyniku duże wtrącenia. Inny prawdopodobny proces to łączenie się pojedynczych wtrąceń Al_2O_3 w większe skupiska w trakcie procesu rozrostu ziaren osnowy w czasie spiekania.

Analiza statystyczna wielkości współczynników kształtu oraz średnic Fereta, zamieszczonych w tabeli 2, wskazuje, że zarówno ziarna osnowy, jak i wtrąceń posiadały izometryczne kształty. Ponadto, porównanie współczynników kształtu wtrąceń obu serii pozwala na stwierdzenie, że wtrącenia powstałe z γ-Al_2O_3 są w większości kuliste (współczynnik kształtu bliski jedności) w odróżnieniu od wtrąceń powstałych z α-Al_2O_3, których kształty zbliżone są do wielościanów.

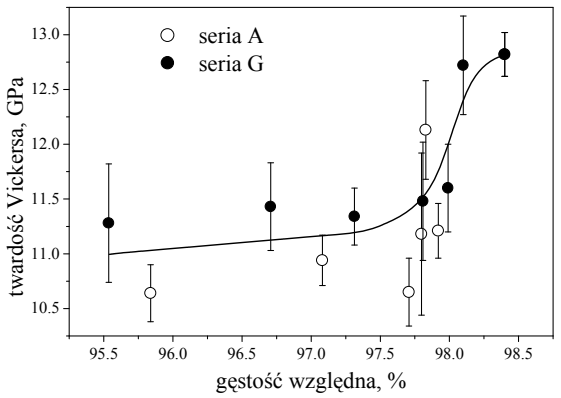
Podsumowując, należy stwierdzić, że opisane wyżej proszki w połączeniu z zastosowanymi metodami ich przetwarzania prowadzą do otrzymania kompozytów regularnego dwutlenku cyrkonu z wtrąceniami korundowymi charakteryzującymi się rozmiarami wtrąceń istotnie różniącymi się pomiędzy seriami przy porównywalnych rozmiarach ziaren osnowy.

Wpływ składu chemicznego i cech mikrostrukturalnych na właściwości mechaniczne kompozytów regularny dwutlenek cyrkonu-tlenek glinu przedstawiają kolejno rysunki 4-8. Rysunek 4 ilustruje zmiany twardości kompozytów w zależności od ich składu. Dla obydwu serii kompozytów charakter zmian jest taki sam. Dodatek do 5% tlenku glinu powoduje spadek twardości kom- pozytów (max. o ok. 10%), po czym pomimo dalszego wzrostu ilości wtrąceń twardość nie zmienia się w istotny sposób. Zmiany twardości są nieco mniejsze w przypadkach, gdy wtrącenia tlenku glinu mają mały rozmiar - seria G. Przyczyną tego jest silna zależność twardości kompozytów od stopnia ich zagęszczenia, co przedstawia rysunek 5. Charakterystyczny jest silny spadek twardości (o ok. 20%) towarzyszący spadkowi zagęszczenia kompozytów zaledwie o 0,5% w zakresie gęstości względnych od 98,5 do 98%. Zmniejszenie zagęszczenia poniżej tej wartości nie powoduje już tak drastycznego spadku twardości. Wpływ rozmiaru ziaren zarówno osnowy, jak i wtrąceń na twardość wydaje się być mniej



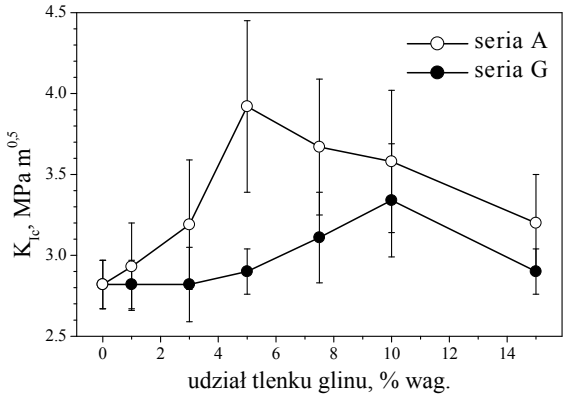
Rys. 4. Zależność twardości kompozytów od zawartości wtrąceń

