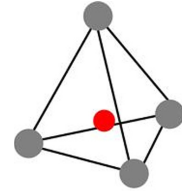


Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Ceramiki Specjalnej



Rozprawa doktorska

**Badania nad kompozytami ziarnistymi
dwutlenku cyrkonu z wtrąceniami TiB_2**

Norbert Moskała

Promotor:

dr hab. inż. Waldemar Pyda

Kraków, 2010.

Moim Bliskim

Szczególnie dziękuję, za wszelką pomoc w trakcie realizowania tej rozprawy, mojemu przyjacielowi i promotorowi dr. hab. inż. Waldemarowi Pydzie.

Słowa wdzięczności kieruję do Pana prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Haberki.

Bardzo dziękuję dr. hab. inż. Mirosławowi Bućko za nieocenioną pomoc w zakresie dyfraktometrii rentgenowskiej.

Wszystkim innym osobom, które w jakiś sposób przyczyniły się do powstania tej pracy, szczerze i gorąco dziękuję.

Spis treści

I. ANALIZA STANU WIEDZY	5
1. Wstęp	6
2. Dwutlenek cyrkonu – ZrO_2	10
2.1. Polimorfizm ZrO_2	10
2.2. Stabilizacja odmian wysokotemperaturowych ZrO_2 w temperaturze pokojowej	11
2.3. Tworzywa dwutlenku cyrkonu	14
3. Dwuborek tytanu – TiB_2	17
3.1. Diagram fazowy Ti-B	17
3.2. Struktura krystaliczna TiB_2	18
3.3. Wybrane właściwości monolitycznej ceramiki TiB_2	19
3.4. Metody wytwarzania proszków TiB_2	20
3.5. Wybrane zagadnienia konsolidacji proszków TiB_2	24
4. Kompozyty ziarniste w układzie ZrO_2 - TiB_2	28
4.1. Kompozyty z osnową TiB_2	28
4.2. Kompozyty z osnową ZrO_2	32
5. Tezy i cele naukowe	38
II. BADANIA WŁASNE	40
6. Preparatyka tworzyw Y- ZrO_2 - TiB_2 metodą <i>in situ</i>	41
6.1. Termodynamika tworzenia TiB_2	41
6.2. Charakterystyka substancji wyjściowych	44
6.2.1. Nanoproszki w układzie TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2	44
6.2.1.1. Otrzymywanie	44
6.2.1.2. Charakterystyka	47
6.2.2. Prekursory boru i węgla	51
6.3. Otrzymywanie proszków kompozytowych	55
6.4. Konsolidacja proszków kompozytowych i obróbka końcowa spieków	60
7. Techniki, procedury, oprzyrządowanie badawcze	62
7.1. Badania składu fazowego proszków i spieków	62
7.2. Badania wielkości krystalitów proszków kompozytowych	65
7.3. Analiza termiczna TG i DTA	65
7.4. Pomiary powierzchni właściwej proszków	66
7.5. Pomiary rozkładu wielkości cząstek proszków	67
7.6. Porozymetria rtęciowa	68
7.7. Mikroskopia elektronowa	69
7.8. Pomiary gęstości pozornej	70
7.9. Pomiary twardości i mikrotwardości	71
7.10. Pomiary odporności na kruche pękanie (K_{Ic})	72

7.11.	Pomiary odporności na ścieranie _____	74
7.12.	Pomiary wytrzymałości mechanicznej _____	75
8.	Materiały kompozytowe wytwarzane metodą <i>in situ</i> z mieszanin prekursorów o stałej zawartości TiO₂ _____	77
8.1.	Skład fazowy proszków kompozytowych _____	78
8.2.	Ocena stopnia przereagowania mieszanin prekursorów proszków kompozytowych _____	82
8.3.	Struktura wtrąceń nietlenkowych w proszkach kompozytowych _____	84
8.4.	Wielkość krystalitów TiB ₂ i TiC w proszkach kompozytowych _____	85
8.5.	Zachowanie się proszków kompozytowych w trakcie mielenia _____	87
8.6.	Właściwości surowych wyprasek proszków kompozytowych _____	89
8.7.	Skład fazowy spieków _____	92
8.8.	Mikrostruktura spieków _____	96
8.9.	Zagęszczenie spieków _____	101
8.10.	Wybrane właściwości mechaniczne spieków _____	104
8.11.	Podsumowanie i wnioski _____	108
9.	Kompozyty wytwarzane metodą <i>in situ</i> z mieszanin prekursorów o zmiennej zawartości TiO₂ _____	110
9.1.	Skład fazowy proszków kompozytowych _____	110
9.2.	Struktura i wielkość krystalitów TiB ₂ oraz faz cyrkonowych w proszkach kompozytowych _____	114
9.3.	Zachowanie się proszków kompozytowych w trakcie mielenia _____	116
9.4.	Właściwości surowych wyprasek proszków kompozytowych _____	118
9.5.	Skład fazowy spieków _____	120
9.6.	Mikrostruktura spieków _____	126
9.7.	Zagęszczenie spieków _____	131
9.8.	Właściwości mechaniczne spieków _____	133
10.	Badania aplikacyjne – zastosowanie kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂ jako materiału noży do obróbki skrawaniem stali i żeliwa _____	142
10.1.	Cel i przedmiot badań _____	142
10.2.	Warunki realizacji prób _____	143
10.2.1.	Informacje o charakterze metodyczno-ogólnym _____	144
10.2.2.	Warunki obróbki _____	144
10.3.	Wyniki prób trwałościowych _____	145
10.3.1.	Charakter zużycia ostrzy _____	146
10.3.2.	Porównanie średnich okresów trwałości przy toczeniu stali gatunku 45 _____	147
10.3.3.	Próby testowe wybranych gatunków ceramiki podczas toczenia żeliwa specjalnego _____	149
10.4.	Podsumowanie prób aplikacyjnych _____	151
11.	Podsumowanie i wnioski końcowe _____	152
	Bibliografia _____	154

I. ANALIZA STANU WIEDZY

1. Wstęp

Intensywne badania nad dwutlenkiem cyrkonu jako materiałem konstrukcyjnym zostały zapoczątkowane w połowie lat siedemdziesiątych dwudziestego wieku. Bodźcem tych studiów była publikacja Garviego i współpracowników w „Nature” [1]. W artykule pod tytułem „Ceramic steel?” autorzy pokazali, że właściwości mechaniczne regularnego ZrO_2 można znacznie podnieść przez wprowadzenie do niego wydzieleni metastabilnej, tetragonalnej fazy dwutlenku cyrkonu. Dalszy postęp wiedzy i technologii materiałów cyrkonowych doprowadził w latach późniejszych do wytworzenia nowej klasy ceramiki. Wytworzono materiały polikrystaliczne składające się wyłącznie z tetragonalnego dwutlenku cyrkonu, które charakteryzują się jedną z najwyższych wśród jednofazowych tworzyw ceramicznych odpornością na kruche pękanie jak również doskonałą wytrzymałością na zginanie. Znaczny wzrost tych właściwości związany jest z pozytywnymi skutkami przemiany odmiany tetragonalnej ZrO_2 w odmianę jednoskośną (t→j). Przejście to może być wywołane poprzez naprężenia rozciągające związane z zewnętrznym obciążeniem materiału. W tych warunkach część energii sprężystego odkształcenia materiału jest pochłaniana przez wspomnianą przemianę fazową, utrudniając propagację pęknięcia [2-4]. Jednocześnie w obszarze przemiany następuje wzrost naprężeń ściskających w związku z większą objętością właściwą odmiany jednoskośnej ZrO_2 w porównaniu do jego odmiany tetragonalnej. Powyższy mechanizm zwiększa tzw. efektywną energię pęknięcia γ_{ef} od której to zależy krytyczny współczynnik intensywności naprężeń, K_{Ic} (1). Wielkość ta, będąca miarą odporności tworzywa na kruche pękanie, opisuje minimalną gęstość energii w danym obszarze materiału, która jest wymagana do propagacji pęknięcia w sposób katastrofalny.

$$K_{Ic} = \sqrt{E \cdot \gamma_{ef}} \quad (1)$$

gdzie E – moduł Younga.

Opisane zjawiska odpowiedzialne są w głównej mierze również za pojawienie się w materiale wzrostu odporności na rozprzestrzenianie się pęknięcia w funkcji stosunku

długości pęknięcia do szerokości strefy przemiany $t \rightarrow j$, czyli tzw. zachowania według „krzywej R” [5].

Z punktu widzenia inżyniera zajmującego się materiałami konstrukcyjnymi istotnym ograniczeniem tworzyw bazujących na dwutlenku cyrkonu jest ich stosunkowo niska, jak na ceramikę, twardość i odporność na zużycie ściernie. Równocześnie znanych jest szereg materiałów ceramicznych o wysokiej twardości i odporności na ścieranie, ale o umiarkowanej odporności na pęknięcie. W tym świetle uzasadnione staje się dążenie do wytworzenia kompozytu, który łączyłby i potęgował korzystne cechy tych materiałów i ZrO_2 . Taka motywacja, w połączeniu z potrzebą wytworzenia materiału o korzystnych właściwościach cieplnych czy bardzo dobrych właściwościach mechanicznych w podwyższonych temperaturach, doprowadziła na przestrzeni ostatnich kilku dekad do powstania szerokiej grupy tworzyw wielofazowych składających się z tetragonalnego ZrO_2 oraz takich związków jak węgliki krzemu, wolframu, chromu, tytanu czy też tlenki chromu lub glinu lub azotek tytanu [6-20]. Przy czym tetragonalny dwutlenek cyrkonu pełnił funkcję osnowy, a fazy mniejszościowe występowały w postaci ziaren o zróżnicowanej morfologii – płytki, whiskersy, cząstki. Te same przesłanki leżą u podstaw poszukiwań nowych materiałów kompozytowych w układzie ZrO_2/TiB_2 [19-23]. Szczególna, jak się wydaje, atrakcyjność tego układu na tle wcześniej zaprezentowanych wynika z wyjątkowego zestawu właściwości TiB_2 . Dwuborek tytanu charakteryzuje się wysoką twardością i wysoką temperaturą topnienia (ponad $2800^\circ C$), a także dużym przewodnictwem cieplnym ($60 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ lub więcej) i niską gęstością ($4,52 g/cm^3$ w porównaniu do ok. $6,1 g/cm^3$ dla tetragonalnego ZrO_2). TiB_2 bierny chemicznie względem ZrO_2 , nawet w temperaturach tak wysokich jak $1500^\circ C$ [24], czego nie można powiedzieć choćby o SiC, a także WC. Charakteryzuje się też odpornością na działanie stopionych metali. Ograniczeniem TiB_2 jest jego umiarkowana odporność na kruche pęknięcie. Te fakty skłoniły autora do poświęcenia niniejszej pracy zagadnieniom otrzymywania i charakterystyki kompozytów ziarnistych ZrO_2/TiB_2 , które mogą znaleźć zastosowanie w aplikacjach konstrukcyjnych oraz jako materiał narzędziowy do obróbki metali. Nowością z w stosunku do prac [19-23] jest wykorzystanie do produkcji spieków cyrkoniowego proszku kompozytowego zawierającego cząstki TiB_2 otrzymane *in situ* na drodze karbotermicznej reduk-

cji tlenku boru, a także tlenku tytanu zawartego w roztworze stałym $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, w miejsce tradycyjnej metody wytwarzania proszku kompozytowego, jaką jest fizyczne mieszanie odpowiednich proszków składowych. Z punktu widzenia metodyki jest to rozwinięcie koncepcji syntezy drobnokrystalicznego TiC wykorzystywanej przez Pydę, Haberkę, Liu i innych [14-18] w technologii kompozytów częściowo stabilizowany $\text{ZrO}_2/\text{TiB}_2$.

Przesłanki skłaniające autora do podjęcia zaprezentowanej tematyki badań mają charakter naukowy, ekonomiczny, oraz są związane z ochroną zdrowia ludzkiego. Przesłanki naukowe tworzy sprawdzona możliwość syntezy *in situ* wtrąceń TiC [18], w proszkach dwutlenku cyrkonu stabilizowanych tlenkiem itru i domieszkowanych tlenkiem tytanu w wyniku wzmiankowanych wyżej reakcji karbotermicznej redukcji. Proces ten wykorzystuje skłonność do segregacji tytanu znajdującego się w roztworze stałym z dwutlenkiem cyrkonu w obszar granicy międzyziarnowej. W pracy wykorzystane będą nanometryczne proszki roztworu stałego $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, co ze względu na ich duże rozwinięcie powierzchni powinno zintensyfikować zjawisko segregacji, a co za tym idzie zwiększyć znacząco dostępność tytanu w procesie syntezy wtrąceń. Etap zarodkowania fazy TiB_2 w wyniku reakcji w fazie stałej w połączeniu z odpowiednim rozproszeniem tej fazy w „matrycy” ZrO_2 i odpowiednio dużą szybkością reakcji powinien umożliwić syntezę bardzo drobnych, wręcz nanometrycznych, ziaren dwuborku tytanu jednorodnie rozprowadzonych w osnowie ZrO_2 . Omijany jest w ten sposób problem niejednorodnej dystrybucji ultradrobnych, a więc łatwo aglomerujących cząstek proszku pojawiający się w tradycyjnej technice wytwarzania proszków kompozytowych metodą fizycznego mieszania. Istotną przesłanką skłaniającą do badań nad nanokompozytami stabilizowany $\text{ZrO}_2/\text{TiB}_2$ jest sprawdzenie ciągle niewyjaśnionej kwestii [25] w jakim zakresie koncepcja ceramicznych nanokompozytów reprezentuje nowe podejście do podwyższenia odporności na pękanie i wytrzymałości ceramiki. Innymi słowy, czy prowadzi ona do pojawienia się nowych mechanizmów poprawy właściwości użytkowych ceramiki.

Przesłanki ekonomiczne wiążą się z faktem, że synteza *in situ* nanometrycznych wtrąceń TiB_2 racjonalizuje problem wysokich kosztów. Nie wymaga ona stosowania drogich, submikro- lub nanoproszków TiB_2 . W syntezie *in situ* wykorzystuje się jedy-

nie względnie tanie i łatwo dostępne prekursory boru (np. kwas borowy H_3BO_3 lub bor amorficzny) i węgla (np. żywice organiczne). Stosunkowo łatwa i niekosztowna jest też metoda wytwarzania drobnokrystalicznych proszków ZrO_2 domieszkowanych tytanem – technika współstrącania jednorodnej mieszaniny uwodnionych tlenków i ich krystalizacja hydrotermalna.

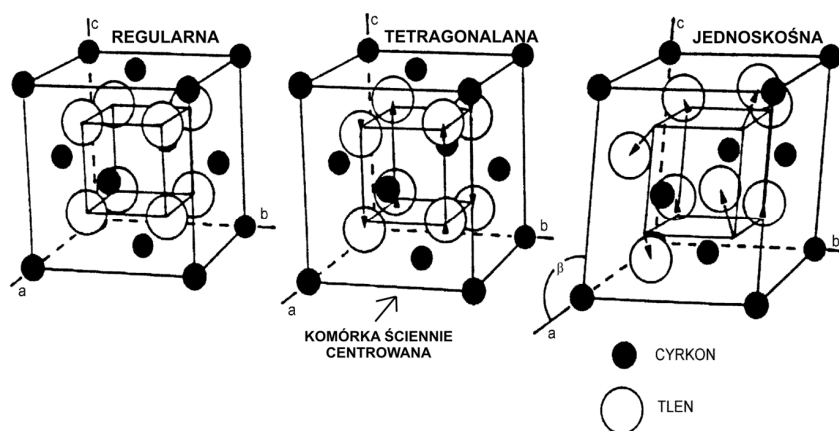
Ostatnia przesłanka związana jest z ochroną zdrowia człowieka. Istotą jej jest fakt, że proponowana metoda syntezy TiB_2 , chociaż ukierunkowana na uzyskanie proszków kompozytowych zawierających nanowtrącenia, nie wymaga bezpośredniego stykania się z tymi nanowtrąceniami. Są one uwięzione wewnątrz lub pomiędzy submikronowymi cząstkami roztworu stałego dwutlenku cyrkonu i w związku z tym nie stwarzają zagrożenia dla zdrowia osób stykających się z otrzymywaniem i przetwarzaniem proszków kompozytowych otrzymywanych metodą *in situ*.

2. Dwutlenek cyrkonu – ZrO₂

2.1. Polimorfizm ZrO₂

Dwutlenek cyrkonu występuje naturalnie w przyrodzie w formie minerału o nazwie baddeleit. W celach technicznych ZrO₂ pozyskuje się głównie z krzemianu cyrkonu (ZrSiO₄) poprzez przeprowadzenie go kolejno w chlorek, wodorotlenek lub siarczan cyrkonu i finalnie w dwutlenek cyrkonu.

Czysty dwutlenek cyrkonu pod ciśnieniem atmosferycznym występuje w formie kryształów o symetrii jednoskośnej w grupie przestrzennej P2₁/c, tetragonalnej (P4₂/nmc) oraz regularnej (Fm3m) [26]. W warunkach wysokiego ciśnienia, rzędu 4 GPa, możliwe jest krystalizowanie ZrO₂ o symetrii rombowej [27]. Podstawowe dane krystalograficzne czystego dwutlenku cyrkonu zawiera Tabela 2.1, natomiast Rys. 2.1 pokazuje kształt komórek elementarnych jego niskociśnieniowych odmian krystalicznych.

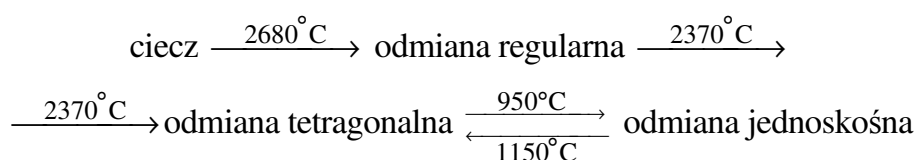


Rys. 2.1. Komórki elementarne niskociśnieniowych odmian polimorficznych dwutlenku cyrkonu [28].

Tabela 2.1. Parametry strukturalne oraz gęstość poszczególnych odmian polimorficznych czystego ZrO₂ występujących pod ciśnieniem atmosferycznym [29]. Dla fazy tetragonalnej podano parametry sieciowe komórki prymitywnej.

Odmiana	Gęstość [g/cm ³]	Parametry sieciowe [nm]			
		a	b	c	β
jednoskośna	5,68	0,5145	0,5208	0,5311	99,23 °
tetragonalna	6,10	0,364	—	0,527	—
regularna	6,20	0,5065	—	—	—

Jedynie odmiana jednoskośna jest stabilna termodynamicznie w temperaturze pokojowej, a cykl przejść fazowych dwutlenku cyrkonu pod ciśnieniem atmosferycznym można zilustrować następującym diagramem:



Przejście fazy tetragonalnej w jednoskośną (t→j) ma charakter przemiany martenzytycznej [30, 31] i charakteryzuje się bezdyfuzyjnością, atermicznością i występowaniem histerezy temperatury początku przemiany (patrz powyższy diagram). Różnica pomiędzy objętością właściwą fazy jednoskośnej i tetragonalnej wynosi ok. 4,5% [32]. Przy czym ta pierwsza jest fazą o większej objętości właściwej. Ze względu na wysoką temperaturę przemiany fazy regularnej w tetragonalną (r→t), stwarzającą trudności badawcze, nie ma jednoznacznych dowodów na temat charakteru tegoż przejścia fazowego.

2.2. Stabilizacja odmian wysokotemperaturowych ZrO₂ w temperaturze pokojowej

Znacznie większa objętość właściwa fazy jednoskośnej w porównaniu do objętości właściwej fazy tetragonalnej ZrO₂ wywołuje bardzo duże naprężenia rozciągające w materiale, w którym następuje masowe przejście fazowej t→j. Jeśli naprężenia te nie są w jakiś sposób zrównoważone, to powodują dekohezję materiału. Opisane zjawisko uniemożliwia w praktyce otrzymanie w temperaturze pokojowej litych materiałów czystego ZrO₂. Rozwiązaniem problemu jest obniżenie granicznych temperatur przejść fazowych ZrO₂. Stabilizacja w warunkach normalnych odmian wysokotemperaturowych ZrO₂ zależy od pewnej liczby czynników, które można ogólnie podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich obejmuje czynniki wiodące do postania wakancji w podsieci tlenowej ZrO₂ [33], a druga to wszelkiej natury ściskające naprężenia mechaniczne, mające szczególne znaczenie w przypadku stabilizacji jego odmiany tetrago-

nalnej. Na przykład w materiałach polikrystalicznych, naprężenia te pochodzą z oddziaływania ziaren otaczających dane ziarno, które bez nich uległoby w danych warunkach przemianie prowadzącej do zwiększenia jego objętości [34, 35].

Dodatkowe wakancje tlenowe w sieci krystalicznej ZrO_2 można wywołać poprzez wprowadzenie w pozycje węzłowe Zr^{4+} jonów metali o stopniu utlenienia mniejszym niż +4; wynika to bezpośrednio z zachowania warunku elektroobojętności układu. Podwyższenia stężenia wakancji tlenowych dokonuje się poprzez domieszkowanie ZrO_2 tlenkami: itru [36], wapnia [37, 38], magnezu [39], indu oraz skandu [40], hafnu, niobu i tantalu [41] oraz niektórych pierwiastków ziem rzadkich [42, 43]. Wymienione domieszki tlenkowe wprowadza się w ilości kilku lub maksymalnie kilkunastu procent molowych i potocznie nazywa się je stabilizatorami. Jako stabilizator stosuje się też CeO_2 [44-46]. Mechanizm stabilizacji wysokotemperaturowych odmian ZrO_2 przez dwutlenek ceru jest ciągle przedmiotem kontrowersji. Maschio i wsp. [45] wiążą go z redukcją jonu Ce^{4+} do Ce^{3+} w trakcie tworzenia roztworu stałego i tym samym z wytworzeniem wakancji tlenowych. Niedawne prace Mastelaro i wsp. [46], prowadzone na polikryształach $CeO-ZrO_2$ spiekanych w $1450^\circ C$ w powietrzu, przeczą jednak temu pogładowi.

Wakancje tlenowe w sieci krystalicznej ZrO_2 mogą być również indukowane przez podstawienie tlenu w jego pozycji węzłowej przez azot, który przyjmuje stopień utlenienia niższy niż -2 [47-49]. Autorzy pracy [47] stwierdzili wyraźną korelację pomiędzy zawartością azotu w układzie $3Y-ZrO_2$ (roztwór dwutlenku cyrkonu zawierający 3% molowych Y_2O_3), a stężeniem wakancji tlenowych w tym materiale. Stwierdzono również, że stosunek stałych sieciowych a/c tetragonalnej komórki elementarnej ZrO_2 zmierzał coraz bardziej do jedności wraz ze wzrostem ilości azotu w próbkach. Przy pewnym granicznym stężeniu azotu następowała całkowita stabilizacja fazy regularnej. Jednocześnie wykazano, iż faza tetragonalna jest w całości nieprzemienialna w jednoskośną – tzw. faza t' .

Jeszcze innym sposobem zwiększenia zdefektowania podsieci tlenowej ZrO_2 i tym samym stabilizacji wysokotemperaturowych odmian polimorficznych dwutlenku cyrkonu (w szczególności fazy regularnej) jest obróbka cieplna materiału w środowi-

sku o niskim ciśnieniu parcjalnym tlenu – próżnia [50, 51] czy atmosfera gazów obojętnych takich jak argon [52].

Mechanizm wakacyjnej stabilizacji wysokotemperaturowych odmian ZrO_2 w temperaturach pokojowych wydaje się być związany z polem naprężeń ściskających występujących w zdefektowanej sieci krystalicznej. Do wystąpienia efektu stabilizacji potrzebne jest pewne minimalne stężenie wakancji tlenowych w danym obszarze, np. w danym ziarnie polikryształu. Jak sugeruje Kontourous i inni [53] do stabilizacji fazy tetragonalnej potrzebne jest ok. 2% molowych wakancji, natomiast faza regularna wymaga minimum 8% molowych tychże defektów. Minima te wynikają z faktu, że dana wakancja oddziałuje „stabilizująco” na sieć tylko w pewnym obszarze. Cytowani autorzy postulują też istnienie pewnego maksimum stężenia wakancji tlenowych występujących w danej strukturze krystalicznej. Przekroczenie tego maksimum powoduje przejście fazowe, a w przypadku transformacji $t \rightarrow r$ zwiększenie się rozmiarów ziarna – układ niejako sam stabilizuje pewne stężenie defektów tlenowych, dzięki któremu dany typ sieci krystalicznej może być stabilny. Patrząc z drugiej strony, ciągły wzrost objętości ziarna przy stałej ilości wakancji tlenowych powoduje odpowiedni, ciągły spadek stężenia wakancji w tymże obszarze. Dzieje się tak aż do momentu przekroczenia wartości krytycznej odpowiedzialnej za stabilizację danej fazy, co prowadzi do odpowiedniej przemiany, $r \rightarrow t$ czy $t \rightarrow j$. Warto zaznaczyć, iż w dwutlenku cyrkonu nie zaobserwowano bezpośredniego przejścia typu $r \rightarrow j$.

W bardzo drobnokrystalicznych spiekach ZrO_2 może wystąpić stabilizacja fazy tetragonalnej, której mechanizm związany jest z samą wielkością ziaren tej fazy (ang. *grain size stabilization*). Wyobraźmy sobie bezporowaty spiek czystego dwutlenku cyrkonu o bardzo drobnokrystalicznej mikrostrukturze, złożony z krystalitów o wymiarach poniżej 30 nm. Jeśli energia powierzchniowa fazy tetragonalnej jest mniejsza niż fazy jednoskośnej [54, 55], to nadmiarowa energia dużej powierzchni granic międzyziarnowych jest również mniejsza dla takiego, drobnokrystalicznego tetragonalnego spieku niż dla analogicznego jednoskośnego. Zatem spiek ten będzie w temperaturze pokojowej całkowicie tetragonalny.

Jak wspomniano wyżej zewnętrzne naprężenia ściskające są również odpowiedzialne za stabilizację tetragonalnego ZrO_2 . Naprężenia te mogą być np. efektem ści-

skającego oddziaływania otoczenia złożonego z tetragonalnej odmiany ZrO_2 na zarodkującą homogenicznie fazę jednoskośną o większej od tego otoczenia objętości właściwej. Takie zarodkowanie może mieć miejsce w opisanym spieku. Bezwzględna wielkość tych naprężeń będzie wynikać z objętości przemieniającego się ziarna, które można traktować jak zarodek krystaliczny nowej fazy, w tym wypadku jednoskośnego ZrO_2 . Rozmiar tego zarodka, np. jego promień, jest więc jednocześnie maksymalną wielkością ziarna fazy tetragonalnej, które jest jeszcze stabilne. Jest to tzw. wielkość krytyczna r_c . Na podstawie teorii nukleacji można podać zależność pomiędzy r_c a energią potencjalną naprężeń występujących w sieci krystalicznej przemieniającego się ziarna, g_c . Jest to wzór wyprowadzony m.in. przez Pampucha i wsp. [56]:

$$r_c = 4\gamma K / (\Delta g_{ch} + g_c)^2 \quad (2.1)$$

gdzie ponadto: γ – energia powierzchniowa, K jest współczynnikiem danym równaniem:

$$K = [\pi(2-\nu)/2(1-\nu)]\mu e_{13}^{T^2} + [\pi/4(1-\nu)\mu e_{33}^{T^2} - \pi/32(1-\nu)]\mu[13(e_{11}^{T^2} + e_{22}^{T^2}) + \dots \\ \dots + 2(16\nu-1)e_{11}^T \cdot e_{22}^T - 8(1+2\nu)(e_{11}^T + e_{22}^T)e_{33}^T] \quad (2.2)$$

e_{ij}^T – odkształcenia, związane z przemianą fazową, wzdłuż osi prostopadłej do odpowiedniej płaszczyzny komórki krystalograficznej o symetrii tetragonalnej,

ν – liczba Poissona,

μ – moduł ścinania,

Δg_{ch} – chemiczna siła napędowa transformacji, związana z różnicą entalpii swobodnych faz.

2.3. Tworzywa dwutlenku cyrkonu

Wśród materiałów inżynierskich na bazie ZrO_2 można wydzielić, ze względu na ich skład fazowy i mikrostrukturę, dwie główne grupy tworzyw.

Pierwsza grupa to tzw. CSZ (ang. *Cubic Stabilized Zirconia*), czyli polikryształy dwutlenku cyrkonu o symetrii regularnej. Są to tworzywa jednofazowe. Ich mikrostruktura jest przeważnie grubokrystaliczna – średnia wielkość ziarna na poziomie 10 μm . Całkowita stabilizacja regularnej odmiany ZrO_2 w temperaturze pokojowej

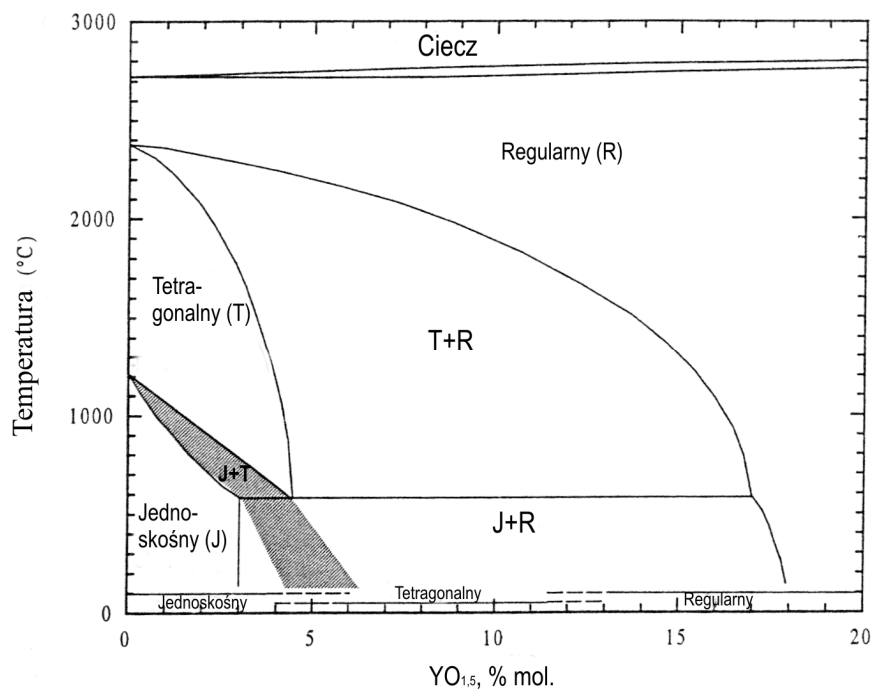
wymaga zastosowania stosunkowo dużych ilości dodatków stopowych – ponad 8% molowych Y_2O_3 czy ok. 15 % molowych CaO. Ze względu na duże przewodnictwo jonowe w podwyższonych temperaturach, 800-1000°C, materiały tego typu są typowane jako elektrolity stałe do zastosowań w ogniwach paliwowych [57]. Ponadto, ze względu na niski współczynnik przewodnictwa cieplnego i wysoką wartość współczynnika rozszerzalności liniowej, często warstwą ceramiki CSZ pokrywa się materiał metaliczny, np. stop niklu, chromu i molibdenu budujący odpowiedzialne części silników spalinowych w tym turbin gazowych, tworząc w ten sposób barierę termiczną chroniącą metal [58].

Drugą grupę stanowią tworzywa typu PSZ (ang. *Partially Stabilized Zirconia*), czyli częściowo stabilizowany ZrO_2 . Przymiotnik „częściowo stabilizowany” wiąże się ze składem fazowym tych tworzyw. Materiały PSZ mogą być dwufazowe i zawierać drobnokrystaliczne wtrącenia tetragonalnego ZrO_2 w osnowie o regularnej symetrii krystalograficznej, składającej się z ziaren o wielkości 50-100 μm . Mogą one być też jednofazowe, całkowicie tetragonalne – TZP (ang. *Tetragonal Zirconia Polycrystals*). W tym przypadku mikrostruktura jest bardzo drobnokrystaliczna, średnia wielkość ziaren wynosi maksymalnie kilka mikrometrów, a typowo pozostaje na poziomie nie większym niż jeden mikrometr. W technologii dwufazowych tworzyw PSZ stosuje się dwustopniową obróbkę cieplną. Pierwszy etap przebiega w temperaturze 1600-1900°C i ma na celu uformowanie gęstej osnowy o regularnej symetrii krystalograficznej. Drugi etap to wygrzewanie w temperaturze 1200-1500°C. Ma on na celu nukleację i kontrolowany wzrost ziaren tetragonalnego roztworu stałego ZrO_2 . Ilość stabilizatora jest tak dobierana, aby zapewnić jednofazowość materiału w temperaturze pierwszego etapu wypalania i dwufazowość w drugim okresie obróbki cieplnej i jednocześnie zoptymalizować zawartość fazy tetragonalnej zdolnej do przemiany $t \rightarrow j$. W układzie $YO_{1,5}-ZrO_2$ wynosić ona może np. 14% molowych, co odpowiada ~8% mol. Y_2O_3 (Rys. 2.2). Przy czym stężenie stabilizatora w dwufazowych PSZ jest zawsze mniejsze niż stężenie domieszki w tworzywach CSZ.

Tworzywa całkowicie tetragonalne (TZP) spieka się w jednofazowym polu istnienia odmiany tetragonalnej (Rys. 2.2). Z powyższego wprost wynika, że stężenie stabilizatora w tych materiałach jest na poziomie kilku % molowych. Dla tworzywa TZP

stabilizowanego CaO (Ca-TZP) jest ono równe około 2-5% molowych, a w przypadku komercyjnego tworzywa TZP stabilizowanego Y_2O_3 (Y-TZP) wynosi 3% molowych.

Tworzywa PSZ charakteryzują się bardzo dobrymi, a w przypadku TZP, doskonałymi wręcz właściwościami mechanicznymi biorąc pod uwagę kombinację odporności na pękanie i wytrzymałości na zginanie. Jest to typowa ceramika konstrukcyjną do zastosowań w niskich temperaturach, niewiele przekraczających temperaturę pokojową. Właściwości te wynikają z umacniającego działania przemiany $t \rightarrow j$ pochłaniającej część energii biegnącego przez materiał pęknięcia. Ze względu na duży rozmiar ziaren osnowy regularnej wytrzymałość na zginanie dwufazowych tworzyw PSZ jest, w temperaturach pokojowych, nie większa niż 620-900 MPa [60]. Natomiast, w tworzywach TZP, połączenie ich immanentnej cechy, czyli drobno-kryształowości i faktu, że nawet 100% ziaren może bezpośrednio uczestniczyć w przemianie $t \rightarrow j$ pozwala uzyskać materiał o wytrzymałości na zginanie przekraczającej 1 GPa [60-61] – Y-TZP, oraz o ekstremalnych jak na ceramikę wartościach K_{Ic} , dochodzących do $20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, Ce,Y-TZP [62]. Niedostatkim ceramiki TZP jest relatywnie niska twardość – ok. 12 GPa. Cecha ta limituje aplikacje w elementach maszyn narażonych na tarcie.

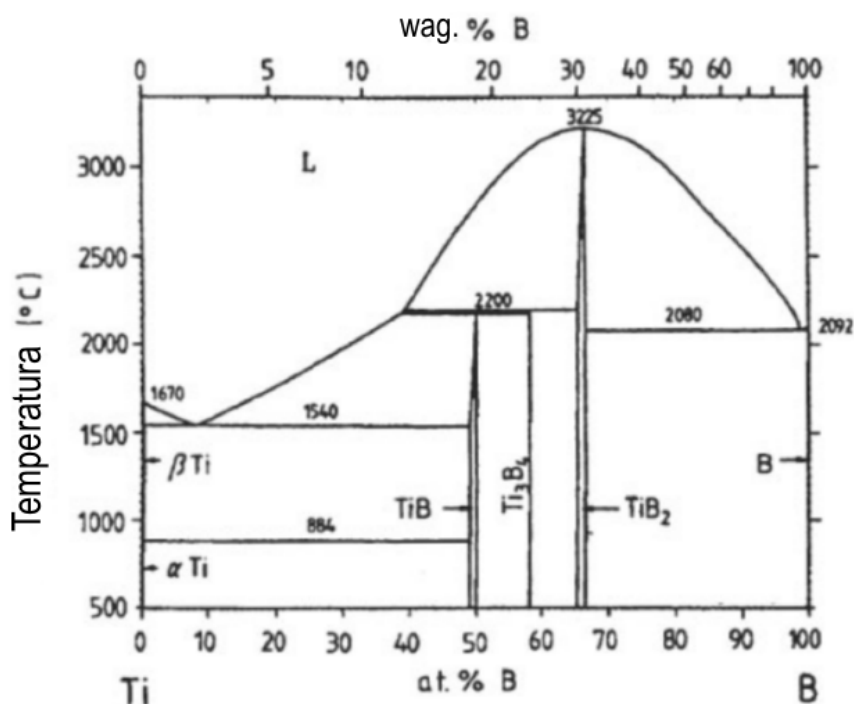


Rys. 2.2. Równowaga fazowa w układzie $YO_{1,5}-ZrO_2$ pod ciśnieniem atmosferycznym [59]. Dolna część diagramu to pola faz metastabilnych, pojawiających się w trakcie szybkiego chłodzenia.

3. Dwuborek tytanu – TiB_2

3.1. Diagram fazowy Ti-B

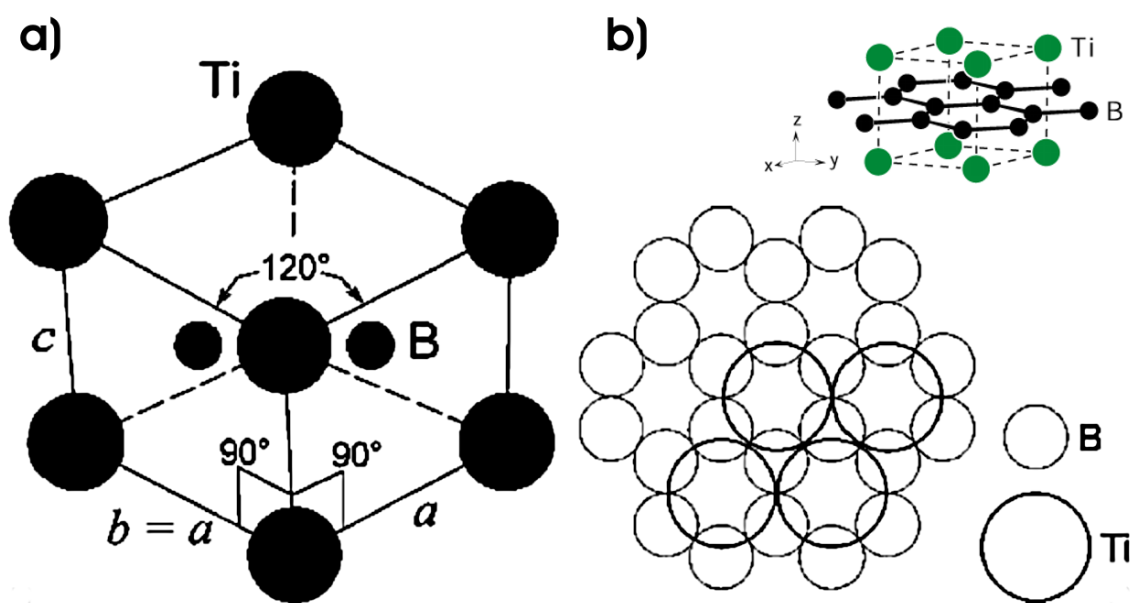
Zgodnie z diagramem fazowym [63] przedstawionym na Rys. 3.1, w układzie podwójnym Ti-B występują trzy krystaliczne fazy borkowe. Są to: rombowy TiB , rombowy Ti_3B_4 oraz heksagonalny TiB_2 . Spośród wymienionych trzech faz dwuborek tytanu jest najbardziej stabilnym związkiem chemicznym [64]. Borki TiB i Ti_3B_4 ulegają przemianom perytektycznym, odpowiednio w 2180°C i 2200°C , natomiast TiB_2 topi się kongruentnie w 3225°C . Fazom TiB i TiB_2 odpowiadają bardzo wąskie pola składu chemicznego. Faza Ti_3B_4 ma natomiast ściśle określoną stechiometrię. Dwuborek tytanu występuje w polu odpowiadającym zawartości 28,5 – 30 % wagowych boru.



Rys. 3.1. Diagram fazowy układu podwójnego Ti-B [63].

3.2. Struktura krystaliczna TiB_2

Dwuborek tytanu krystalizuje w układzie heksagonalnym o strukturze typu boru glinu (AlB_2) [65]. Krystalograficzna komórka elementarna TiB_2 należy do grupy symetrii $P6/mmm$ (Rys. 3.2a); parametry sieciowe w temperaturze 20°C wynoszą: $a = b = 0,3029 \text{ nm}$, $c = 0,3229 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [66]. Atomy tytanu zajmują węzły sieciowe $(0,0,0)$, natomiast atomy boru węzły $(1/3, 2/3, 1/2)$ i $(2/3, 1/3, 1/2)$. Tego typu układ atomów tworzy tzw. strukturę najgęstszego upakowania heksagonalnego (HCP – *Hexagonal Close-packed Structure*), którą można również schematycznie przedstawić w formie warstw atomów ABABAB, przy czym warstwy A odpowiadają atomom Ti, a B atomom boru ułożonym międzywęzłowo pomiędzy warstwami A (Rys. 3.2b). Zgodnie ze źródłowymi opracowaniami Castaing’a, Samsonova i wsp. [69-71], a także nowszymi danymi podawanymi przez Lie i wsp. [72], pomiędzy atomami boru i tytanu występują głównie wiązania o naturze kowalencyjnej.



Rys. 3.2. a) Komórka elementarna TiB_2 ; b) heksagonalny układ atomów boru i leżących nad nimi atomów tytanu w odległości wynoszącej 0,5 długości osi „c” prostopadłej do płaszczyzny rysunku, [67, 68].

3.3. Wybrane właściwości monolitycznej ceramiki TiB₂

TiB₂ jest materiałem ceramicznym o wielu korzystnych cechach fizykochemicznych i mechanicznych, wynikających bezpośrednio z jego struktury krystalicznej i natury wiązań chemicznych. Jako najważniejsze pozytywne cechy dwuborku tytanu wskazywane są: wysoka twardość wynosząca w temperaturze pokojowej 25-35 GPa [66-67, 73-74], wysoka odporność na zużycie ściernie [66, 74], wysoka temperatura topnienia 2980-3225°C [63, 66, 75], wysokie przewodnictwo cieplne wynoszące ponad 60 W·m⁻¹·K⁻¹ [66, 76], wysokie przewodnictwo elektryczne – opór właściwy w zakresie 10–30·10⁻⁸ Ω·m [66, 76], wysoka stabilność chemiczna [66] i termiczna [77], odporność na korozję aż do 1400°C [73], dobra odporność na pełzanie [66]. Bengisu podaje, że odporność TiB₂ na zginanie w teście trójpunktowym wynosi 700-1000 MPa [78]. Dwuborek tytanu jest również bardzo sztywnym materiałem, jego współczynnik sprężystości wzdłużnej (moduł Younga) wynosi od 480 GPa, według Silvy i wsp. [79], do 560 GPa, podawanych przez Riedla [76].

Porównanie najważniejszych właściwości fizycznych oraz mechanicznych TiB₂ i wybranych materiałów ceramiki inżynierskiej, podane za Riedlem [76] w Tabeli 3.1, pozwala stwierdzić, że monolityczny TiB₂ jest w większości lepszy pod kątem twardości, przewodnictwa cieplnego i elektrycznego a także odporności na pękanie. Na przykład w odniesieniu do twardości, TiB₂ (~35 GPa) jest twardszy niż TiC (~32 GPa), WC (~24 GPa) i Si₃N₄ (~25 GPa), nie mówiąc już o Al₂O₃ (~21 GPa) czy MoSi₂ (~13 GPa) jednak gorszy pod tym względem niż B₄C (~47 GPa).

Mimo opisanych wyżej istotnych zalet dwuborku tytanu, jego praktyczne wykorzystanie jako ceramiki konstrukcyjnej i nie tylko, jest ograniczone ze względu na trudności w otrzymaniu gęstych, monolitycznych spieków. Trudności te wiążą się przede wszystkim z niską dyfuzyjnością Ti i B w strukturze TiB₂, wynikającą z dużej energii kowalencyjnych wiązań, a także z wysokiej temperatury topnienia [66, 80-81]. Zagadnienia związane ze spiekaniem proszków TiB₂ zostaną szerzej opisane w rozdziale poświęconym konsolidacji ceramiki TiB₂. Dość dużym ograniczeniem stosowalności monolitycznej ceramiki z dwuborku tytanu może być też jego umiarkowana odporność na pękanie, bardzo rzadko przekraczająca 5 MPa·m^{-1/2}.

Tabela 3.1. Właściwości fizyczne i mechaniczne ceramiki TiB_2 [76]. Skróty: Heks., Romb., Reg. i Tetr. oznaczają kolejno strukturę: heksagonalną, romboedryczną, regularną i tetragonalną.