Fig. 4. Compositional dependence of Vickers hardness of the composites



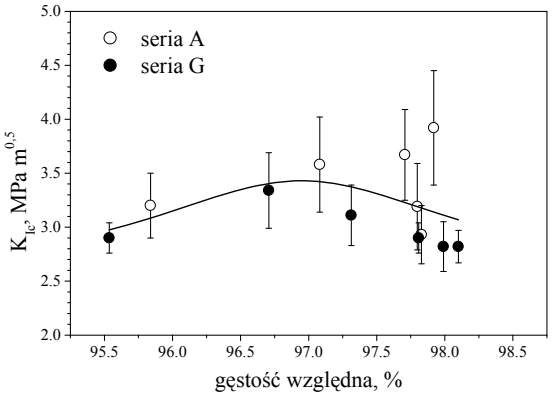
Rys. 5. Wpływ gęstości względnej kompozytów na ich twardość

Fig. 5. Influence of relative density of the composites on their Vickers hardness



Rys. 6. Współczynnik krytycznej intensywności naprężeń w funkcji udziału tlenku glinu w kompozytach

Fig. 6. Compositional dependence of critical stress intensity coefficient of the composites



Rys. 7. Wpływ zagęszczenia kompozytów na wielkość współczynnika krytycznej intensywności naprężeń

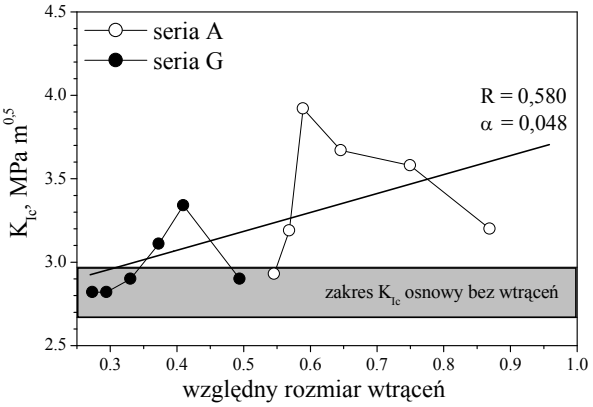
Fig. 7. Influence of densification of the composites on critical coefficient of stress intensity

istotny (por. rys. rys. 3 i 4).

Zależność odporności na kruche pękanie od składu (rys. 6), chociaż w swym charakterze generalnie podobna dla obu serii kompozytów, pokazała znacznie większe różnice ilościowe niż miało to miejsce w przypadku twardości. Zwiększanie zawartości tlenku glinu powodowało wzrost wartości K_{Ic} aż do osiągnięcia pew- nej wartości maksymalnej, zaś dalszy wzrost - powodował jej spadek. Maksymalna wartość odporności na kruche pękanie osiągana była przez kompozyty serii A przy zawartości wtrąceń 5%, natomiast serii G 10%. Biorąc pod uwagę pokazane już zróżnicowanie wielkości wtrąceń w kompozytach serii A i G, można przypuszczać, że cecha ta odgrywa ważną rolę we wzmocnieniu badanych materiałów.

Odporność na pękanie jest złożoną funkcją wielu parametrów, do których należą: gęstość materiału, rozmiar ziaren osnowy, rodzaj, udział i rozmiar wtrąceń, stan granic międzyziarnowych i międzyfazowych oraz stan naprężeń we wtrąceniach i ich otoczeniu. Diagram na rysunku 7 przedstawia związek pomiędzy K_{Ic} a gęstościami odpowiednich kompozytów. Duży rozrzut mierzonych wartości K_{Ic} występujący w zakresie wysokich gęstości, zmniejszający się wraz ze spadkiem gęstości (co jest równoznaczne ze wzrostem porowatości), wskazuje, że gęstość jest istotnym parametrem kontrolującym odporność na pękanie kompozytów poniżej wartości ok. 97%. Zmniejszenie gęstości powoduje spadek odporności na pękanie. Gdy porowatość spadnie poniżej ~3%, inne czynniki stają się odpowiedzialne za uzyskiwane odporności na pękanie. Dlatego też możliwe jest otrzymanie kompozytów różniących się znacznie wartościami K_{Ic} (do 40%) przy porównywalnej, małej porowatości (> 2%). Z tych samych powodów prawdopodobnie dla serii G w zakresie wysokich gęstości zaobserwowano tendencję wzrostową K_{Ic}, towarzyszącą spadkowi zagęszczenia.