Właściwość	TiB_2	ZrB_2	B_4C	SiC	WC	TiC	Si_3N_4	Al_2O_3	$MoSi_2$
Struktura krystaliczna	Heks.	Heks.	Romb.	Heks.	Heks.	Reg.	Heks.	Heks.	Tetr.
Temperatura topnienia, °C	3225	3000	2450	2200	2600	3067	1900	2043	2050
Gęstość fizyczna, $g\cdot cm^{-3}$	4,52	6,1	2,52	3,2	15,7	4,93	3,44	3,99	6,3
Współczynnik rozszerzalności cieplnej α , $10^{-6}\cdot K^{-1}$	$\alpha_a=6,6$ $\alpha_c=8,6$	6,83	4,5	5,68	5,2-7,3	7,42	2,4	8,0	8,4
Przew. cieplna, $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	60-120	23,03	27,63	15-155	29-121	17-32	20-24	30,1	50-221
Rezystywność, $10^{-6}\ \Omega\cdot cm$	10-30	9,2	10^6	$>10^5$	17	52	10^{18}	10^{20}	21
Odporność na pęknięcie, K_{Ic} , $MPa\cdot m^{-1/2}$	5-7	-	3-3,5	2,5-6	-	4	4-6	2,5-5	2-2,5
Moduł Younga, GPa	560	350	450	480	720	400	210	400	384
Twardość, GPa	25-35	22-26	37-47	20-35	20-24	24-32	14-25	18-21	13
Wytrzymałość na zginanie, MPa	700-1000	-	300	300-800	480-830	240-270	1000-1200	323	-
Odporność na utlenianie, °C	1100	1100	1100	1400	800	1200	1200	>1700	1700

3.4. Metody wytwarzania proszków TiB_2

Proszki dwuborku tytanu mogą być wytwarzane za pomocą szeregu technik, które ogólnie można podzielić na metody syntezy w fazie stałej, gazowej, mokre metody chemiczne, metody mechano-chemiczne i reakcje solwotermalne.

Do technik syntezy w fazie stałej należą: synteza TiB_2 z pierwiastków lub reakcje pomiędzy borem a tlenkami lub wodorkami tytanu w temperaturze powyżej $1000^\circ C$, karbotermiczna redukcja TiO_2 i B_2O_3 , redukcja halogenków boru wodorem w obecności metalicznego tytanu lub jego halogenków [66]. Źródło ciepła potrzebne do

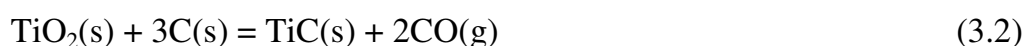
podtrzymywania reakcji może być zewnętrzne lub wewnętrzne, w procesie SHS (ang. *Self-propagating High Temperature Synthesis* [80-82]).

Proces borotermicznej redukcji, będący przykładem zastosowania technik reakcji w fazie stałej, można opisać następującą sumaryczną reakcją chemiczną:

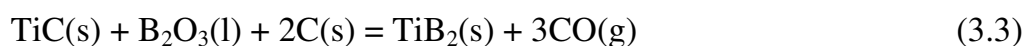


Murthy i Biswas [83-84] wykorzystując reakcję (3.1) otrzymali proszek TiB_2 o wielkości ziaren D_{50} równej 1,1 μm . Według Basu [66], typowa zawartość zanieczyszczeń tlenem i węglem wynosi w tym przypadku odpowiednio: 0,5 i 0,6% wagowych; a metoda nadaje się do zastosowań tak laboratoryjnych, jak i przemysłowych.

Innym przykładem syntezy w fazie stałej, wykorzystanej w procesie produkcji tym razem ultra drobnokrystalicznego lub nawet nanometrycznego proszku TiB_2 , jest wykorzystanie karbotermicznej redukcji B_2O_3 i TiO_2 . Praca Kima i Kanga [85] dowodzi, że proces taki jest dwuetapowy. W pierwszej kolejności tworzy się TiC według reakcji:



Następnym etapem procesu biegnącego, jak podają Kim i Kang, w atmosferze argonu przy temperaturze 1500°C jest reakcja TiC ze stopionym B_2O_3 , według następującego równania:



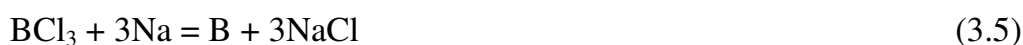
Po zastosowaniu 12 godzinnego mielenia produktu syntezy w młynie planetarnym autorzy otrzymali proszek TiB_2 o średniej wielkości ziaren wynoszącej 80 nm.

Prace Khanry'ego i wsp. [80, 86] wskazują, że submikronowy proszek TiB_2 może być wytworzony metodą SHS, w reakcji TiO_2 , B_2O_3 i Mg. Autorzy donoszą, że wielkość ziaren dwuborku tytanu może być kontrolowana poprzez zmienną zawartość substancji pełniącej funkcję rozcieńczalnika mieszaniny reakcyjnej, w tym przypadku NaCl. Wykazano, że wraz ze wzrostem zawartości NaCl następuje zmniejszanie się średniej wielkości ziaren do 26 nm przy 20% wag. zawartości NaCl.

W 1995 roku Bates i wsp. [87] wytworzyli nanoproszek TiB_2 (5-100 nm) wykorzystując metodę chemii mokrej, opartą na reakcji NaBH_4 z TiCl_4 i następującym po niej wygrzewaniem w 900-1000°C bezpostaciowego prekursora TiB_2 , będącego kompleksem $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3(\text{rozpuszczalnik})_n$. Analogiczna metoda została też wcześniej, w roku

1993, użyta przez Axelbauma i wsp. [88]. Agresywne i toksyczne substancje chemiczne, w rodzaju $TiCl_4$, skłaniają ku konstatacji, że mimo zachęcających rezultatów jeśli chodzi o granulację proszku, opisane metody są trudne do zastosowania na skalę większą niż laboratoryjna. Pod uwagę należy też brać cenę reagentów, którą w tym przypadku nie jest niska. Ponadto w tak otrzymanym proszku mogą znajdować się zanieczyszczenia $TiBO_3$, co potwierdza Axelbaum [88].

Axelbaum i wsp. [88-90] rozwinęli też płomieniową metodę otrzymywania w fazie gazowej nanometrycznego TiB_2 o niskiej aglomeryzacji i małej zawartości tlenu, poprzez bezpośrednią redukcji par $TiCl_4$ i BCl_3 parami sodu. Jako nośnik reagentów użyto argon. Przemiany chemiczne zachodzące w trakcie syntezy można opisać następującymi równaniami chemicznymi:



Ciepło wydzielone w trakcie biegu powyższych procesów chemicznych pozwalają na samoistne wytworzenie się płomienia i podtrzymywanie reakcji. Chlorek sodu jest usuwany z układu poprzez przemywanie produktu reakcji wodą lub poprzez poddanie go prażeniu (ok. $1000^\circ C$). Ten ostatni etap gra też rolę w krystalizacji bezpostaciowego produktu spalania. Główną wadą tej metody jest trudność w precyzyjnym kontrolowaniu stechiometrycznego dawkowania reagentów (fluktuacje przepływu par, ciśnienia, itp.), i wynikająca z tego obecność zanieczyszczeń Ti i TiB w finalnym proszku. Nie należy też zapominać o tym, że w metodzie wykorzystuje się agresywne chemicznie lub mogące wywołać pożar substancje – metaliczny Na i jego pary, $TiCl_4$, BCl_3 , co na pewno nie wpływa korzystnie na ekonomiczność metody.

Carlsson i wsp. [91] donoszą o możliwości uzyskania whiskersów TiB_2 o średnicach $0,5-2 \mu m$ i długości $10-50 \mu m$ za pomocą bardzo oryginalnego procesu łączącego cechy syntezy karbotermicznej z krystalizacją ze stopu i fazy gazowej, a także reakcją w fazie stałej. Autorzy nazywają go procesem „hodowania” whiskersów metodą karbotermicznego *VLS* (ang. *Vapor – Liquid – Solid*, para – ciecz – ciało stałe).

Mieszaninę TiO_2 , B_2O_3 , NaCl, C i Ni poddano wygrzewaniu ($1100-1800^\circ C$) w argonie. W wyniku skomplikowanych przemian chemicznych powstają w warunkach

ogrzewania lotne związki Ti, B i Ni (TiCl_3 , BOCl_2 , NiCl_2), które reagując z węglem dają stop Ni-Ti-B, z którego następnie w wyniku przesylenia wydziela się TiB_2 w formie stałej. Stop niklowy tworzący się na czubku krystalizującego whiskersa odpowiedzialny jest za transport tytanu i boru do powierzchni jego wzrostu. Autorzy zaznaczają, że oprócz TiB_2 może powstawać TiC , jeśli nie kontroluje się w należyty sposób przebiegu wyżej opisanego procesu. Stwierdzenie to wydaje się być zgodne z danymi Kima i Kanga na temat dwuetapowości karbotermicznej redukcji TiO_2 i B_2O_3 .

Inną, potencjalną drogą produkcji proszku TiB_2 o submikronowych ziarnach jest synteza mechano-chemiczna, polegająca na wykorzystaniu bardzo intensywnego mielenia pierwiastkowych prekursorów, dokonującego się w różnego typu młynach. Jak donoszą Hwang i Lee [92], wykorzystując wysokoenergetyczny młyn planetarny i stalowe mielniki, można tą metodą uzyskać po ponad 200 godzinach mielenia submikronowy TiB_2 o niskiej amorfizacji, ze względu na bardzo ujemne ciepło tworzenia TiB_2 i co za tym idzie samoogrzewanie się układu ułatwiające krystalizację.

Redukcja TiO_2 i B_2O_3 metalicznym magnezem jest w stanie również zachodzić w trakcie intensywnego mielenia. Welham podaje, że tym sposobem możliwe jest uzyskanie cząstek TiB_2 mniejszych niż 500 nm [93].

Niedogodnością syntezy mechano-chemicznej jest długi czas potrzebny do zadowalającego przereagowania układu (~setki godzin), konieczność usuwania ewentualnych zanieczyszczeń – materiały młyna i/lub mielników, bądź MgO powstającego jako uboczny produkt procesu magnezo-redukcyjnego. Nieco optymizmu, co do skrócenia czasu procesu nawet do 10 minut [94] wnosi zastosowanie wyładowań łukowych w trakcie intensywnego mielenia reagentów.

Przykładem wykorzystania metody solwotermalnej w produkcji nanometrycznego TiB_2 są prace Gu i wsp. [95], którzy użyli reakcji metalicznego sodu ze sproszkowanym amorficznym borem i TiCl_4 prowadzonej w benzenie w temperaturze 400°C :



Autorzy donoszą, że bardzo reaktywny Ti *in statu nascendi*, powstający w tych warunkach przez redukcję TiCl_4 metalicznym sodem, sprzyja tworzeniu nanokrystalicznego TiB_2 . Szybkość powyższej reakcji i wielkość ziaren jej produktu była kontrolo-

wana poprzez stężenie reagentów w medium reakcyjnym. W innej pracy, Chen i wsp. [96] wykorzystali do produkcji 10-20 nm cząstek TiB_2 skupionych w aglomeratach o submikronowym rozmiarze odmianę techniki solwotermalnej, polegającą na reakcji $TiCl_4$ z $NaBH_4$, biegnącej przez 12 godzin w autoklawie ogrzanej do 500-700°C.

3.5. Wybrane zagadnienia konsolidacji proszków TiB_2

Jak podaje Basu i wsp. [66], aby uruchomić stosunkowo wydajną dyfuzję po granicach ziaren i przede wszystkim przez ich objętość, należy stosować, w przypadku komercyjnie dostępnych proszków czystego TiB_2 o uziarnieniu $\geq 4 \mu m$, temperatury spiekania rzędu 1800-2300°C. Subramanian [81] zauważa, że w tak wysokich temperaturach następuje niekorzystne z punktu widzenia eliminacji porów zjawisko nieciągłego rozrostu ziaren, za co odpowiedzialna jest według Baika i Bechera [97] cienka warstwa tlenków (TiO_2 i B_2O_3) obecna na powierzchni ziaren TiB_2 . Zwiększa ona bowiem szybkość dyfuzji po granicach ziaren. Autorzy sugerują, że aby zahamować nieciągły rozrost ziaren całkowita zawartość tlenu w proszku TiB_2 nie powinna przekraczać 0,5 % wagowych.

Wg Ferbera i wsp. [98] w materiałach o anizotropowym współczynniku rozszerzalności cieplnej, takich jak TiB_2 (Tabela 3.10), często pojawiają się wewnętrzne naprężenia cieplne w trakcie chłodzenia z temperatury spiekania. Jak podaje Basu i wsp. [66], naprężenia te prowadzą do powstania na granicy ziaren mikrospekkań, jeśli średnia wielkość ziaren dwuborku tytanu wynosi ponad 15 μm .

Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje należy stwierdzić, że dobór właściwej techniki spiekania jednofazowego proszku TiB_2 ma kolosalny wpływ na końcowe zagęszczenie wyrobu i jego finalne właściwości mechaniczne. Kluczową sprawą w przypadku TiB_2 jest niedopuszczenie do nieciągłego i nadmiernego rozrostu ziaren.

Praktycznie niemożliwe jest uzyskanie większych gęstości względnych niż 93% w przypadku swobodnego spiekania proszku TiB_2 , mimo tak wysokich temperatur procesu jak 2150°C i wprowadzenia 10% obj. ZrO_2 , jako substancji ułatwiającej spiekanie [99]. Zastosowanie prasowania na gorąco (ang. *Hot Pressing*, w skrócie *HP*) pozwala na uzyskanie znacznego zagęszczenia spieku w stosunkowo niskiej

temperaturze, co wpływa korzystnie na mikrostrukturę materiału – nie dochodzi do znacznego rozrostu ziaren, a przede wszystkim unika się ich nieciągłego rozrostu. Według Wanga i wsp. [100], dzięki uruchomieniu procesów płynięcia plastycznego i pełzania, w warunkach prasowania na gorąco udaje się uzyskać >98% gęstości teoretycznej TiB_2 w temperaturze 1800°C przy czasie spiekania ok. 50 minut, a ~97% zagęszczenie próbki są w stanie osiągnąć już w temperaturze 1700°C. Ograniczenie temperatury i czasu konsolidacji pozwala utrzymać średnią wielkość izometrycznych ziaren na poziomie 5,3-10,5 μm [100], czyli znacznie poniżej granicznych 15 μm , przy których może dochodzić w monolitycznym TiB_2 do rozwoju mikropeknięć (o czym wspomniano wcześniej). Izostatyczne prasowanie na gorąco (ang. *Hot Isostatic Pressing*, w skrócie *HIP*) daje możliwość zagęszczenia TiB_2 do więcej niż 95% gęstości teoretycznej już w temperach 1500-1600°C i otrzymania monolitycznej ceramiki o twardości ~26 GPa i wytrzymałości mechanicznej, mierzonej w próbie trójpunktowego zginania, wynoszącej 450 MPa [100-102]. Ekstremalne skrócenie czasu spiekania, a tym samym zminimalizowanie możliwości wystąpienia nadmiernego i nieciągłego rozrostu ziaren, można uzyskać stosując spiekanie wysokociśnieniowe. Bhaumik i wsp. [103] donoszą, że stosując temperaturę 1977°C i ciśnienie 3 GPa działające wspólnie tylko przez 5 minut, można dogęścić czysty TiB_2 do ok. 95%, przy zachowaniu średniej wielkości izometrycznych ziaren na poziomie 1,4 μm . Tak otrzymany materiał ma zadowalającą twardość, wynoszącą ok. 19 GPa. Duże nadzieje, w opisywanym kontekście, wiąże się z techniką SPS (ang. *Spark Plasma Sintering*), będącą połączeniem prasowania na gorąco ze spiekaniem wspomaganym wyładowaniami łukowymi generowanymi przez impulsowe pole elektryczne o dużym natężeniu. Technika ta daje możliwość jednorodnego ogrzewania próbki w całej objętości do wysokich temperatur z bardzo dużymi szybkościami (do 600°C/min), co korzystnie wpływa na minimalizację czasu dojścia do temperatury maksymalnej. Jednocześnie jest to technika ciśnieniowa, co pozwala zmniejszyć też czas wytrzymania w tejże temperaturze. Jednorodne ogrzewanie objętości próbki minimalizuje niekorzystne zjawiska różnicowego skurczu próbki.

Zastosowanie wysokociśnieniowego spiekania reakcyjnego proszków Ti oraz B w procesie HPCS (ang. *High Pressure Self-combustion Synthesis*) trwającym 5 minut

przy temperaturze 1977-2477°C pozwoliło uzyskać próbki o gęstościach względnych 98,7-99,2%, twardości 24,2-24,6 GPa i K_{Ic} w zakresie 3,9-4,5 MPa·m^{1/2} [103].

Obniżenie temperatury spiekania można też osiągnąć poprzez zwiększenie aktywności proszku do konsolidacji, co w praktyce oznacza zwiększenie rozwinięcia powierzchni ziaren – zmniejszenie ich średniej wielkości. Jednakże spiekanie takich proszków zawsze niesie ze sobą ryzyko znacznego, niekontrolowanego rozrostu ziaren wyprzedzającego znacznie moment zadowalającej eliminacji porowatości [104].

Dążenie do obniżenia temperatur konsolidacji proszków TiB₂ wywołuje także poszukiwanie różnych dodatków ułatwiających spiekanie.

Wprowadzenie 1-8% wagowych Ni, Fe, Cr [98, 105-108] pozwala uzyskać ~98-99% gęstości teoretycznej przy zastosowaniu spiekania swobodnego w 1800-1900°C lub prasowania na gorąco w 1425-1550°C. Przy małej ilości metalu (1-2% wag.) można zachować bardzo wysoką twardość materiału (23-31 GPa), przy umiarkowanej odporności na pękanie (K_{Ic} w zakresie 4-6 MPa·m^{1/2}) i wytrzymałości na zginanie ~500-700 MPa. Duża ilość prekursora fazy ciekłej w materiale zawierającym ok. 29% wag. stopu Fe-Ni-TiAl₃ powoduje wyraźny wzrost K_{Ic} do 9,2 MPa·m^{1/2} kosztem obniżenia twardości do 17,8 GPa [109].

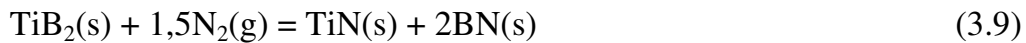
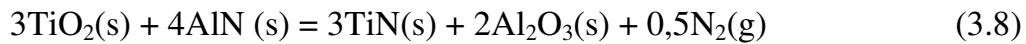
Z fenomenologicznego punktu widzenia, metal jest prekursorem fazy ciekłej pojawiającej się w trakcie spiekania, która ułatwia transport masy w trakcie tegoż procesu i tym samym polepsza zagęszczenie. Jednocześnie obecność cieczy promuje nieciągły rozrost ziaren. Mimo korzystnego wpływu na spiekalność TiB₂, niskotopliwe dodatki metaliczne bardzo niekorzystnie wpływają na wysokotemperaturowe właściwości mechaniczne ceramiki dwuborku tytanu.

Dodatki niemetaliczne, takie jak SiC, ZrO₂, MoSi₂, wprowadzane w ilości od pojedynczych procentów wagowych do 10-20%, mogą ułatwiać zagęszczanie TiB₂ stając się prekursorami wysokotopliwej fazy ciekłej. Na przykład TiSi₂ o temperaturze topnienia ≈ 1460°C pojawia się w ceramice TiB₂ prasowanej na gorąco w 1700°C z dodatkiem MoSi₂, na skutek reakcji TiB₂, MoSi₂ i resztkowego tlenu [83-84].

Torizuka i wsp. [110-111] zaobserwowali obecność amorficznego SiO₂ na granicach ziaren ceramiki TiB₂ spiekanej z dodatkiem SiC. Dowody na obecność, ciekłego w warunkach spiekania, SiO₂ podają też Park i wsp. [112]. Autorzy ci stwierdzili

znaczący, korzystny wpływ 2,5% dodatku Si_3N_4 (będącego prekursorem SiO_2) na zagęszczenie TiB_2 prasowanego na gorąco w temperaturze 1500-1600°C.

Eliminacja warstwy TiO_2 obecnej na ziarnach TiB_2 przez małe dodatki ($\leq 5\%$ wag.) AlN jest podawana przez Li i wsp. [113] jako główna przyczyna korzystnego wpływu tego dodatku na spiekalność TiB_2 . Jak wspomniano wyżej, TiO_2 może utrudniać zagęszczanie TiB_2 [97], zatem wyeliminowanie go ze spiekającego się układu, wg reakcji:



ma korzystnie wpływać na gęstość i właściwości mechaniczne finalnego materiału.

4. Kompozyty ziarniste w układzie ZrO_2 - TiB_2

4.1. Kompozyty z osnową TiB_2

Wprowadzenie czystego bądź domieszkowanego itrem dwutlenku cyrkonu do osnowy TiB_2 ma dwojakie uzasadnienie. Po pierwsze czysty dwutlenek cyrkonu może, być potencjalnym aktywatorem spiekania TiB_2 , co sugeruje praca Tellego i wsp. [99]. Po drugie, można oczekiwać polepszenia odporności na pękanie TiB_2 i wytrzymałości mechanicznej [24, 99, 114].

Telle i wsp. przebadali wpływ 10-35% obj. dodatku niestabilizowanego dwutlenku cyrkonu na zachowanie się TiB_2 w trakcie spiekania. Proszek kompozytowy TiB_2/ZrO_2 przygotowano przez fizyczne zmieszanie w młynie typu „attritor” komercyjnych proszków TiB_2 i ZrO_2 o powierzchniach właściwych BET wynoszących 0,4 m^2/g dla proszku TiB_2 i 3,61 m^2/g dla proszku ZrO_2 . Mielenie przeprowadzono w izopropanolu przez 30-120 min. Użyto mielników 3Y-TZP o średnicy 3-5 mm. Stwierdzony dość znaczny domiał materiału mielników został uwzględniony w finalnym składzie ilościowym proszku kompozytowego. W trakcie badań dylatometrycznych, prowadzonych w trakcie spiekania swobodnego w argonie z szybkością wzrostu temperatury 50 °C/min, stwierdzono, że początek skurczu przypada na zakres temperatur 1200-1300°C bez względu na zawartość ZrO_2 . Temperatura maksymalnej szybkości zagęszczania malała od ok. 1900 do 1700°C wraz ze wzrostem zawartości ZrO_2 z 10 do 35 % obj. Po izotermicznym wygrzaniu w temperaturze 2150°C, trwającym 1 godzinne, spieki osiągnęły zagęszczenia wynoszące 93-98 % gęstości teoretyczne, tym większe im więcej zawierały ZrO_2 . W trakcie jednoosiowego prasowania na gorąco (1700°C, 24 MPa, 1 godzina) tych samych proszków kompozytowych stwierdzono obniżenie początku skurczu próbek do 1100°C i brak zależności gęstości względnej spieku od zawartości w nim ZrO_2 . Wszystkie próbki osiągnęły zagęszczenie w granicach 98% wartości teoretycznej. Mikrostruktura odpowiednich materiałów spiekanych swobodnie i prasowanych jednoosiowo na gorąco była podobna. W obu przypadkach stwierdzono poprawę jednorodności rozkładu wtrąceń wraz z wydłużeniem czasu

ujednorodniania mieszanin proszkowych i zmniejszenie średniej wielkości ziaren osnowy i wtrąceń.

Z użyciem metod TEM/STEM i dyfrakcji promieniowania X stwierdzono w próbkach obecność roztworów stałych $(\text{Ti,Zr})\text{B}_2$ i $(\text{Zr,Ti})\text{O}_2$ i warstw $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$ w obszarze granicy faz TiB_2 i ZrO_2 . Obserwacje te są wspólne dla próbek spiekanych swobodnie, jak i prasowanych jednoosiowo na gorąco. Jako mechanizm tworzenia się roztworów stałych Telle i wsp. proponują wzajemną dyfuzję atomów tytanu i cyrkonu. Według nich zjawiska te są odpowiedzialne za wzrost zawartości TiO_2 w obszarach przypowierzchniowych ziaren ZrO_2 , nawet do 16% molowych i pełną stabilizację fazy tetragonalnej w tych obszarach [115]. Hipoteza ta jest jednak sprzeczna z badaniami Sarbu i wsp. [116], przeprowadzonymi na spiekach ZrO_2 - TiB_2 (70/30% obj.) konsolidowanymi w próżni metodą HP ($p = 28 \text{ MPa}$) w 1450°C przez 1 godzinę. Sarbu i wsp., na podstawie badań TEM i EELS¹ nie stwierdzili, bowiem obecności tytanu i boru w ziarnach ZrO_2 . Autorzy ci potwierdzili jednak możliwość rozkładu TiB_2 przez dyfuzję boru do fazy międzyziarnowej i wytworzenie się ziaren niestechiometrycznego TiB_{2-x} z wtrąceniami krystalicznej fazy bogatej w tytan.

Oprócz wymienionych wyżej procesów, badania Tellego i wsp. [99] sugerują dalszą niestabilność chemiczną TiB_2 względem ZrO_2 powyżej 2100°C , wiodącą do wydzielania się tlenków TiO_2 i B_2O_3 i boranów tytanu, jako niskotemperaturowych pozostałości tego procesu. Bardzo lotny w wysokich temperaturach B_2O_3 prowadzi, według tych autorów, do formowania się w tych warunkach dużych porów, powodujących wręcz zwiększanie się objętości próbki w trakcie spiekania – pęcznienie.

Znaczna odporność na pękanie kompozytu $\text{TiB}_2 - 25\% \text{ obj. ZrO}_2$ otrzymanego przez Tellego [99], wynosząca $9,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ nie wynikała w tym przypadku z umacniającego działania przemienianej fazy tetragonalnej ZrO_2 – ilość t- ZrO_2 malała bowiem wraz ze wzrostem udziału ZrO_2 w kompozycie, kosztem wzrostu ilości jednoskośnej odmiany ZrO_2 , a pozostała t- ZrO_2 mogła być w dużym stopniu nieprzemienialna, bo zawierała znacząco ilość działającego stabilizującego TiO_2 . Tak znaczna poprawa K_{Ic} kompozytu $\text{TiB}_2/25\%\text{ZrO}_2$ wynikała z niedopasowania liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej obu składników ($\text{ZrO}_2 - \alpha \approx 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\text{TiB}_2 - \alpha$ śred-

¹ EELS – ang. *Electron Energy Loss Spectroscopy*, Spektroskopia strat energii elektronów.

nio $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), generujących przy chłodzeniu rozciągające naprężenia cieplne w ZrO_2 . Naprężenia te oprócz wspomaganie przejścia fazowego $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow j\text{-ZrO}_2$, mogły powodować powstawanie mikropęknięć rozpraszających energię sprężystą w materiale, a także ekranować ziarno TiB_2 od wnikania w nie propagującego pęknięcia. Są to ogólnie uznane mechanizmy wzrostu odporności materiału na pęknięcie.

Podobna motywacja, dotycząca poprawy spiekalności i właściwości mechanicznych TiB_2 przez dodatek niestabilizowanego, jednoskośnego ZrO_2 , towarzyszyła Watanabe i Shoubu [114]. W swojej pracy autorzy ci wytworzyli metodą jednoosiowego prasowania na gorąco szereg kompozytów $\text{TiB}_2\text{-ZrO}_2$ zawierających 10-100% wag. ZrO_2 . Spiekanie prowadzono w grafitowej formie w temperaturach 1800-2000°C pod ciśnieniem 20 MPa przez 0,5 godziny. Grafitowa forma była umieszczona w próżniowej komorze pieca oporowego. Proszki kompozytowe wytworzono metodą mieszania fizycznego. Użyto proszek TiB_2 o średniej wielkości cząstek 2,2 μm i czystości 99,2% oraz proszek niedomieszkowanego, jednoskośnego ZrO_2 o średniej wielkości ziarna 0,5 μm i czystości 99,7%. Stwierdzono bliską zerowej porowatość dla próbek zawierających 20-40% wag. ZrO_2 . Twardość Vickersa tych materiałów wynosiła ~17,5-20 GPa i rosła wraz z zawartością TiB_2 . Najwyższą odpornością na pęknięcie charakteryzował się materiał zawierający 40% wag. ZrO_2 , którego K_{Ic} wynosiło 8,4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Najwyższa wytrzymałość mechaniczna, mierzona w teście trójpunktowego zginania, odpowiadała kompozytowi zawierającemu 30% wag. ZrO_2 spiekanej w temperaturze 1900°C. Jej wartość wynosiła 800 MPa. Zawartość tetragonalnej fazy ZrO_2 zmieniła się w tym kompozycie wraz z rosnącą temperaturą spiekania, od 0 do ponad 40% wag. w sumie faz $t\text{-ZrO}_2$ i $j\text{-ZrO}_2$. Autorzy pracy [114] nie podają jednak jasnej hipotezy częściowej stabilizacji ZrO_2 . Wydaje się, że odtleniająca atmosfera spiekania może w tym przypadku decydować o dużym, postępującym z temperaturą, odtlenieniu ZrO_2 i wystąpieniu opisanego w rozdziale 2 mechanizmu wakacyjnej stabilizacji wyżej symetrycznych odmian polimorficznych dwutlenku cyrkonu.

Muraoka i wsp. [24], zainspirowani korzystnym wpływem tetragonalnego ZrO_2 na właściwości materiału $\text{TiB}_2\text{-ZrO}_2$ opisanymi przez Watanabe i Shoubu [114], przebadali właściwości mechaniczne kompozytów $\text{TiB}_2 - \text{ZrO}_2$ stabilizowany 2% mol. Y_2O_3 . Proszki konsolidowane były metodą izostatycznego prasowania na gorąco w

argonie. Temperatura spiekania wynosiła 1500°C, a ciśnienie prasowania 196 MPa. Czas wytrzymania w temperaturze maksymalnej wynosił 2 godziny. Proszki kompozytowe wytworzono metodą mieszania, połączonego z rozdrabnianiem w młynie kulowym na mokro, w etanolu, trwającym 20 godzin. Wykorzystano młyniki z dwutlenku cyrkonu. Wsadem były komercyjne proszki, nanometryczny proszek roztworu stałego 2% mol. Y_2O_3 w ZrO_2 (2Y-ZrO₂) o średniej wielkości ziarna 23 nm, oraz proszek TiB₂ o średniej wielkości ziaren 1,75 μm. Udział proszku cyrkonowego w mieszaninie wynosił 0-50% mol.

Murouka i wsp. stwierdzili, że zagęszczenie kompozytu zmienia się niemonotonicznie w funkcji zawartości 2Y-ZrO₂ w kompozycie. Najwyższa gęstość względną, wynosząca 98,6% została zmierzona dla kompozytu zawierającego 20% mol. 2Y-ZrO₂. Podobną zależność stwierdzono w przypadku odporności na pękanie i wytrzymałości na zginanie. Najlepszymi właściwościami mechanicznymi charakteryzowały się materiały zawierające 20-30 % mol. 2Y-ZrO₂. Kompozyt zawierający 20% mol. 2Y-ZrO₂ wykazał maksymalną wytrzymałość na zginanie, 910 MPa, natomiast materiał 30% mol. 2Y-ZrO₂ charakteryzował się maksymalną wartością K_{Ic} , wynoszącą 11,2 MPa·m^{1/2}. Czysty TiB₂ miał odporność na pękanie i wytrzymałość na zginanie wynoszącą odpowiednio 3,7 MPa·m^{1/2} i 645 MPa. Zawartość jednoskośnego ZrO₂ w fazie tlenkowej gwałtownie rosła wraz z udziałem 2Y-ZrO₂ w kompozycie w zakresie 10-30 % molowych. W zakresie 30-50% molowych 2Y-ZrO₂ w kompozycie, ułamek zawartości j-ZrO₂ w fazie tlenkowej ustabilizował się na poziomie 90%. Jako, że najlepsza odporność na pękanie wystąpiła dla próbki zawierającej aż 90% j-ZrO₂ w fazie tlenkowej, autorzy nie wiążą efektu umocnienia kompozytu z wpływem przemiany t-ZrO₂→j-ZrO₂. Efekt ten przypisują natomiast, podobnie jak Telle i wsp. [99], mikropekaniu. Na podstawie analizy mikrostruktury kompozytów o najlepszych właściwościach mechanicznych nie stwierdzono rozrostu ziaren TiB₂ – ich średnia wielkość była szacowana na 1,75 μm. Stwierdzono jednak wzrost wielkości ziaren ZrO₂ wraz ze wzrostem jego zawartości w kompozycie. Wzrost ten manifestował się wystąpieniem średniej wielkości ziaren fazy cyrkonowej w zakresie od ~0,7 do ~ 1,3 μm, w porównaniu do 23 nm w wyjściowym proszku.

4.2. Kompozyty z osnową ZrO₂

Jak podają Vleugels, Basu i Van der Biest [19, 20, 22] główną motywacją wytwarzania kompozytów o osnowie tetragonalnego dwutlenku cyrkonu stabilizowanego Y₂O₃ (Y-TZP) z wtrąceniami TiB₂ jest podniesienie umiarkowanej twardości ZrO₂ i wytworzenie w ten sposób materiału odznaczającego się wysoką odpornością na pęknięcie i wytrzymałością mechaniczną typową dla Y-TZP oraz maksymalnie dobrą twardością.

W pracach [19-20] Vleugels i wsp. badali kompozyty Y-TZP/TiB₂ wytwarzane metodą jednoosiowego prasowania na gorąco pod ciśnieniem 28 MPa w temperaturach 1450, 1600 i 1700°C przez 1 godzinę. Wykorzystano piec z atmosferą próżni, przy czym całkowite ciśnienie panujące w piecu wynosiło ok. 0,1 Pa. Proszki kompozytowe wytworzono metodą fizycznego mieszania w wielokierunkowym mieszalniku typu Turbula na mokro w n-propanolu. Czas ujednorodniania wynosił 2-24 godziny. Mieszanina proszkowa została sporządzona z komercyjnych proszków: ZrO₂ zawierającego 2,8% mol. Y₂O₃, w formie warstwy na ziarnach ZrO₂ (YZ5N TioCeram lub Tioxide Specialites Ltd., UK) oraz TiB₂ o średniej wielkości ziarna 1,5-2,0 μm i powierzchni właściwej 0,5-1,5 m²/g (typ E firmy Starck, Niemcy). Zawartość TiB₂ w spiekach wynosiła 0-50% obj.

Cytowani powyżej autorzy stwierdzili, że niezależnie od temperatury konsolidacji kompozytów ich osnowa składała się głównie z tetragonalnej odmiany polimorficznej roztworu stałego Y₂O₃-ZrO₂. Oprócz Y-TZP stwierdzono jednak w osnowie niewielkie ilości fazy jednoskośnej i regularnej ZrO₂. Zdolność osnowy Y-TZP do przemiany t-ZrO₂→j-ZrO₂ wywołanej zewnętrznym bodźcem mechanicznym, czyli tzw. przemienialność fazy tetragonalnej spadała jednak wraz ze wzrostem temperatury spiekania, co manifestowało się spadkiem K_{Ic} w funkcji tej zmiennej. Autorzy tłumaczą ten fakt pojawieniem się TiO₂ (0,5-0,8% mol.), którego udział rośnie z temperaturą i jego wpływem na stabilizowanie t-ZrO₂. Obecność TiO₂ spowodowana może być niestabilnością chemiczną TiB₂ w kontakcie z ZrO₂ w wysokiej temperaturze. Vleugels i wsp.[20] podają jednak, że i tak TiB₂ jest 3-4 razy stabilniejszy chemicznie względem ZrO₂ niż TiN, TiC czy TiC_{0,5}N_{0,5}. Jedno-

częściej stwierdzono, że w 1450°C można otrzymać bardzo dobrze dogęszczone materiały. Mikrostruktura tworzywa ZrO₂-TiB₂ (70/30% obj.) nie wykazała, bowiem istnienia znaczącej porowatości, a twardość Vickersa słabo rosła wraz z temperaturą spiekania ($H_{V10kG} \approx 1350-1400$ GPa). Tak więc z danych podawanych przez Vleguelsa i wsp. [19-20] można wnioskować, że dla opisanych proszków kompozytowych optymalna temperatura spiekania metodą *HP* wynosiła 1450°C. Wpływ zawartości TiB₂ na właściwości kompozytów otrzymanych w temperaturze 1450°C jest ewidentny. Po pierwsze obserwowano praktycznie liniowo rosnącą zależność pomiędzy udziałem objętościowym TiB₂ a twardością Vickersa [19-20] i modułem Younga [10], co sugeruje spełnienie w tym przypadku prostego prawa mieszanin. Dla kompozytu zawierającego 50% obj. TiB₂ H_{V10kG} wynosiła 1400 GPa [20]. Po drugie, stwierdzono, że maksimum przemienialności t-ZrO₂ w osnowie kompozytów odpowiada udziałowi 20% obj. TiB₂. Maksimum odporności materiału na kruche pękanie bardzo dobrze korelowało z przemienialnością fazy tetragonalnej w osnowie kompozytu. Według pracy [20] właśnie dla tej zawartości TiB₂ K_{Ic} było największe (~ 11 MPa·m^{1/2}), podczas gdy we wcześniejszej pracy Vleugels i wsp. [19] zmierzili maksimum K_{Ic} (~ 10 MPa·m^{1/2}) w przypadku kompozytu zawierającego 10% obj. TiB₂. Autorzy prac [19-20] nie są pewni, w jaki sposób 10-20 % obj. TiB₂ zwiększa przemienialność Y-TZP. Zauważają jednak, że rozciągające naprężenia cieplne I rodzaju mogące kumulować się w osnowie cyrkoniowej w trakcie chłodzenia spieku, mogą promować przejście fazowe t-ZrO₂→j-ZrO₂, co może wpływać na ilość przemienianej fazy tetragonalnej. Jako główne mechanizmy odpowiedzialne za znaczną odporność na pękanie podano: umacnianie transformacyjne i odchylenie biegu pęknięcia przez ziarna TiB₂ [117]. Drugi mechanizm kompensuje spadek udziału pierwszego w ogólnym wzroście odporności na kruche pękanie w zakresie wysokich zawartości TiB₂ w kompozycie ($K_{Ic} \approx 9$ MPa·m^{1/2} dla Y-TZP/TiB₂ 50/50% obj.).

Wytrzymałość na 3-punktowe zginanie słabo zależała od zawartości TiB₂. Wynosiła ona dla całej grupy materiałów spiekanych w temperaturze 1450°C około 950±100 MPa [19-20]. Najwyższe średnie wartości zmierzono dla kompozytu zawierającego 20% obj. ZrO₂.

Średnia wielkość ziaren TiB_2 , zarejestrowana z użycie trybu BSE^2 SEM, leżała w zakresie mikrometrów ze znaczną ilością ziaren o wielkościach $\geq 10 \mu\text{m}$. Wskazuje to na wzrost wielkości ziaren dwuborku tytanu w porównaniu do ziaren wyjściowego proszku TiB_2 (1,5-2,0 μm).

Ze względu na oczywistą zależność odporności na kruche pękanie kompozytu ZrO-TiB_2 od przemienialności fazy tetragonalnej ZrO_2 Basu i wsp. [21-22] zbadali wpływ sumarycznego stężenia tlenku stabilizującego (Y_2O_3) w osnowie cyrkonowej kompozytów na właściwości mechaniczne, w szczególności K_{Ic} materiału $\text{Y-ZrO}_2/\text{TiB}_2$ (70/30 % obj.). Materiał ten przygotowano przez prasowanie jednoosiowe na gorąco w temperaturze 1450°C przez 1 godzinę w próżni. Ciśnienie prasowania wynosiło 28 MPa. Proszki kompozytowe wykonano przez mieszanie mechaniczne w analogiczny sposób jak w pracach [19-20]. Zawartość Y_2O_3 w proszku ZrO_2 regulowano w zakresie 2-3% mol. poprzez zmieszanie odpowiednich ilości komercyjnych proszków ZrO_2 firmy Tosoh. Pierwszy proszek był to roztwór stały 3% molowych Y_2O_3 w ZrO_2 (typ TZ-3Y), a drugi to proszek czystego, niedomieszkowanego ZrO_2 o oznaczeniu producenta TZ-0. Suma zanieczyszczeń (SiO_2 i Al_2O_3) w powyższych proszkach nie przekraczała 0,05% wag. TiB_2 był wprowadzany do układu w formie mikrometrycznego proszku firmy Starck o uziarnieniu 1,5-2 μm [21]. W pracy [22] wytworzono ponadto kompozyt z użyciem proszku TiB_2 o średniej wielkości ziaren mniejszej niż 0,9 μm (typ „F” firmy Starck, Niemcy). Czystość proszków TiB_2 wynosiła ok. 97%; głównymi zanieczyszczeniami były: tlen, węgiel, azot i żelazo. Jako próbki porównawcze posłużyły spieki Y-TZP, zawierające 2-3% molowych Y_2O_3 . Procedura konsolidacji była identyczna z zastosowaną dla kompozytów.

Mikrostruktura spieków składała się z submikronowych ziaren cyrkonowych i mikrometrycznych ziaren TiB_2 ($\geq 2-5 \mu\text{m}$). Bardziej drobnokrystaliczne wtrącenia stwierdzono w przypadku kompozytów wykorzystujących TiB_2 serii „F” ($< 0,9 \mu\text{m}$). Tak w pracy [21], jak i [22] nie stwierdzono ewidentnego wpływu TiB_2 na hamowanie rozrostu ziaren osnowy tlenkowej. Zagęszczenie materiałów niekompozytowych wynosiło blisko 100% (6,05-6,08 g/cm^3), natomiast w przypadku materiałów kompozy-

² BSE – ang. Back Scattered Electrons – elektrony wstecznie rozproszone.

towych wahało się w granicach 95-97% wartości teoretycznej, Najwyższe zagęszczenia uzyskano dla kompozytów zawierających ZrO_2 2,5% molowych Y_2O_3 w osnowie.

Analiza dyfraktogramów rentgenowskich wykazała, że osnowa tlenkowa kompozytów jest w pełni tetragonalna w przypadku kompozytów o osnowie 2,5-3% mol. Y_2O_3 - ZrO_2 . Materiał zawierający najmniej stabilizatora wykazał ok. 67% zawartość fazy jednoskośnej ZrO_2 w osnowie kompozytu. Czyste spieki Y- ZrO_2 były w 100% tetragonalne jeśli chodzi o próbki zawierające 2,5-3% mol. Y_2O_3 . Natomiast materiał 2% mol. Y_2O_3 - ZrO_2 zawierał tylko 2,7% wag. fazy jednoskośnej [22]. Obserwacje te Basu i wsp. jednoznacznie łączą z pozytywnym wpływem TiB_2 na przemienialność fazy t- ZrO_2 . W warunkach pęknięcia, najwyższą przemienialność t- ZrO_2 stwierdzono w kompozycie o osnowie 2,5% mol. Y_2O_3 - ZrO_2 [21-22]. Wartość K_{Ic} tego kompozytu wynosiła 9,7-10,6 $MPa \cdot m^{1/2}$. Większe wartości zmierzono dla kompozytu o bardziej grubokrystalicznych wtrąceniach TiB_2 , powstałego z proszku TiB_2 1-2 μm . Przemienialność t- ZrO_2 w czystej ceramice tlenkowej malała gwałtownie wraz ze zwiększaniem się udziału stabilizatora. Warto zaznaczyć, że wartość K_{Ic} ceramiki 3Y-TZP wynosiła tylko 2,5 $MPa \cdot m^{1/2}$. Tak niska wartość może być w dużej mierze związana z bardzo odtleniającą atmosferą spiekania i jej wpływem na całkowitą niestechiometrię w sieci tlenowej dwutlenku cyrkonu (opisany w rozdziale 1 mechanizm wakacyjnej stabilizacji wyżej symetrycznych odmian polimorficznych ZrO_2).

Twardość kompozytów była dość umiarkowana ($HV_{10KG} \approx 10-13$ GPa). Większe wartości zmierzono dla materiałów 2,5-3% mol. Y_2O_3 . W artykule [22] zarejestrowano korzystny wpływ drobnokrystalicznego TiB_2 ($< 0,9 \mu m$) na twardość kompozytów.

Wytrzymałość na 3-punktowe zginanie kompozytów i czystych tlenków była zbliżona. W obu przypadkach mierzono wartości na poziomie 1000-1280 MPa [22]. Wyjątek stanowi kompozyt 2Y-TZP/ TiB_2 , powstały w oparciu o gruboziarnisty TiB_2 (1,5-2,0 μm), którego wytrzymałość mechaniczna wynosiła nieco ponad 700 MPa. Nie określono też wytrzymałości kompozytów o osnowie 3Y-TZP. Generalnie wytrzymałość kompozytu była mniejsza w porównaniu do materiału tlenkowego o tej samej zawartości Y_2O_3 .