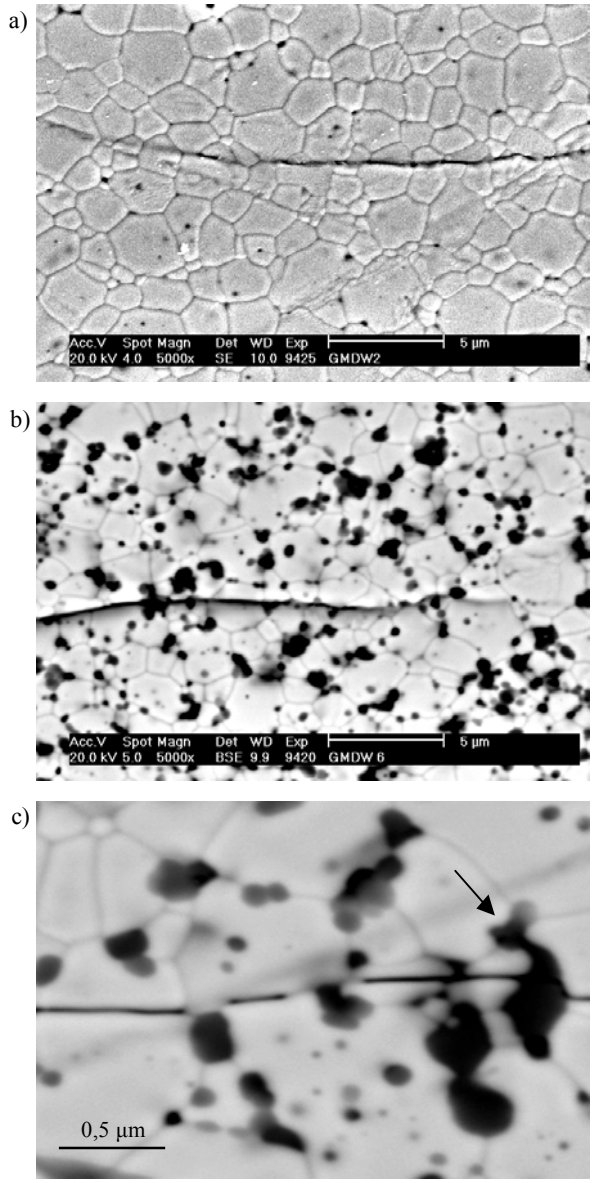
Wykresy pokazane na rysunkach 5 i 7 należy traktować jako ilustrację tendencji jakościowych, a nie ilościową zależność przedstawionych wielkości, w związku z faktem, iż dane pochodzą z pomiarów wykonanych na próbkach różniących się zarówno składem chemicznych, jak i rozmiarem wtrąceń.



Rys. 8. Wpływ względnego rozmiaru wtrąceń Al_2O_3 na odporność na pękanie kompozytów: R - współczynnik korelacji liniowej, α - poziom istotności

Fig. 8. Influence of the relative inclusion size on fracture toughness of the composites: R - linear correlation coefficient, α - probability

Rysunek 8 przedstawia wspólny wpływ osnowy i wtrąceń na wartość K_{Ic}, wyrażony za pomocą tzw. względnego rozmiaru wtrącenia, będącego stosunkiem jego średniego rozmiaru do średniego rozmiaru ziaren osnowy. Analiza tego diagramu pozwala stwierdzić, że największego wpływu wtrąceń na odporność na pękanie kompozytu, przy porównywalnych rozmiarach ziaren osnowy, można spodziewać się w przypadku dużych wtrąceń. Małe wtrącenia, wielokrotnie mniejsze niż ziarna osnowy (≥ 3), nie powodują wzrostu K_{Ic} kompozytu w stosunku do jednofazowego tlenku cyrkonu. Korelacja liniowa dla zależności K_{Ic} od względnego rozmiaru wtrącenia istotna jest na poziomie prawdopodobieństwa 0,048, a niski współczynnik korelacji sugeruje istotny wpływ innych czynników. Jednym z nich jest wpływ mikrostruktury na mechanizm pękania.