W podsumowaniu danych przedstawionych przez Basu i wsp. w pracach [21-22] należy podkreślić, że mechanizm umacniania transformacyjnego jest głównym mechanizmem poprawy odporności na pękanie występującym w opisanej grupie materiałów. Znaczący jest tu wpływ ilości tlenku stabilizującego (Y_2O_3) w osnowie ZrO_2 kompozytów na przemienialność $t-ZrO_2$ i K_{Ic} tworzywa. Optymalna ilość stabilizatora w osnowie tlenkowej wynosi, według cytowanych autorów, 2,5% molowego. Zbyt mała ilość stabilizatora (2% molowych) powoduje dużą tendencję do samoistnego przejścia $t-ZrO_2 \rightarrow j-ZrO_2$ i pojawienie się w materiałach kompozytowych dużych ilości $j-ZrO_2$ i mikrospękań, co znacznie obniża jego właściwości mechaniczne. Obok roli przyczynku transformacyjnego w całkowitej odporności na pękanie, odnotowano pewien udział mechanizmu odchylenia biegu pęknięcia przez wtrącenia TiB_2 , a w przypadku kompozytu na osnowie 2Y-TZP duży udział mechanizmu związanego z mikropeknięciami.

W kontekście przemienialności $t-ZrO_2$ występującego w osnowie kompozytów, zarejestrowano korzystny wpływ 30% obj. wtrąceń TiB_2 . Wtrącenia TiB_2 powodują bowiem pojawienie się, w trakcie chłodzenia materiału, rozciągających naprężeń cieplnych w osnowie tlenkowej (różnice współczynników rozszerzalności liniowej, α , TiB_2 i ZrO_2 , a także anizotropia współczynnika rozszerzalności w przypadku TiB_2). Mechanizm ten działa tym mocniej im bardziej gruboziarniste są wtrącenia TiB_2 .

Obecność wtrąceń zmniejsza jednak zagęszczenie i wytrzymałość mechaniczną kompozytów.

Ważnym spostrzeżeniem wynikającym z pracy [22] jest to, że większe rozdrobienie wtrąceń, wpływa nie tylko na bardziej jednorodne ich rozmieszczenie w osnowie, ale mierzalnie powiększa twardość Vickersa kompozytów.

Materiał 2Y-TZP bez wtrąceń, prasowany na gorąco w próżni, wykazał się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, porównywalnymi do najlepszego kompozytu. Wadą czystego 2Y-TZP jest jednak jego umiarkowana twardość Vickersa wynosząca w tym przypadku 11,9-12,9 GPa [21-22].

Jak wynika z danych doświadczalnych przedstawionych również przez Basu i wsp. w pracy [23] jednorodność rozprowadzenia Y_2O_3 w ziarnach wyjściowego proszku ZrO_2 jest jeszcze jedną zmienną wpływającą na podatność $t-ZrO_2$ na przemia-

nę $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow j\text{-ZrO}_2$. Na podstawie badań kompozytów Y-TZP/TiB₂ (70/30% obj.), wytworzonych w analogiczny sposób jak w pracach [21-22], Basu i wsp. [23] stwierdzają jednoznacznie, że im większa jednorodność rozproszczenia Y₂O₃ w ziarnach ZrO₂, tym względnie większy potencjał zwiększania się przemienialności $t\text{-ZrO}_2$ na skutek resztkowych naprężeń cieplnych wynikających z niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej i modułów sztywności osnowy i wtrąceń. Wnioski te płyną z porównania przyrostu przemienialności fazy tetragonalnej w kompozycie i materiale 3Y-TZP bez wtrąceń dla dwu grup tworzyw opartych na komercyjnych nanoproszkach Y₂O₃-ZrO₂ wytworzonych metodą współstrącania (TZ-3Y Tosoh i HSY-3U Daiichi) oraz pokrywania plazmowego ziaren ZrO₂ warstwą Y₂O₃ (YZ5N Tioxide). W spiekach (bez wtrąceń) powstałych z proszków współstrącanych wykryto bowiem znacznie lepszą jednorodność rozproszczenia Y₂O₃ niż w odpowiadających im spiekach proszków ZrO₂ pokrywanych plazmowo Y₂O₃ [118]. Jednak mimo, iż względny przyrost przemienialności $t\text{-ZrO}_2$ i K_{Ic} , związany z obecnością wtrąceń TiB₂, jest większy i bardziej wymowny w przypadku osnow ZrO₂ o bardziej jednorodnej dystrybucji stabilizatora, to jednak bezwzględnie większe wartości K_{Ic} rejestrowano dla kompozytów opartych na proszkach cyrkonowych Y₂O₃-ZrO₂, wytworzonych metodą pokrywania plazmowego [23].

5. Tezy i cele naukowe

Z przedstawionego przeglądu wiedzy na temat tworzyw w układzie ZrO_2 - TiB_2 wynika kilka spostrzeżeń, które skłoniły autora do podjęcia pracy nad otrzymaniem kompozytów ziarnistych w układzie Y - ZrO_2 / TiB_2 . Dwuborek tytanu jest wystarczająco stabilny termo-chemicznie względem osnowy ZrO_2 , co pozwala efektywnie wytwarzać powyższe materiały polikrystaliczne w oparciu o wysokotemperaturowe procesy ceramiczne. Opisywane tworzywa mogą łączyć doskonałą twardość i odporność na ścieranie TiB_2 oraz wysoką odpornością na kruche pękanie i znaczną wytrzymałością mechaniczną tetragonalnych polikryształów dwutlenku cyrkonu. Jednakże immanentne cechy TiB_2 utrudniają przygotowanie drobnokrystalicznych (submikronowych lub wręcz nanometrycznych) proszków tej substancji klasycznymi metodami mielenia. Wszyscy autorzy prac z zakresu kompozytów ziarnistych [19-24, 99, 114, 116] tak z osnową TiB_2 , jak i ZrO_2 korzystali z komercyjnych mikrometrycznych proszków TiB_2 , co nie daje możliwości wytworzenia nanokompozytu. Jednocześnie znane są metody syntezy wyraźnie submikronowych lub nawet nanometrycznych proszków TiB_2 z wykorzystaniem szeregu reakcji chemicznych, z których najbardziej wygodne i ekonomiczne okazują się metody oparte na karbotermicznej redukcji tlenków tytanu i boru. Pomysł wytwarzania proszków kompozytowych Y - ZrO_2 / TiB_2 metodą *in situ* opiera się na zastosowaniu wyżej wymienionego sposobu syntezy TiB_2 w połączeniu z możliwością wykorzystania TiO_2 , rozproszonego w skali atomowej w roztworze stałym Y_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 . Wykorzystanie nanoproszku takiego roztworu stałego, o rozwinięciu powierzchni rzędu 50 - 80 m^2/g , powinno pozwolić na maksymalne zwiększenie powierzchni reakcji karbotermicznej i wydajną krystalizację submikronowych lub nawet nanometrycznych wtrąceń TiB_2 , jednorodnie rozproszonych wśród ziaren Y - ZrO_2 . Duża skłonność TiO_2 do segregacji do obszarów przypowierzchniowych ziaren roztworu stałego Y_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 , potwierdzona przez Allemanna i wsp. [119], powinna ułatwić wykorzystanie TiO_2 w reakcji karbotermicznej.

Na tej podstawie można sformułować następujące, główne tezy i cele naukowe prezentowanej pracy:

- a) Udowodnienie możliwości wykorzystania karbotermicznej redukcji prekursorów TiB_2 do wytworzenia proszku kompozytowego w układzie $\text{Y-ZrO}_2/\text{TiB}_2$ metodą krystalizacji *in situ* wtrąceń TiB_2 wśród ziaren fazy cyrkoniowej, w oparciu o nanoproszki roztworu stałego TiO_2 w Y-ZrO_2 i/lub inne nanoproszki mogące być źródłem TiO_2 – np. ZrTiO_4 , oraz tanie źródła boru i węgla, wprowadzone do mieszaniny reakcyjnej.
- b) Optymalizacja parametrów procesu syntezy proszku kompozytowego pod kątem wyeliminowania udziału innych wtrąceń niż TiB_2 , zwłaszcza TiC . Dostarczenie danych na temat mechanizmów reakcji prowadzących do krystalizacji wtrąceń.
- c) Sprawdzenie wpływu rodzaju prekursora boru na skład fazowy proszku kompozytowego i jego spieków.
- d) Udowodnienie możliwości efektywnego kontrolowania udziału TiB_2 w proszku kompozytowym, otrzymanym metodą *in situ*, poprzez zmianę średniej zawartości TiO_2 w wyjściowych nanoproszkach roztworów stałych $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ lub mieszaninie tychże nanoproszków z nanoproszkami ZrTiO_4 .
- e) Optymalizacja warunków konsolidacji powyższych proszków kompozytowych $\text{Y-ZrO}_2/\text{TiB}_2$ pod kątem wysokiego zagęszczenia spieków i ich wysokich parametrów mechanicznych. Wykazanie przydatności techniki spiekania swobodnego w próżni.
- f) Udowodnienie możliwości efektywnego zwiększenia twardości i odporności na ścieranie tworzyw dwutlenku cyrkonu stabilizowanego Y_2O_3 przez wprowadzanie submikronowych i nanometrycznych wtrącenia TiB_2 metodą *in situ*.
- g) Przeprowadzenie na wybranych kompozytowych $\text{Y-ZrO}_2/\text{TiB}_2$ testów aplikacyjnych polegających na ocenie konkurencyjności tych tworzyw w stosunku do komercyjnych materiałów stosowanych w nożach do toczenia na sucho stali i żeliwa.

II. BADANIA WŁASNE

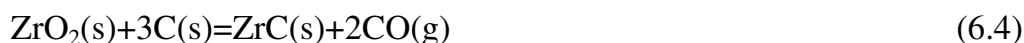
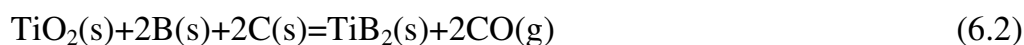
6. Preparatyka tworzyw Y-ZrO₂/TiB₂ metodą *in situ*

6.1. Termodynamika tworzenia TiB₂

W celu wytworzenia proszku kompozytowego Y-ZrO₂/TiB₂ metodą krystalizacji *in situ* wtrąceń fazy borkowej wykorzystano reakcję karbotermicznej redukcji TiO₂ zawartego w nanoproszku roztworu stałego Y₂O₃-TiO₂-ZrO₂ w obecności prekursora boru, którym był B₂O₃, powstały przez termiczne odwodnienie kwasu borowego (III) lub czysty pierwiastek, w formie amorficznego proszku. Węgiel wprowadzono w formie żywicy fenolowo formaldehydowej poddanej pirolizie.

W celu oszacowania zakresu temperatur syntezy wtrąceń TiB₂, przeprowadzono obliczenia zmian entalpii swobodnej ΔG reakcji chemicznych możliwych w układzie TiO₂, B₂O₃, B i C w funkcji temperatury procesu i ciśnienia cząstkowego gazowych produktów reakcji. Ze względu na brak danych termodynamicznych o entalpii swobodnej TiO₂ w roztworze stałym Y₂O₃-TiO₂-ZrO₂, posłużono się entalpią swobodną czystej fazy TiO₂. Wszystkie obliczenia oparto na danych termodynamicznych poszczególnych faz, które zaczerpnięto z tablic termodynamicznych [120].

W powyższym układzie substratów należy rozważyć następujące reakcje chemiczne:



Zmiana entalpii swobodnej związana z poszczególnymi reakcjami, przebiegającymi w danej temperaturze (T) i przy stałym ciśnieniu (p) wynoszącym 1 bar³, może być ogólnie wyrażona za pomocą następującej zależności:

$$\Delta G_r(T)_{p=1\text{bar}} = \sum x_i \cdot G_{pr}^i(T)_{p=1\text{bar}} - \sum y_j \cdot G_{s}^j(T)_{p=1\text{bar}} \quad (6.6)$$

³ 1 bar = 10⁵ Pa

gdzie: $G_{pr}^i(T)_{p=1bar}$, $G_s^j(T)_{p=1bar}$ – entalpia swobodna w danej (T) przy ciśnieniu 1 bara odpowiednio: i -tego produktu i j -tego substratu reakcji r (6.1)-(6.5) – w przypadku związku chemicznego równa zmianie entalpii swobodnej związanej z reakcją jego tworzenia z pierwiastków; x_i , y_j – odpowiednie współczynniki stechiometryczne w reakcji r .

Jeśli przyjąć, że G reprezentuje G_{pr}^i lub G_s^j , to zależność G od temperatury (T) przy ciśnieniu równym 1 bar daje się opisać następującym równaniem:

$$G(T)_{p=1bar} = H(T)_{p=1bar} - TS(T)_{p=1bar} \quad (6.7)$$

gdzie: $H(T)_{p=1bar}$, $S(T)_{p=1bar}$ – odpowiednio entalpia i entropia danej fazy w temperaturze (T), przy stałym ciśnieniu równym 1 bar.

Odczytując z tablic w [120] entalpowe i entropowe tzw. stałe całkowania (H^+ i S^+), a także pewne współczynniki oznaczone jako a , b , c i d można obliczyć $H(T)_{p=1bar}$ i $S(T)_{p=1bar}$ w dowolnej temperaturze, korzystając ze wzorów podanych we wspomnianych tablicach:

$$y = 10^{-3} \cdot T \quad (6.8)$$

$$H(T)_{p=1bar} = 10^3 \cdot (H^+ + a \cdot y + \frac{b}{2} \cdot y^2 - c \cdot y^{-1} + \frac{d}{3} \cdot y^3) \quad (6.9)$$

$$S(T)_{p=1bar} = S^+ + a \cdot \ln(T) + b \cdot y - \frac{c}{2} y^{-2} + \frac{d}{2} y^2 \quad (6.10)$$

gdzie: T – temperatura wyrażona w Kelwinach.

W równaniach (6.1)-(6.5) jedyną fazą gazową jest produkt reakcji – tlenek węgla (CO). Zatem zmiana entalpii swobodnej rozpatrywanej reakcji (r), przy danej temperaturze (T) i przy ciśnieniu tlenku węgla (p_{CO}) wyrażonym w barach, może być zapisana jako:

$$\Delta G_r(T, p_{CO}) = \Delta G_r(T)_{p=1bar} + x \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_{CO}/1bar) \quad (6.11)$$

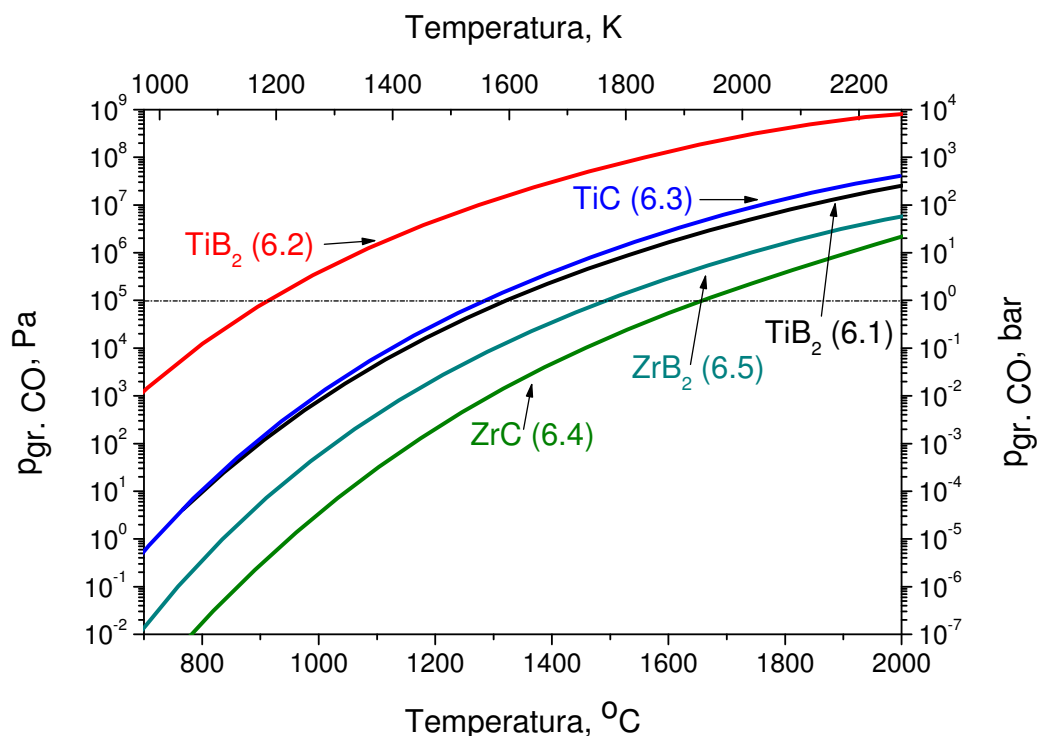
gdzie: x – ilość moli CO wydzielanych w danej reakcji chemicznej, R – uniwersalna stała gazowa $\approx 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T – wyrażona w Kelwinach.

Jeśli $\Delta G_r(T, p_{CO}) = 0$, to p_{CO} przyjmuje wartość graniczną ($p_{gr.CO}$) powyżej której dana reakcja chemiczna nie może zachodzić w sposób samoistny. Stąd:

$$p_{gr.CO} = e^{\frac{-\Delta G(T)_{p=1bar}}{x \cdot R \cdot T}} \quad [\text{bar}] \quad (6.12)$$

Rysunek 6.1. przedstawia zależność $p_{gr.CO}$ w funkcji temperatury wykreśloną dla substancji tworzonych w reakcjach chemicznych opisanych równaniami (6.1)-(6.5). We

wszystkich przypadkach reakcji ciśnienie graniczne CO rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Jeśli ustali się temperaturę procesu, to ciśnienie graniczne będzie tym większe im $\Delta G_r(T)_{p=1bar}$ mniejsze, oraz im mniejsza ilość moli tlenku węgla powstaje w danej reakcji chemicznej (równanie 6.12). Z drugiej strony, dla wybranego ciśnienia granicznego CO, np. normalnego, można wyznaczyć temperatury graniczne poszczególnych reakcji chemicznych, tzn. temperatury, dla których $\Delta G_r(T, p_{CO})$ wynosi 0. Poniżej temperatury granicznej dana reakcja nie zachodzi samorzutnie. Temperatura ta jest odciętą punktu o współrzędnych $(T, p_{gr.CO})$ leżącego na odpowiednim dla danej reakcji chemicznej wykresie zależności $p_{gr.CO}(T)$ – Rys. 6.1. Stąd temperatury graniczne przy ciśnieniu CO równym 10^5 Pa wynoszą dla TiB_2 powstającego w reakcjach (6.2) i (6.1) odpowiednio: $\sim 914^\circ C$ i $\sim 1322^\circ C$; oraz $\sim 1284^\circ C$ dla TiC powstającego w reakcji (6.3). ZrC i ZrB_2 będą natomiast tworzyć się w tych warunkach barycznych w temperaturach nie mniejszych niż $\sim 1500^\circ C$. Obniżenie ciśnienia cząstkowego tlenku węgla, nad reagującą mieszaniną, skutkuje obniżeniem temperatur granicznych.



Rys. 6.1. Zależność ciśnienia granicznego CO od temperatury tworzenia danych substancji według równań (6.1)-(6.5).

W związku z powyższym, aby zwiększyć bodziec termodynamiczny (ΔG_r) danej reakcji należy albo podwyższyć temperaturę syntezy, albo efektywnie zmniejszyć ciśnienie CO nad reagującym układem, np. prowadząc proces w komorze pieca próżniowego. Jednocześnie należy minimalizować możliwości powstawania, w danych warunkach syntezy TiB_2 , drugorzędnych faz zwłaszcza TiC . Warunek ten wiąże się z obniżeniem temperatury procesu. Ze względów kinetycznych, bardzo niskie temperatury procesu, poniżej $1000-1100^\circ C$, nie wydają się jednak racjonalne. Dyfuzja atomów, niezbędna do efektywnego transportu reagentów jak wiadomo gwałtownie spada wraz z temperaturą. Ponadto niskie temperatury otrzymywania wtrąceń wymagają utrzymywania niskich ciśnień CO bezpośrednio nad reagującym układem, co nie musi być łatwe w dynamicznej atmosferze pieca próżniowego, z systemem pompującym o skończonej wydajności. Z drugiej strony nadmierne podniesienie temperatury, powyżej $1500-1600^\circ C$ może skutkować zwiększonym udziałem borku i węgliku cyrkonu, a także TiC – zwłaszcza w układzie, w którym nośnikiem atomów boru jest B_2O_3 , gdzie wprowadza się znaczne ilości węgla (reakcje 6.1 i 6.5).

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, wydaje się, że temperatura otrzymywania proszku kompozytowego $Y-ZrO_2/TiB_2$, metodą opisaną na początku tego rozdziału, powinna oscylować w granicach $1100-1600^\circ C$.

6.2. Charakterystyka substancji wyjściowych

6.2.1. Nanoproszki w układzie $TiO_2-Y_2O_3-ZrO_2$

6.2.1.1. Otrzymywanie

Wytworzono pięć proszków zawierających TiO_2 w ilości 18-50% mol. Pozostałymi składnikami proszków były Y_2O_3 w ilości 2,5% molowych, oraz ZrO_2 , którego ilość stanowiła dopełnienie do 100% molowych. Tabela 6.1. przedstawia nominalne zawartości poszczególnych tlenków w wyżej wymienionych proszkach, jak również ich oznaczenia.

Proszki otrzymywano metodą współstrącania jonów itru, tytanu i cyrkonu ze wspólnego roztworu wodnego chlorków za pomocą wodnego roztworu amoniaku

($\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$). Wydzielające się w wyniku powyższego procesu bezpostaciowe żele poddano krystalizacji hydrotermalnej lub kalcynacji. Do sporządzenia roztworu chlorków użyto:

- a) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ produkcji Beijing Chemicals Import & Export Corporation, Chiny. Główne zanieczyszczenia: Si – 0,03%, Fe – 0,02%, Al – 0,015%,
- b) TiCl_4 firmy Fluka, Szwajcaria, o zawartości głównego składnika większej niż 98%,
- c) Y_2O_3 o czystości > 99,9% roztworzony w kwasie solnym o czystości analitycznej (producent HCl – Polskie Odczynniki Chemiczne S.A.).

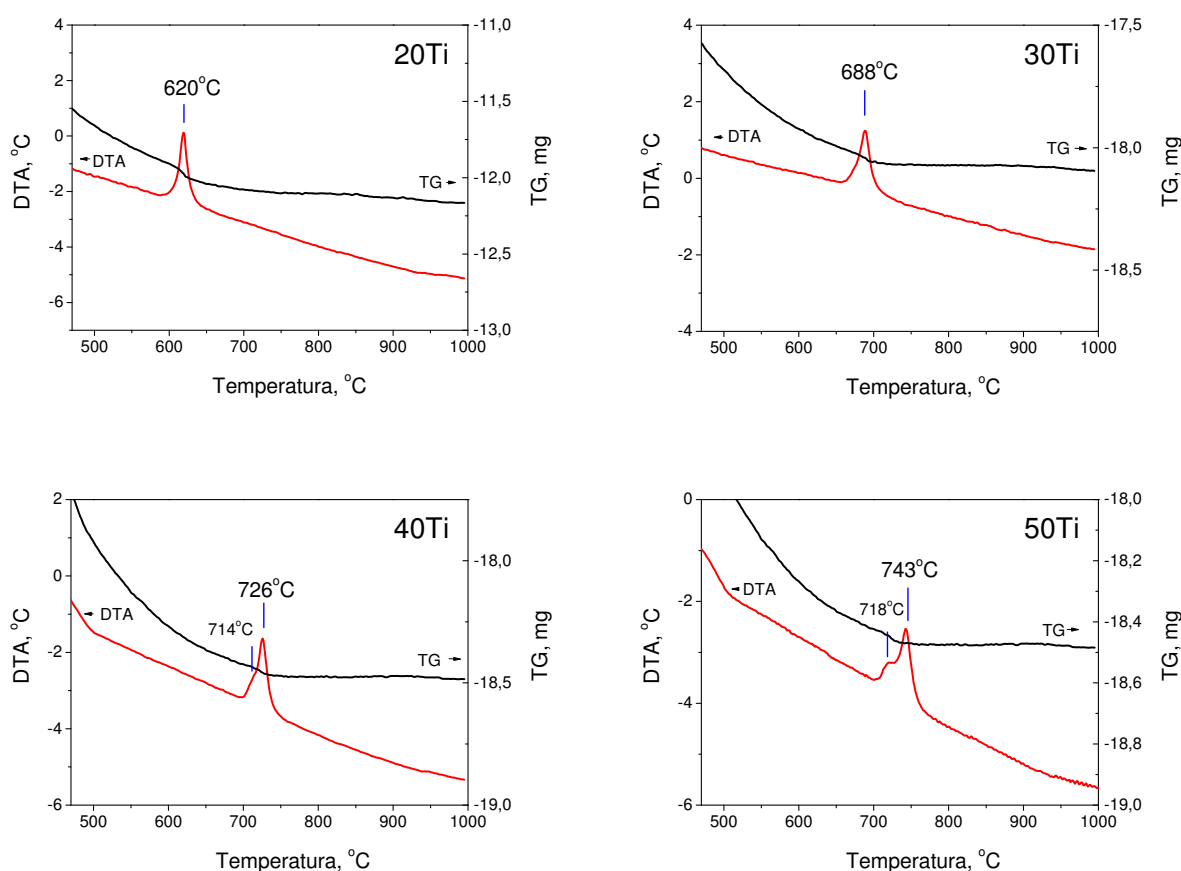
Roztwory chlorków wkraplano ze stałą szybkością, kilku cm^3 na sekundę, do intensywnie mieszanego roztworu stężonego amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$, cz.d.a, Polskie Odczynniki Chemiczne S.A.) z wodą destylowaną w stosunku 1:1. W trakcie współstrącania, jak i po jego zakończeniu odczyn pH zawiesiny wynosił nie mniej niż 9. Następnie usuwano nadmiar amoniaku i całość wytworzonego NH_4Cl . Proces ten polegał na wielokrotnie powtarzanym dekantowaniu żeli, usuwaniu cieczy podekantacyjnej zawierającej $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ i NH_4Cl i ponownym wytworzeniu zawiesiny przez dodanie wody destylowanej, tak aby stosunek objętości żelu do całkowitej objętości zawiesiny wynosił ok. 1:10. W trakcie przemywania dekantacyjnego odczyn zawiesiny utrzymywano na wartości pH = 9. Przemywanie prowadzono do momentu stwierdzenia braku zmętnienia klarownego przesącza zadanego AgNO_3 , co świadczyło o usunięciu chlorków z przemywanego żelu. Po tych czynnościach osady żeli filtrowano i obniżano ich pH do wartości ok. 7,5.

Tabela 6.1. Nominalny skład chemiczny proszków nośników tlenku tytanu.

Oznaczenie	TiO_2 , % mol.	Y_2O_3 , % mol	ZrO_2 , % mol.
2,5Y	18	2,5	79,5
20Ti	20	2,5	77,5
30Ti	30	2,5	67,5
40Ti	40	2,5	57,5
50Ti	50	2,5	47,5

Krystalizację żeli prowadzono w warunkach hydrotermalnych w aukoklawie – proszek 2,5Y (18% mol. TiO_2), lub poprzez prażenie w powietrzu – proszki 20Ti do

50Ti (20-50% mol. TiO_2). Prażenie przeprowadzono w piecu firmy Nabertherm, z elementem grzejnym wykonanym z MoSi_2 (Rys 6.3b). Warunki obróbki hydrotermalnej i prażenia zostały podane w Tabeli 6.2. Temperatury prażenia żeli wyznaczono na podstawie analizy termicznej DTA/TG niekryształizowanych żel w trakcie ich nieizotermicznego ogrzewania w powietrzu z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$, w zakresie do 1000°C (Rys. 6.2), rejestrując egzotermiczne efekty związane z krystalizacją. Temperatura krystalizacji hydrotermalnej wynosiła 240°C , przy autogenicznym ciśnieniu nasyconej pary wodnej wytwarzającym się w autoklawie.



Rys. 6.2. Krzywe DTA/TG bezpostaciowych żeli, będących prekursorami proszków 20Ti-50Ti. Pomiary wykonano w powietrzu w czasie nieizotermicznego ogrzewania do 1000°C ze stałą szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Po krystalizacji żeli, suche bryłki proszków były ucierane w młynku z tworzywa 3Y-TZP, po czym wykonywano granulowanie na sicie o boku oczka ok. 1 mm. Przykładowy widok ogólny finalnego proszku przedstawiony jest na rysunku 6.3.

Tabela 6.2. Warunki krystalizacji proszków 2,5Y oraz 20Ti-50Ti.

Oznaczenie	Sposób krystalizacji	Temperatura, °C	Ciśnienie, MPa	Czas, godz.
2,5Y	hydrotermalna	240	~3,4	4
20Ti	prażenie w powietrzu wysuszonego żelu	620	~0,1	1,5
30Ti	prażenie w powietrzu wysuszonego żelu	688	~0,1	1,5
40Ti	prażenie w powietrzu wysuszonego żelu	726	~0,1	1,5
50Ti	prażenie w powietrzu wysuszonego żelu	743	~0,1	1,5

a)



b)



Rys. 6.3. a) Widok ogólny proszku 20Ti. Proszek znajduje się w alundowym tyglu, w którym wykonywano krystalizację prekursora żelowego metoda prażenia. b) Piec firmy Nabertherm użyty do prażenia żeli – prekursorów 20Ti-50Ti. Precyzja regulatora temperatury wynosiła ± 1 °C.

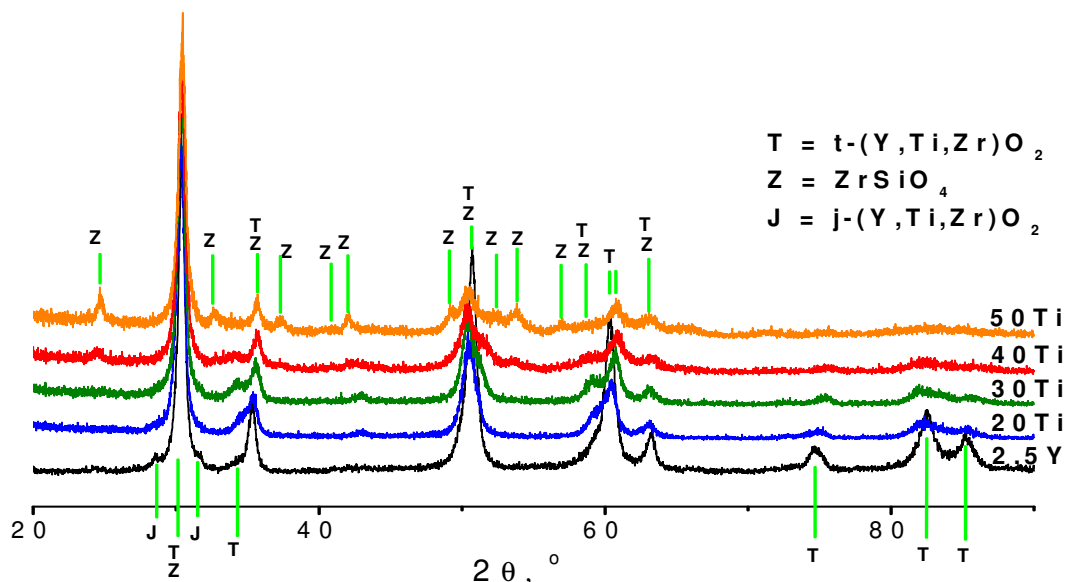
6.2.1.2. Charakterystyka

Ilościowe i jakościowe dane o składzie fazowym proszków 2,5Y oraz 20Ti-50Ti zawarte są w Tabeli 6.3 oraz na rysunku 6.4. Proszki 20Ti i 30Ti składały się wyłącznie z roztworu stałego ZrO_2 o tetragonalnej budowie komórki elementarnej. Proszek 2,5Y oprócz powyższej fazy tetragonalnej zawierał również ok. 8% obj. fazy jednoskośnej ZrO_2 . Proszki zawierające 40-50% molowych tytanu były mieszaniną tetragonalnego roztworu stałego ZrO_2 oraz tytanianu cyrkonu ($ZrTiO_4$). Udział $ZrTiO_4$ w tych proszkach zwiększał się wraz z całkowitą zawartością TiO_2 w danym układzie. W proszku 50Ti udział objętościowy tytanianu cyrkonu wynosi prawie 2/3.

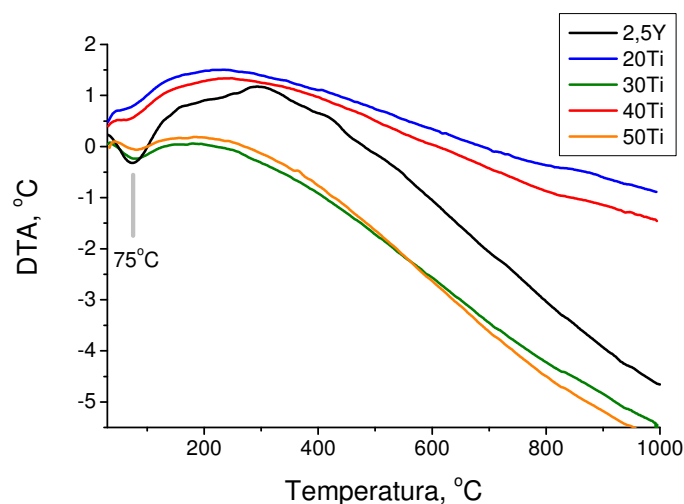
Przebiegi różnicowej analizy termicznej gotowych proszków przedstawiono na Rys. 6.5. W temperaturze ok. 75°C zaobserwować można maksimum endotermicznego efektu cieplnego związanego z odparowaniem wody. Nie widać natomiast egzotermicznych, które można byłoby przypisać skutkom krystalizacji. Obserwacja ta potwierdza całkowite przekrystalizowanie żeli będących prekursorami omawianych proszków. W związku z tym można sformułować tezę, że wszystkie składniki pierwotnego żelu znajdowały się w opisanych wyżej fazach krystalicznych. W szczególności TiO_2 występował, we wszystkich proszkach, w postaci bądź to wspólnego roztworu stałego z Y_2O_3 i ZrO_2 , albo też ZrTiO_4 .

Tabela 6.3. Skład fazowy proszków 2,5Y oraz 20Ti-50Ti.

Oznaczenie	t- ZrO_2 , % obj.	j- ZrO_2 , % obj.	ZrTiO_4 , % obj.
2,5Y	92,0±0,4	8,0±0,3	0
20Ti	100	0	0
30Ti	100	0	0
40Ti	52,8±2,0	0	47,2±2,0
50Ti	34,5±2,0	0	65,5±2,0



Rys. 6.4 – Dyfraktogramy rentgenowskie proszków 2,5Y oraz 20Ti-50Ti. Przedrostki „t” i „j” oznaczają odpowiednio fazę o tetragonalnej i jednoskośnej symetrii komórki elementarnej.



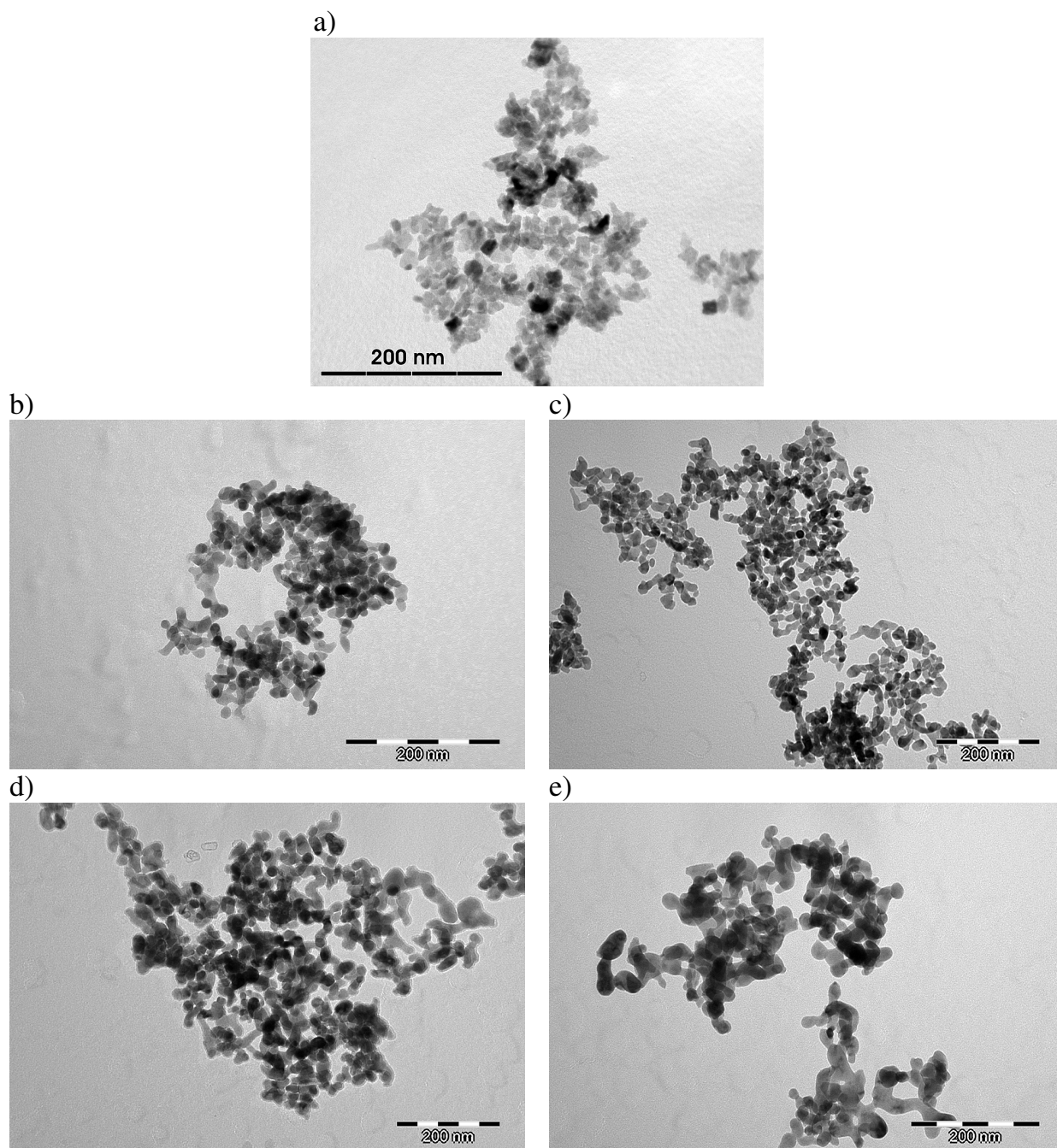
Rys. 6.5. Termiczna analiza różnicowa proszków 2,5Y oraz 20Ti-50Ti. Pomiary wykonano w czasie ogrzewania w powietrzu ze stałą szybkością 10 °C/min.

Mikrofotografie TEM proszków 2,5Y oraz 20Ti-50Ti (Rys. 6.6) oraz znaczne szerokości połówkowe pików dyfrakcyjnych (Rys. 6.4) potwierdzają nanometryczne rozmiary krystalitów występujących w badanych proszkach. Wartości obserwowanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym średnic zastępczych zawierają się w granicach 10-20 nm dla proszku 2,5Y; 15-25 nm dla 20Ti i 30Ti, oraz ok. 15-40 nm dla proszków 40Ti i 50Ti. Obserwacje te dość dobrze korelują z powierzchniami właściwymi BET wynoszącymi 50,8-86,3 m²/g, a także wielkością średnic zastępczych D_{BET} obliczonych na podstawie następującej zależności (Tabela 6.4):

$$D_{BET} = 6 \cdot S_w \cdot \rho \quad (6.13)$$

gdzie: S_w – powierzchnia właściwa proszku, ρ – gęstość litej cząstki. Jako gęstość litej cząstki przyjęto średnią wartość obliczoną na podstawie składu fazowego danego proszku i gęstości rentgenowskich poszczególnych faz. Wartości ρ podano w Tabeli 6.4.

Zdjęcia TEM potwierdzają aglomeratową budowę proszków. Wartość mody w przypadku tych aglomeratów, poddanych działaniu bodźca mechanicznego w postaci ultradźwięków o mocy ok. 100W, jest mniejsza dla proszku krystalizowanego hydrotermalnie w porównaniu do proszków krystalizowanych przez prażenie (Rys. 6.7). Obserwacja ta potwierdza mniejszą wytrzymałość mechaniczną aglomeratów występujących w proszku hydrotermalnym w porównaniu do wytrzymałości aglomeratów proszków prażonych.

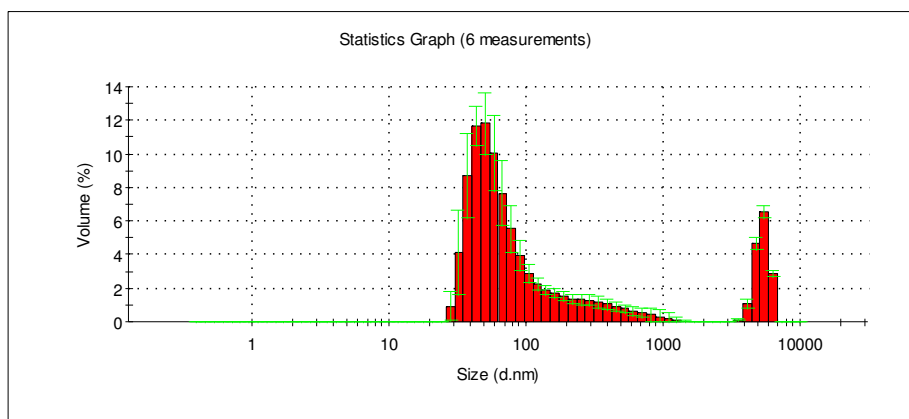


Rys. 6.6. Mikrofotografie TEM nanoprozków: a) 2,5Y; b) 20Ti, c) 30Ti, d) 40Ti, e) 50Ti.

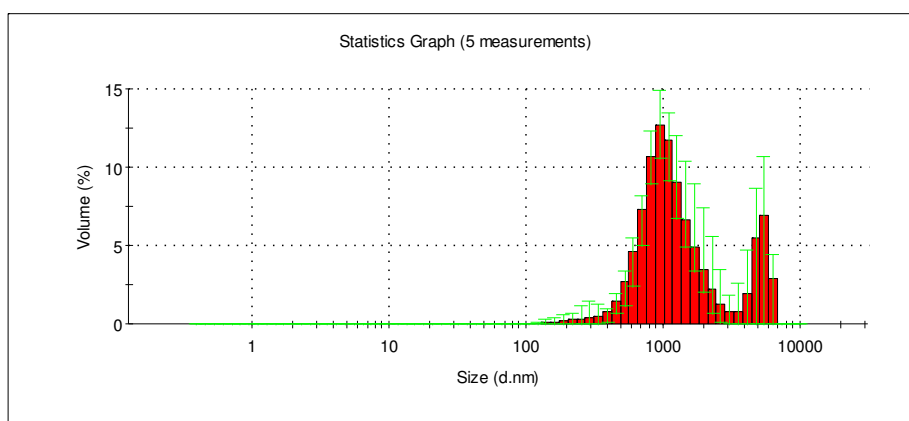
Tabela 6.4. Powierzchnia właściwa S_w (BET), średnica zastępcza krystalitów D_{BET} oraz gęstości rzeczywiste nanoprozków 2,5Y oraz 20Ti-50Ti.

Oznaczenie	$S_w, m^2/g$	$\rho, g/cm^3$	D_{BET}, nm
2,5Y	86,3±0,9	5,8	12
20Ti	65,9±0,7	5,7	16
30Ti	64,6±0,6	5,5	17
40Ti	55,6±0,6	5,5	20
50Ti	50,8±0,5	5,4	22

a)



b)

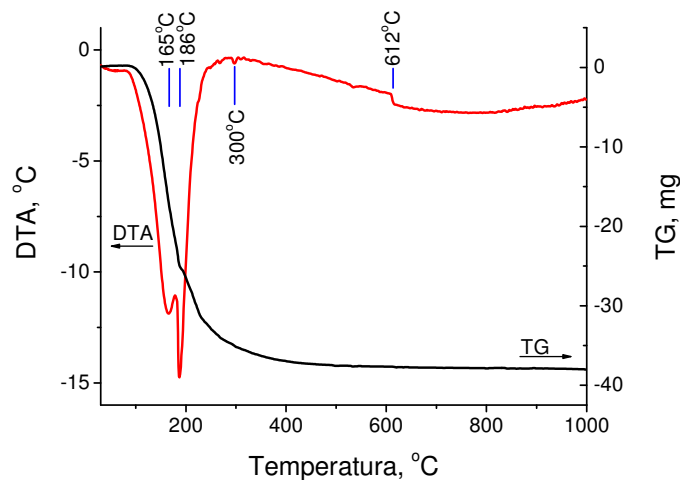
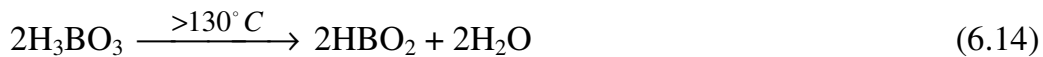


Rys. 6.7. Rozkład wielkości cząstek (aglomeratów) w proszkach: a) 2,5Y; b) 40Ti. Pomiar wykonano metodą laserową – DLS⁴ na wodnych zawiesinach proszków, poddanych 5 minutowemu nadźwiękawianiu sondą ultradźwiękową o mocy ok. 100 W.