Rys. 9. Mikrofotografie SEM biegu pęknięć poprzez: a) regularny ZrO_2, b) kompozyt G10, c) kompozyt A10

Fig. 9. SEM microphotographs of the crack propagation through: a) cubic zirconia, b) G10 composite, c) A10 composite

Ilość tlenku itru, wprowadzona do dwutlenku cyrkonu stanowiącego osnowę badanych kompozytów gwarantująca jego całkowitą stabilizację, powoduje brak przemian polimorficznych ZrO_2 w trakcie chłodzenia kompozytów od temperatury spiekania do pokojowej. Faza korundowa jest również stabilna termicznie. Należy więc przyjąć, że jedynymi naprężeniami pojawiającymi się w materiale podczas chłodzenia są resztkowe naprężenia cieplne wynikające z różnic we współczynnikach rozszerzalności cieplnej osnowy i wtrąceń. Co więcej, ze względu na izometryczny kształt ziaren tak osnowy, jak i wtrąceń, można założyć, że powstałe pola naprężeń są jednorodne. Ponieważ współczynnik rozszerzalności cieplnej α-Al_2O_3, równy około $9 \cdot 10^{-6}$ C^{-1}, jest mniejszy od współczynnika rozszerzalności cieplnej całkowicie stabilizowanego dwutlenku cyrkonu, $11 \cdot 10^{-6}$ C^{-1}, w osnowie wokół wtrącenia tlenku glinu powstaje podczas chłodzenia pole naprężeń rozciągających. Sytuacja taka jest niekorzystna z punktu widzenia odporności na kruche pękanie, gdyż naprężenia te sumują się z naprężeniami rozciągającymi związanymi z rozprzestrzeniającym się pęknięciem. W konsekwencji może to prowadzić do osłabienia materiału. Z drugiej strony, naprężenia ściskające we wtrąceniu utrudniają jego kruche pękanie w polu naprężeń rozciągających poprzedzających pęknięcie, a tym samym przechodzenie pęknięcia przez wtrącenie.

Przedstawiona analiza sugeruje, że naprężenia cieplne w kompozycie nie sprzyjają wzrostowi jego odporności na pękanie. Fakt zwiększania się odporności na kruche pękanie należy więc wiązać z mechanizmami uwzględniającymi rolę czynników mikrostrukturalnych. Pewnych sugestii dostarczają mikroskopowe obserwacje biegu pęknięcia pokazane na rysunku 9. Rysunek ten przedstawia mikrofotografie śladu pęknięć biegnących przez materiał osnowy regularnego ZrO_2 (rys. 9a), przez kompozyt G10 (rys. 9b) oraz kompozyt A10 (rys. 9c). Jak wskazuje mikrofotografia na rysunku 9a, w „czystej" osnowie pęknięcie biegnie zarówno po granicach międzyziarnowych, jak i na wskroś ziaren. Dostrzegalne są niewielkie odchylenia biegu pęknięcia spowodowane kształtem granic międzyziarnowych. Podobny przebieg pęknięcia zaobserwowano w materiale zawierającym drobne wtrącenia tlenku glinu (rys. 9b). Widoczny na mikrofotografii ślad pęknięcia omija ziarna ZrO_2 po granicach międzyfazowych. Jego niewielkie odchylenie, podobnie jak poprzednio, spowodowane było oddziaływaniem z granicami tak międzyziarnowymi, jak i międzyfazowymi.

Na rysunku 9c, przedstawiającym propagację pęknięcia poprzez mikrostrukturę kompozytu A10, widoczna jest sytuacja, gdy pęknięcie po dotarciu do dużego ziarna tlenku glinu (wskazanego strzałką) ulega wyraźnemu odchyleniu i dalej biegnie prawie prostopadle do pierwotnego kierunku ruchu wzdłuż granicy międzyfazowej. Ziarno tlenku glinu pęka dopiero wówczas, gdy jego wymiar w kierunku propagacji pęknięcia jest wyraźnie mniejszy od wymiaru ziarna w miejscu pierwszego zetknięcia się z pęknięciem. Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sytuacji rośnie ze wzrostem rozmiaru i udziału wtrąceń w kompozycie. Tłumaczy to większy przyrost K_{Ic} zaobserwowany w przypadku kompozytów serii A w porównaniu z kompozytami serii G zawierającymi wtrącenia o rozmiarach co najmniej dwukrotnie mniejszych.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedstawione wyniki wskazują, iż wprowadzenie do proszku dwutlenku cyrkonu cząstek tlenku glinu utrudnia jego zagęszczanie podczas spiekania tym mocniej, im mniejszy jest rozmiar tych cząstek i większy ich udział.