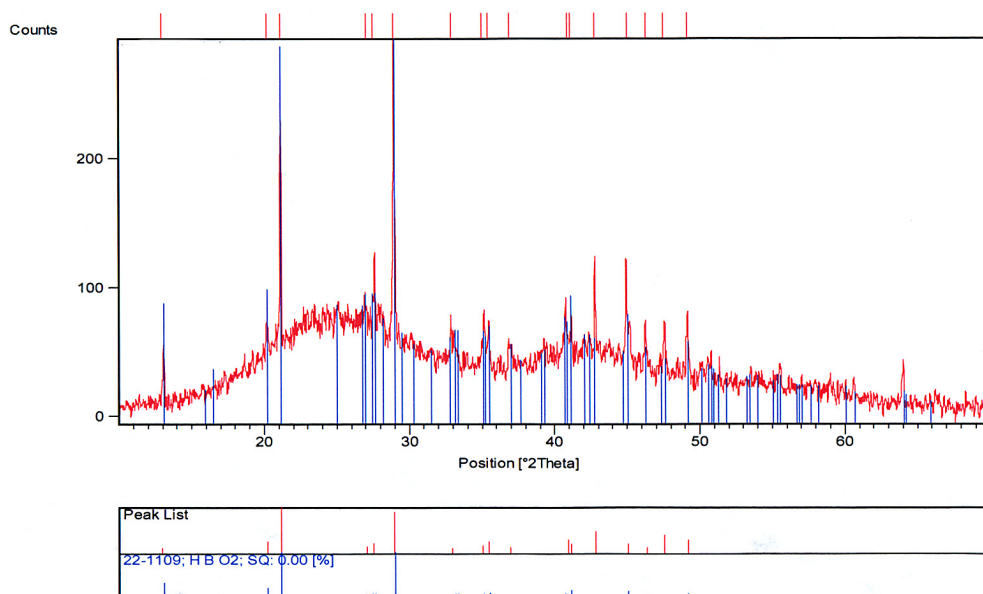
6.2.2. Prekursory boru i węgla

Stosowano dwa źródła boru. Pierwszym z nich był kwas ortoborowy (H_3BO_3) produkcji Polskich Odczynników Chemicznych S.A. o czystości analitycznej. Jak wykazały badania DTA/TG oraz dyfraktometria rentgenowska (Rys. 6.8 – 6.9), podczas ogrzewania powyżej 100-130°C, H_3BO_3 stopniowo traci wodę przechodząc w kwas metaborowy (HBO_2). Kwas metaborowy, dalej ogrzewany, rozkłada się do B_2O_3 . Koniec rozkładu przypada na ~300°C. Sekwencję powyższych przemian można opisać następującymi równaniami:

⁴ DLS – ang. *Dynamic Light Scattering*, *dynamiczne rozpraszanie światła*.

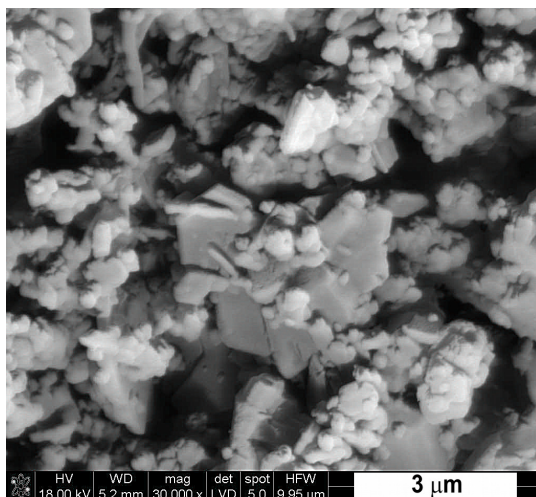


Rys. 6.8. Krzywe DTA oraz TG rejestrowane w trakcie ogrzewania w powietrzu ze stałą szybkością wynoszącą 10°C/min próbki kwasu H_3BO_3 o początkowej masie 84,9 mg. Efekty endotermiczne w temperaturach 165 i 186°C, połączone z gwałtowną utratą masy, związane są ze stopniowym rozkładem H_3BO_3 do B_2O_3 . Występujący w 612°C załamek na krzywej DTA odpowiada transformacji szkła powstałego z B_2O_3 .

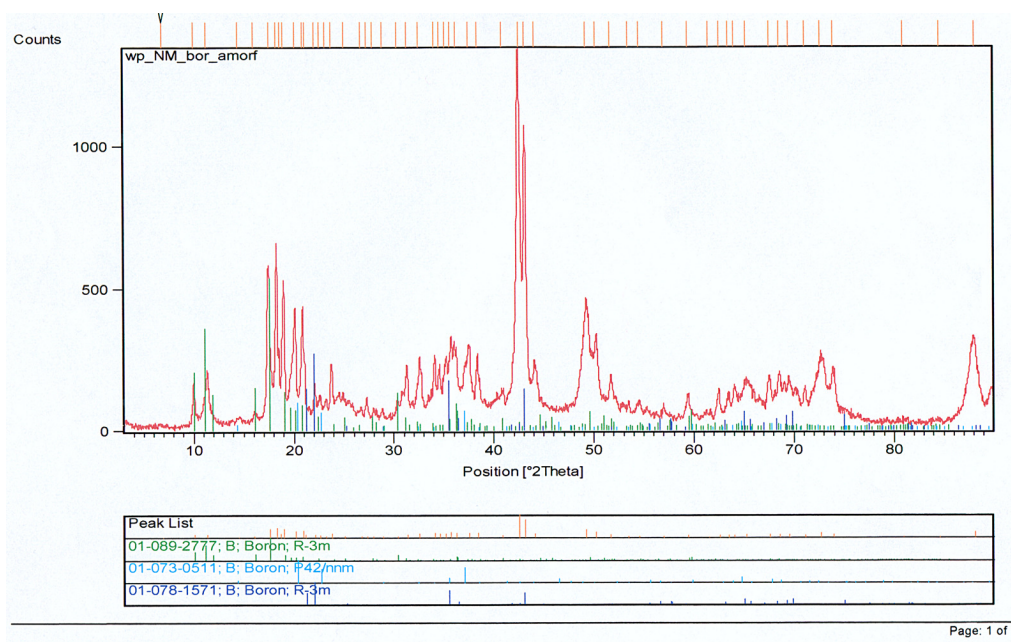


Rys. 6.9. Dyfraktogram promieniowania X kwasu H_3BO_3 poddanego wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze 180°C przez 1,5 godz. Na tle sygnału pochodzącego od fazy bezpostaciowej widoczne są piki kwasu metaborowego – HBO_2 .

Drugim źródłem boru był bor pierwiastkowy w postaci brązowo-brunatnego proszku firmy Fluka, o czystości 95-98% (główne zanieczyszczenie – tlen). Rys. 6.10 przedstawia mikrofotografię SEM tego proszku. Proszek boru był określany przez dostawcę jako „bor amorficzny”, jednak jak wykazała analiza dyfrakcyjna promieniowania rentgenowskiego odczynnik ten zawierał również fazę krystaliczną, na którą składały się romboedryczne i tetragonalne odmiany krystaliczne (Rys 6.11).

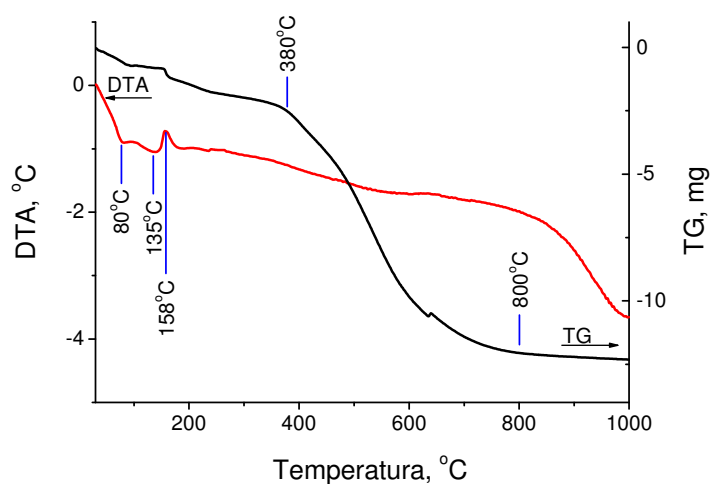


Rys. 6.10. Mikrofotografia SEM proszku boru amorficznego.



Rys. 6.11. Dyfraktogram rentgenowskie proszku boru amorficznego firmy Fluka. Obok wysokiego tła fazy amorficznego boru występują refleksy faz krystalicznych, o symetrii romboedrycznej (R-3m) i tetragonalnej (P42/nm).

Jako źródło węgla użyto 20% roztwór żywicy fenolowo-formaldehydowej „Nowolak MR” produkcji Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna S.A., zawierającej do 9% wag. urotropiny. Rozpuszczalnikiem był 96% alkohol etylowy o czystości analitycznej (POCH S.A). Uzysk pirowęgla wyznaczono na 0,12 g z 1 g roztworu żywicy. Badania wielkości uzysku pirowęgla prowadzono wyznaczając masę pozostałości po karbonizacji prowadzonej w argonie w temperaturze 800°C. Różnicowa analiza termiczna i termogravimetria suchej żywicy, poddanej wygrzewaniu w argonie do 1000°C potwierdziły, że temperatura 800°C jest wystarczająca do zakończenia procesu pirolizy (Rys. 6.12). Powyżej tej temperatury ustaje praktycznie zmniejszanie się masy próbki wynikające z rozkładu termicznego żywicy. Krzywa DTA ujawniła endotermiczne efekty cieplne w ok. 80 i 135°C związane odpowiednio z usuwaniem resztkowej wilgoci oraz z topieniem się żywicy. W temperaturze 158°C występował egzotermiczny efekt związany z sieciowaniem żywicy za pomocą urotropiny. Odcinek dynamicznego zmniejszania się masy próbki zaczynał się w około 380°C.



Rys. 6.12. Krzywe DTA oraz TG żywicy fenolowo-formaldehydowej „Nowolak MR” zawierającej ~9% wag. urotropiny. Pomiar wykonany w atmosferze argonu, w trakcie ogrzewania próbki o początkowej masie równej o 28,7 mg ze stałą szybkością, wynoszącą 10 °C/min.

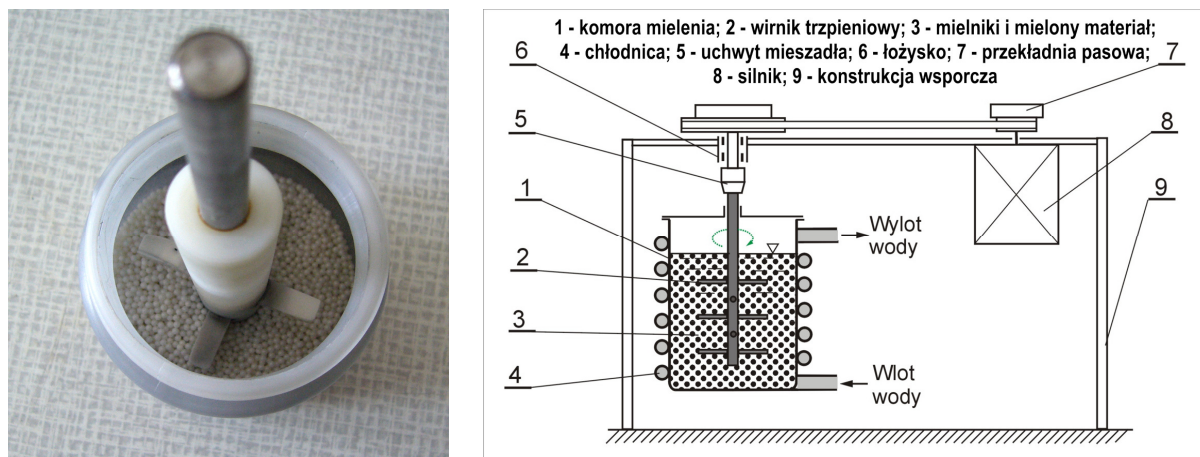
6.3. Otrzymywanie proszków kompozytowych

Na procedurę otrzymywania proszków kompozytowych składała się z następujące procesy jednostkowe:

- a) **Wytworzenie mieszaniny substancji wyjściowych**, tj. nanoproszków 2,5Y lub 20Ti-50Ti z prekursorami boru i węgla. Proces ten przebiegał w kulowym młynie mieszadłowym MM-A-1 typu „attritor”, konstrukcji J. Sidora (AGH, Kraków). Młyn ten składał się z polietylenowej komory, mieszadła i jego napędu (Rys. 6.13). Mieszanie przebiegało na mokro. Objętość cieczy, składającej się z roztworu żywicy fenolowo-formaldehydowej w etanolu oraz dodatkowo 2-propanolu (cz.d.a. firmy POCh S.A.), równała się 110 cm³ na 50-60 g suchego nanoproszku zawierającego TiO₂ w roztworze stałym Y₂O₃-TiO₂-ZrO₂ lub w fazie ZrTiO₄. Czas mielenia mieszaniny wynosił 1 godzinę. Jako mielniki stosowano kulki o średnicy 3 mm, wytworzone z materiału 3Y-TZP. Stopień wypełnienia komora młyna o objętość ok. 500 cm³ wynosił 0,7-0,8. Proporcje ilościowe pomiędzy prekursorami proszku kompozytowego ustalano na podstawie stechiometrii reakcji chemicznych opisanych równaniami (6.1), (6.2), (6.14) i (6.15), a także wielkości uzysku węgla z 1 grama roztworu żywicy fenolowo-formaldehydowej. Ponadto uwzględniono czystość chemiczną prekursorów boru oraz 1,5-4% wilgotność nanoproszków zawierających TiO₂ (Tabela 6.5).

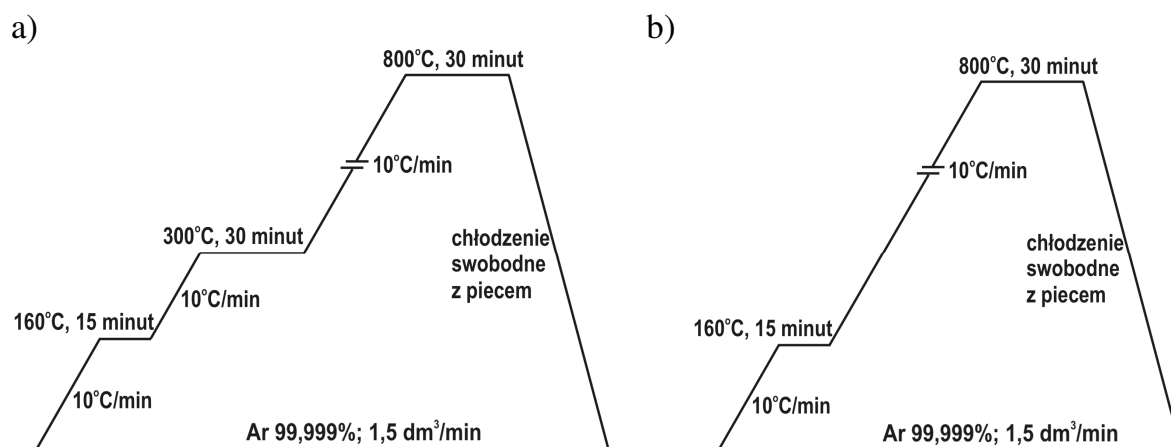
Tabela 6.5. Proporcje wagowe pomiędzy prekursorami proszków kompozytowych i kodowe oznaczenia mieszanin.

Oznaczenie	Prekursor TiO ₂ , „T”	Prekursor boru, „B”	Prekursor węgla, „C”	Proporcja wagowa T:B:C
2,5Yko	2,5Y	H ₃ BO ₃	20% r. żywicy w etanolu	1 : 0,18 : 0,73
2,5Yba	2,5Y	bor amorficzny	20% r. żywicy w etanolu	1 : 0,03 : 0,29
20Ti_BA	20Ti	bor amorficzny	20% r. żywicy w etanolu	1 : 0,04 : 0,34
30Ti_BA	30Ti	bor amorficzny	20% r. żywicy w etanolu	1 : 0,06 : 0,52
40Ti_BA	40Ti	bor amorficzny	20% r. żywicy w etanolu	1 : 0,08 : 0,73
50Ti_BA	50Ti	bor amorficzny	20% r. żywicy w etanolu	1 : 0,11 : 0,95

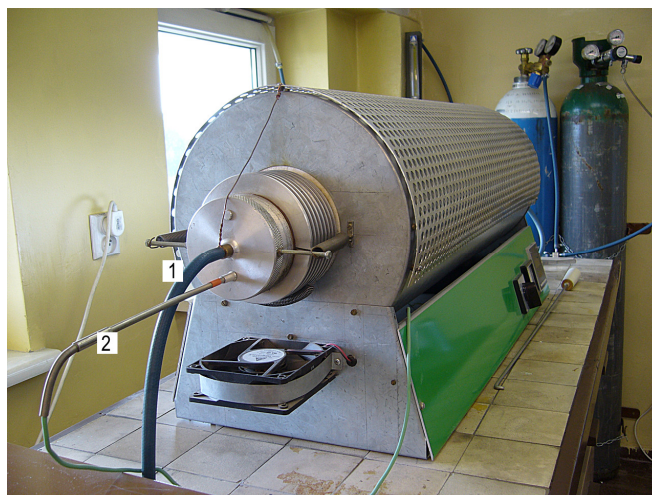


Rys. 6.13. Widok komory oraz schemat [121] młyna mieszadłowego MM-A-1 konstrukcji J. Sidora. Prędkość obrotowa wirnika 450 obr/min. Prędkość obwodowa mieszadła 1,41 m/s.

- b) **Suszenie mieszanin prekursorów.** Proces ten przebiegał w powietrzu w temperaturze 70-80°C. W ciągu ok. 24 godzin odparowywano całość medium alkoholowego.
- c) **Wstępna obróbka cieplna mieszanin prekursorów** przebiegała według schematu przedstawionego na Rys. 6.14. Etap ten miał na celu sieciowanie (160°C) i pirolizę (800°C) żywicy fenolowo-formaldehydowej, a w przypadku mieszaniny zawierającej H_3BO_3 , także jego rozkład do B_2O_3 (300°C). Proces powyższy prowadzono w piecu rurowym skonstruowanym w AGH, Kraków (Rys. 6.15), umożliwiającym wytworzenie i utrzymanie atmosfery przepływającego argonu. Wydatek argonu o czystości 99,999% wynosił 1,5 dm³/min.



Rys. 6.14. Schemat wstępnej obróbki cieplnej: a) mieszaniny 2,5Yko i b) pozostałych mieszanin.

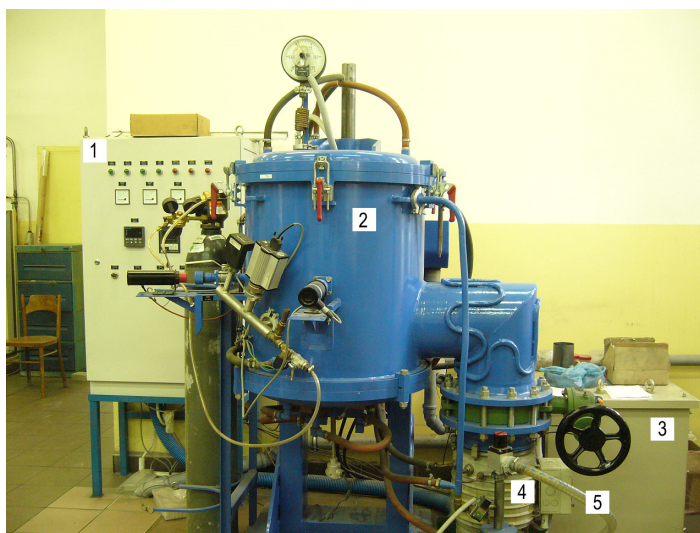


6.15. Piec rurowy z elementem grzejnym wykonany z Kanthalu A, zakres grzania do 1000°C; regulator temperatury RE14 LUMEL, precyzja stabilizacji temperatury $\pm 1^\circ\text{C}$. Na pierwszym planie widoczne doprowadzenie argonu (1) i termopara sterująca (2).

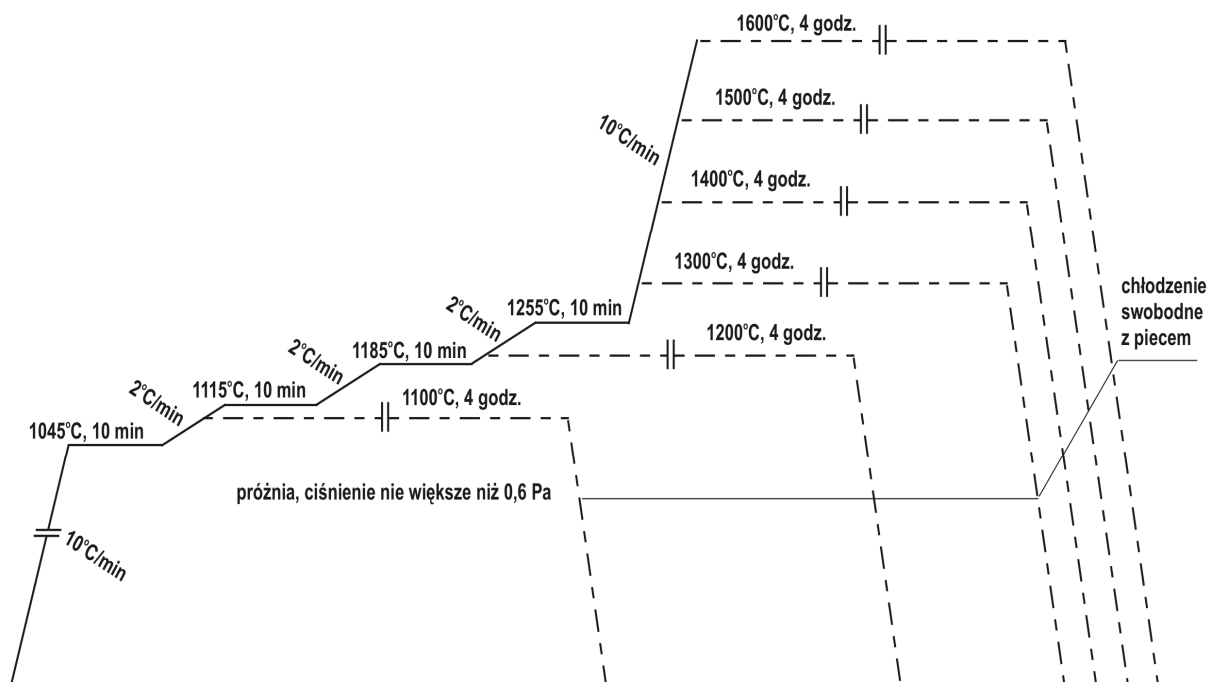
- d) **Synteza proszków kompozytowych o osnowie Y-ZrO₂** przebiegała w piecu próżniowym z grafitowym elementem grzejnym (Rys. 6.16). W trakcie syntezy z mieszaniny prekursorów krystalizowały *in situ* cząstki TiB₂ jako główna faza wtrąceń. Jako wsad do syntezy stosowano luźno usypaną mieszaninę prekursorów, poddaną wstępnej obróbce cieplnej, zgodnie z opisem zawartym w punkcie „c”, dokładnie utartą w moździerzu z tworzywa 3Y-TZP. Wsad ten umieszczano w tyglu z SiC. Na podstawie rozważań przedstawionych w Rozdziale 6.1 jako zakres temperatur otrzymywania proszków kompozytowych wybrano przedział od 1100 do 1600°C. Czas przetrzymywania mieszaniny prekursorów w temperaturze maksymalnej wynosił 4 godziny. W trakcie opisywanego procesu, całkowite ciśnienie w piecu próżniowym wynosiło maksymalnie 0,6 Pa, a typowo utrzymywało się poniżej 0,1 Pa. Ze względu na ograniczoną wydajność systemu pompującego pieca próżniowego i wydzielające się w trakcie syntezy dość znaczne ilości gazu (CO) stosowano schodkowy, przedstawiony na Rys. 6.17, reżim dojścia do nominalnej temperatury procesu.
- e) **Mielenie i granulowanie proszku kompozytowego.** Ze względu na dość wysokie temperatury otrzymywania proszków kompozytowych konieczny okazał się etap ich uzdatnienia do spiekania. Etap ten stanowiło mielenie.