Utrudnia to z kolei uzyskanie kompozytów o zwiększonej twardości, chociaż dla tworzyw o gęstości > 97% jest paradoksalnie przyczyną wzrostu ich odporności na pękanie. Mikrostruktura kompozytów regularny ZrO_2-Al_2O_3, otrzymanych drogą fizycznego mieszania proszków, składa się z izometrycznych ziaren osnowy i wtrąceń. Te ostatnie przyjmują kształt zależny od wyjściowego rozmiaru cząstek Al_2O_3 przechodzący od kształtu kulistego dla wtrąceń małych (0,18 μm) do wielościanów dla dużych (0,35 μm). Udział wtrąceń tlenku glinu od 5 do 10% powoduje wzrost odporności na pękanie kompozytów w porównaniu z tworzywem regularnego ZrO_2 bez wtrąceń. Wyższe udziały wtrąceń nie prowadzą do dalszego wzrostu K_{Ic}. Wykazano, że mikrostruktura kompozytów ziarnistych złożonych z osnowy całkowicie stabilizowanego dwutlenku cyrkonu oraz z wtrąceń tlenku glinu istotnie oddziałuje na odporności na kruche pękanie tych tworzyw. Stwierdzono, iż zmniejszanie rozmiaru wtrąceń przy danym ich udziale znacznie poniżej rozmiaru ziaren osnowy (więcej niż 3-krotne) nie prowadzi do wzrostu odporności na pękanie.

Podziękowania

Przedstawiona praca została wykonana w trakcie realizacji grantu nr 7 T08D 014 11 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

[1] Minh B.Q., Ceramic Fuel Cells, J. Am. Ceram. Soc. 1993, 76, 563.

[2] Rajendran S., Drennan J., Badwal S.P.S., Effect of Alumina Additions on the Grain Boundary and Volume Resistivity of Tetragonal Zirconia Polycrystals, J. Mat. Sci. Lett. 1987, 6, 1431-1434.

[3] Guo X., Tang C-Q., Yuan R-Z., Grain Boundary Ionic Conduction in Zirconia-Based Solid Electrolyte with Alumina Addition, J. Europ. Ceram. Soc. 1995, 15, 25-32.

[4] Butler E.P., Drennan J., Microstructural Analysis of Sintered High-Conductivity Zirconia with Al_2O_3 Additions, J. Amer. Ceram. Soc. 1982, 65, 474-478.

[5] Mori M., Abe T., Itoh H., Yammamoto O., Takeda Y., Kawahara T., Cubic-Stabilized Zirconia and Alumina Composites as Electrolytes in Planar Type Solid Oxide Fuel Cell, Solid State Ionics 1994, 74, 157-164.

[6] Miyayama M., Yanagida H., Asada A., Effect of Al_2O_3 Addition on Resistivity and Microstructure of Yttria-Stabilized Zirconia, Am. Ceram. Soc. Bull. 1986, 64, 660-664.

[7] Choi S.R., Bansal N.P., Strength and Fracture Toughness of YSZ/Alumina Composites for Solid Oxide Fuell Cells, Ceram. Eng. & Sci. Proc. 2002, 23, 741-750.

[8] Bhargava P., Patterson B.R., Quantitative Characterization of Indentation Crack Path in a Cubic Zirconia-10 vol% Alumina Composite, J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 1863-67.

[9] Tsukuma K., Ueda K., Shimada M., Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al_2O_3 and Y_2O_3-Partially-Stabilized ZrO_2, J. Am. Ceram. Soc. 1985, 68, C4-C5.

[10] Fukuhara M., Properties of (Y)ZrO_2-Al_2O_3 and (Y)ZrO_2-Al_2O_3-(Ti or Si)C Composites, J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72, 236-242.

[11] Duran P., Navarro L.M., Recio P., Jurado J.R., Processing and Properties of Zirconia-Based/Al_2O_3 Nanoscale-Composites as Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1995, 32, 963-975.

[12] Pyda W., Haberko K., Bućko M., Hydrothermal Crystallization of Zirconia and Zirconia Solid Solutions, J. Am. Ceram. Soc. 1991, 74, 2622-2629.

[13] Niihara K., A Fracture Mechanics Analysis of Indentation Induced Palmqvist Crack in Ceramics, J. Mat. Sci. Lett. 1983, 2, 221.

[14] Kellett B.J., Lange F.F., Thermodynamics of Densification: Part I, Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Con- figurations, Pore Stability, and Shrinkage, J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72, 725-734.

[15] Lange F.F., Kellett B.J., Thermodynamics of Densification: Part II, Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification, J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72, 735-41.

Recenzent
Maria Trzaska