W przypadku proszków kompozytowych na bazie mieszanin 2,5Yko i 2,5Yba stosowano 12-godzinne mielenie w dwukomorowym młynie obrotowo-wibracyjnym (Rys. 6.18), na mokro w 2-propanolu. Wsad w ilości 7-16 g proszku rozprowadzano w 7-13 cm³ alkoholu. Całkowity stopień wypełnienia komory młyna o objętości 275 cm³ wynosił 0,36. Jako medium mielące stosowano 300 gramów mieszaniny kulek 3Y-TZP o średnicach 3 i 5 mm, w stosunku wagowym 7:3. Amplituda drgań komory wynosiła odpowiednio 7 mm, a ich częstotliwość 11 Hz.

Proszki kompozytowe na bazie mieszanin 20Ti_BA – 50Ti_BA mielono w kulowym młynie mieszadłowym, którego komora przestawiona jest na Rys. 6.13. Prędkość obwodowa mieszadła wynosiła 1,41 m/s, a czas mielenia – 6 godzin. Jako medium mielące stosowano 1000 g kulek 3Y-TZP o średnicy 2 mm. Mielenie przeprowadzano na mokro w ok. 50-60 cm³ 2-propanolu. Masa pojedynczego wsadu proszku kompozytowego wynosiła 47-51 g. Całkowity stopień wypełnienia objętości komory zawierał się w przedziale 0,7-0,8.



Rys. 6.16. Piec próżniowy 2500 firmy PHU MAROTTI Zielona Góra, z grafitowym elementem grzejnym: 1. szafa sterująca; 2. obudowa komory pieca; 3. transformator zasilający; 4 pompa wysokiej próżni; 5. odprowadzenie gazów do pompy wstępnej. Maksymalna temperatura pracy 2500°C. Precyzja sterowania temperaturą $\pm 1^\circ\text{C}$. Dwustopniowy system pomp próżniowych: pompa wstępna – rotacyjna TRIVAC D25B i pompa wysokiej próżni – dyfuzyjna, olejowa DIP3000, obie firmy Leybold Vakuuum GMBH. System pomp umożliwił uzyskanie ciśnienia w komorze grzejnej na gorąco, bez gazowania próbek, na poziomie nie wyższym niż 0,05 Pa.



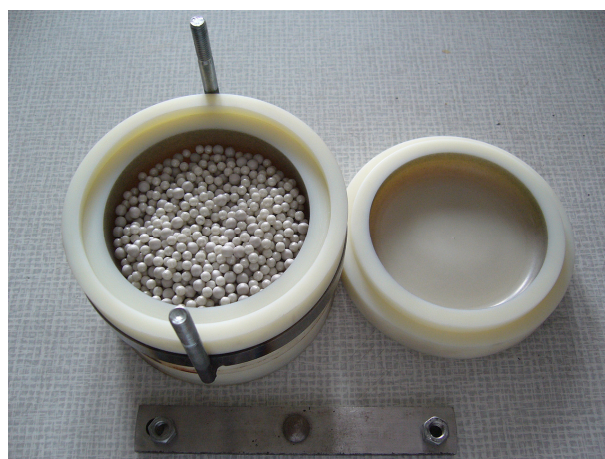
Rys. 6.17. Schemat obróbki cieplnej w trakcie syntezy proszków kompozytowych metodą krystalizacji *in situ* wtrąceń nietlenkowych pośród ziaren fazy cyrkonowej.

Granulowanie przeprowadzono metodą wielokrotnego (10 razy) przecierania zmielonych, wysuszonych proszków przez sito o wielkości oczka wynoszącej 0,1 mm. Na tym etapie wprowadzano również 3% środka poślizgowego – 10% zawiesina oleju F-15 w wodzie.

a)



b)



Rys. 6.18. a) Młyn obrotowo-wibracyjny konstrukcji J. Sidora (AGH), użyty w trakcie mielenia proszków kompozytowych na bazie mieszanin 2,5Yko i 2,5Yba; b) komora młyna z poliamidu wraz z mielnikami 3Y-TZP. Amplituda i częstotliwość drgań komory: 7 mm i 11 Hz.

6.4. Konsolidacja proszków kompozytowych i obróbka końcowa spieków

Konsolidacja proszków kompozytowych i obróbka końcowa spieków przebiegała zgodnie z następującą sekwencją operacji jednostkowych:

- a) **Formowanie wyprasek.** Kształt i zagęszczenie wstępne surowym próbkom nadawano prasując jednoosiowo pod ciśnieniem 50-60 MPa granulaty proszków kompozytowych. Stosowano formy ceramiczne (3Y-TZP) lub stalowe o przekroju okrągłym lub kwadratowym. Średnice form okrągłych wynosiły 12, 20 i 50 mm, a długość boku formy kwadratowej 17 mm. Następnie kształtki poddawano ostatecznemu prasowaniu izostatycznemu na zimno pod ciśnieniem 300 MPa, które działało przez 30 sekund. Widok ogólny urządzenia do prasowania izostatycznego znajduje się na Rys. 6.19. Po prasowaniu izostatycznym, stosunek wysokości wyprasek do długości wymiaru poprzecznego zawierał się w przedziale 0,06-0,5.
- b) **Spiekanie** prowadzono w piecu próżniowym przedstawionym na Rys. 6.16. Zakres temperatur spiekania wynosił 1450-1600°C. Szybkość narastania temperatury ustalono na 10°C/min. Czas przetrzymywania próbek w temperaturze maksymalnej wynosił 2 godz. Rys. 6.20 przedstawia szczegółowy diagram obrazujący sposób obróbki cieplnej w trakcie spiekania kompozytów. W trakcie spiekania całkowite ciśnienie w piecu było mniejsze niż 0,05 Pa, a próbki spoczywały na podkładkach z węgliku krzemu.
- c) **Obróbka końcowa spieków** polegała na wykonaniu zglądów próbek. Wstępna obróbka ścierna dokonywana była za pomocą tarcz polerskich zawierających proszek diamentowy o gradacji 120, 220, 600, 1200. Polerowanie powierzchni prowadzona na suknach polerskich zwilżonych zawiesiną proszku diamentowego o wielkości ziaren 3, 1 oraz 0,25 μm . Belki do badań wytrzymałościowych o przekroju nominalnym 2x2 mm i długości 23 mm były wycinane za pomocą piły diamentowej z obustronnie polerowanych płytek o wymiarach

23x23x2 mm, wytworzonych z użyciem cylindrycznych wyprasek o średnicy 50 mm. Następnie wykonywano fazowanie krawędzi beleczek pod kątem 45°. Do obróbki spieków wykorzystywano urządzenia i materiały ściernie firmy Struers.

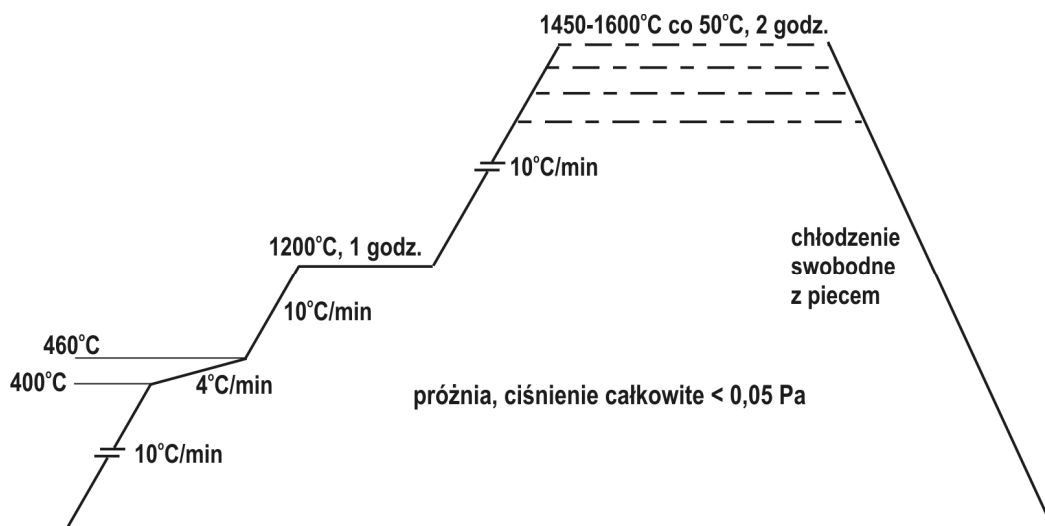
a)



b)



Rys. 6.19. a) Widok ogólny urządzenia do prasowania izostatycznego na zimno firmy National Forge Europe, Belgia (maksymalne ciśnienie prasowania 400 MPa): 1. pulpit sterowniczy, 2. komora ciśnieniowa, 3. pompy wysokociśnieniowe. b) Wnętrze komory wysokociśnieniowej. Widoczny pojemnik z próbkami, zanurzony w medium olejowo-wodnym przenoszącym ciśnienie.



Rys. 6.20. Sposób obróbki cieplnej stosowanej w trakcie spiekania kompozytów.

7. Techniki, procedury, oprzyrządowanie badawcze

7.1. Badania składu fazowego proszków i spieków

Badania jakościowe i ilościowe składu fazowego proszków i spieków w temperaturze pokojowej, a także badania strukturalne, przeprowadzono z użyciem dyfraktometru promieniowania X holenderskiej firmy PANalytical, model X'Pert PRO, którego ogólny widok znajduje się na Rys.7.1.



Rys. 7.1. Dyfraktometr rentgenowski X'Pert PRO firmy PANalytical [122]. W komorze próbki częściowo widoczny jest goniometr wraz ze źródłem i detektorem promieniowania X.

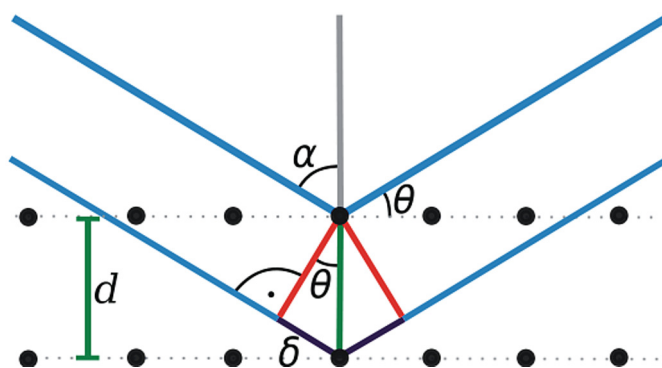
Pomiary prowadzono z użyciem promieniowania monochromatycznego o długości fali 0,1540598 nm, odpowiadającej linii emisyjnej $K_{\alpha 1}$ miedzi. Stosowano tzw. gięty monochromator Johanssona, wykonany z monokryształu germanu. Do detekcji promieniowania wykorzystano paskowy detektor półprzewodnikowy. Krok analizy wynosił $0,008^\circ$, a jej zakres przynajmniej $20-90^\circ$ w skali 2θ .

Przygotowanie materiału badawczego do analiz obejmowało selekcję frakcji o ziarnach nie większych niż $\sim 63 \mu\text{m}$ w przypadku proszków lub wykonanie zglądu w przypadku spieków.

Nie wchodząc w szczegóły fizyczne dyfraktometrii, w tym rentgenowskiej, na potrzeby powyższego rozdziału warto jedynie przypomnieć, że analiza jakościowa składu fazowego ciał krystalicznych opiera się w tym przypadku na tzw. prawie Wulfa-Braggów, sformułowanym w 1913 roku. Prawo to jest w istocie warunkiem tzw. interferencji konstruktywnej zachodzącej między fotonami monochromatycznego promieniowania ulegającego dyfrakcji na atomach kryształu. Powszechnie przyjęty zapis matematyczny tegoż warunku wiąże długość fali promieniowania λ z charakterystycznymi dla danej fazy krystalicznej odległościami międzypłaszczyznowymi d oraz kątem padania wiązki promieniowania θ , definiowanym jako kąt między wiązką promieni pierwotnych i płaszczyzną kryształu (Rys. 7.2). Zapis ten jest następujący:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7.1).$$

przy czym: $\lambda < 2d$; n – jest tzw. rzędem ugięcia – liczba całkowita.



Rys. 7.2. Geometria dyfrakcji promieni (np. X) na atomach „górnej” i „dolnej” płaszczyzny atomowej. Konstruktywna interferencja fotonów „górnego” i „dolnego” promienia nastąpi tylko wtedy, gdy różnica dróg optycznych 2δ będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali λ .

Analizę ilościową, a także badania strukturalne proszków i spieków, prowadzi się z użyciem tzw. metody Rietvelda [123-124], która jest matematycznym sposobem dopasowania mierzonych dyfraktogramów do dyfraktogramu symulowanego na podstawie szeregu parametrów, m.in.: geometrii komórki elementarnej danej struktury krystalicznej, położenia i rodzaju atomów ją budujących, parametrów samego dyfraktogramu, takich jak: tzw. czynnik skali kodujący między innymi uła-

mek wagowy danej fazy w mieszaninie, parametry kształtu pików sygnału dyfrakcyjnego, współczynniki tła sygnału i wiele innych. Poprzez szereg iteracji procedury Rietvelda następuje minimalizacja błędu dopasowania pomiędzy dyfraktogramem zmierzonym i symulowanym. Przy czym minimalizacja ta dokonuje się na podstawie stopniowych modyfikacji opisanych wyżej parametrów wejściowych w z góry zadanej sekwencji, co ostatecznie prowadzi do uzyskania, w sposób numeryczny, wartości tychże parametrów, maksymalnie zbliżone do rzeczywistych (np. stałe sieciowe, udział wagowy danej fazy w mieszaninie, szerokości połówkowe pików sygnału dyfrakcyjnego, itp.).

Poza czynnikami skali oraz tła, symulowany dyfraktogram jest generowany w oparciu o tzw. znormalizowaną funkcję kształtu G_{jk} . W powyższej pracy korzystano z funkcji Pseudo-Voigt:

$$G_{jk} = \gamma^* \frac{c_0^{1/2}}{H_k \pi} [1 + c_0 x_{jk}^2]^{-1} + (1 - \gamma^*) \frac{c_1^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp[-c_1 x_{jk}^2] \quad (7.2).$$

gdzie: $c_0 = 4$, $c_1 = 4 \ln 2$; H_k jest szerokością połówkową (ang. akronim *FWHM*) k-tego refleksu dyfrakcyjnego Bragga; $x_{jk} = (2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$ przy czym $2\theta_i$ to kąt 2θ odpowiadający i-temu punktowi dyfraktogramu, a $2\theta_k$ to wyliczona pozycja k-tego pików Bragga uwzględniająca tzw. przesunięcie zerowego punktu pozycji licznika dyfraktometru; γ^* – tzw. parametr mieszania, którego wartość jest dopasowywana w trakcie kolejnych iteracji procedury Rietvelda. Parametr γ^* może przyjmować wartości od 0 do 1, prowadząc G_{jk} odpowiednio do funkcji Gaussa lub Lorentza.

Całość obliczeń związanych z metodą Rietvelda, a także jakościową analizę składu fazowego, wykonywano za pomocą programu komputerowego X'Pert HighScore Plus w wersji 2.1, wyprodukowanego przez PANalytical. Z powyższym programem połączona była baza danych dyfrakcji proszkowej PDF-2 wydana w roku 2004, zawierająca prawie 164 tysiące rekordów.

7.2. Badania wielkości krystalitów proszków kompozytowych

Średnie wielkości krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny krystalograficznej o wskaźnikach (h,k,l) wyznaczano z poszerzenia połówkowego odpowiednich pików dyfrakcyjnych. Stosowano przy tym zależność podaną przez Schererra [125]:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{b_{1/2} \cos \theta} \quad (7.3).$$

Gdzie: d_{hkl} – wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (h,k,l) , $b_{1/2}$ – „czysta” szerokość połówkowa pików dyfrakcyjnych, uwzględniająca wpływ poszerzenia aparaturowego wynoszącego $0,05^\circ$ w skali 2θ , λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego (tu: $0,1540598$ nm), θ – kąt odbłyску równy kątowi padania wiązki promieniowania (Rys. 7.2), K – tzw. czynnik kształtu, powszechnie przyjmuje się, że wynosi on $0,9$.

7.3. Analiza termiczna TG i DTA

Pomiary krzywych termogravimetrycznych (TG) oraz termogramów różnicowej analizy termicznej (DTA) wykonywane były w aparacie typu Derivatograph C węgierskiej firmy MOM Budapest. Urządzenie powyższe jest połączeniem termowagi o czułości wynoszącej $0,1$ mg i precyzyjnej termopary różnicowej. Pomiarzy przeprowadzano w powietrzu lub w argonie o czystości $99,999\%$. Masa pojedynczej próbki wynosiła $20-100$ mg. W trakcie pomiarów badane materiały umieszczane były w tygielkach platynowych, spoczywających na ramieniu termowagi i sprzężonych termicznie z jednym ze złączy termopary różnicowej. Drugie złącze sprzężone było z próbką odniesienia, którą stanowił proszek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Badania przeprowadzane były w trybie nieizotermicznego ogrzewania w zakresie $30-1000^\circ\text{C}$. Zmiany temperatury były liniowe w czasie, o dynamice przyrostu wyno-

szącej 10°C/min. Ogrzewanie komory pomiarowej zapewniał piec elektryczny sterowany przez wewnętrzne moduły urządzenia.

7.4. Pomiary powierzchni właściwej proszków

Powierzchnia właściwa proszków wyznaczana była metodą adsorpcyjną. Jako adsorbat stosowano azot (99,999%). Pomiary przeprowadzono w warunkach izotermicznych, w temperaturze wrzenia azotu pod ciśnieniem atmosferycznym (−196°C). Do obliczenia powierzchni właściwej wykorzystywano tzw. objętość monowarstwy a_m azotu związanego fizycznie z powierzchnią badanego ciała stałego (proszku). Objętość tę wyznaczano na podstawie pomiarów charakterystyki objętości azotu a zaadsorbowanego na powierzchniach swobodnych proszku przy danym ciśnieniu względnym adsorbentu x w stosunku do ciśnienia jego pary nasyconej w danej temperaturze (tu ciśnienia atmosferycznego). Przy czym, objętość adsorbentu, w danym punkcie ciśnienia względnego, wyznaczana była w warunkach równowagi pomiędzy adsorpcją i desorpcją. Powyższą charakterystykę wyznaczano w pięciu punktach zakresu ciśnień względnych wynoszącego 0,1-0,3. Pojemność monowarstwy obliczana była zaś w oparciu o model adsorpcji wielowarstwowej podany przez Braunauera, Emmetta i Teller, opisujący wyżej wymienione zjawisko tzw. izoterma BET (akronim od nazwisk twórców). W podanym wyżej zakresie izoterma BET jest funkcją liniową ciśnienia względnego w postaci:

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C-1)}{a_m C} x \quad (7.4)$$

przy czym: C jest to tzw. stała równowagi adsorpcji. Wyznaczając równanie tejże prostej, wyznacza się automatycznie wartości a_m i C .

Pojemność monowarstwy przeliczano następnie na powierzchnię właściwą proszku (S_w) w oparciu o znajomość powierzchni adsorbentu przekrywanej przez pojedynczą dwuatomową molekułę azotu, zwaną powierzchnią siadania i wynoszącą średnio 0,162 nm².

Wyznaczania izotermi adsorpcji dokonywano w urządzeniu NOVA 1200e firmy Quantachrome Instruments, USA (Rys. 7.3). Procedura pomiarowa obejmowała:

- a) próżniowe odgazowanie próbek w temperaturze 150°C, mające na celu desorpcję gazów związanych z powierzchnią swobodną ziaren proszków oraz usunięcie wilgoci z badanych próbek. Proces ten trwał do kilkunastu godzin, średnio 10-12;
- b) pomiar masy wysuszonego i odgazowanego proszku – wykonywany z dokładnością do 1 mg;
- c) pomiar izotermi BET i wyliczenie powierzchni właściwej BET dokonywane za pomocą oprogramowania dołączonego do urządzenia NOVA 1200e.



Rys. 7.3. Urządzenie NOVA 1200e firmy Quantachrome Instruments do ilościowej rejestracji adsorpcji par na ciele stałym: 1) port pomiarowy, 2) naczynie na czynnik ustalający izotermiczne warunki pomiaru – np. ciekły azot, 3) celki pomiarowe podłączone do portu próżniowego odgazowania próbek, 4) płaszcze grzejne, pozwalające na prowadzenie odgazowania w temperaturach 20-300 °C, 5) konsola sterująca.

7.5. Pomiary rozkładu wielkości cząstek proszków

Pomiary rozkładu wielkości cząstek w proszkach prekursorów zawierających TiO_2 wykonano techniką dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS).

Badania wykonywane były w zawiesinie wodnej danego proszku z użyciem urządzenia Zetasizer Nano ZS model ZEN3600 firmy Malvern Instruments. Zakres analizy wynosił $0,4-10^4$ nm. Temperatura próbek w trakcie badań stabilizowana była na poziomie $25,0^{\circ}\text{C}$. Zawiesina wodna proszku wykonywana była metodą ultradźwiękowej dyspersji jego cząstek w ciekłym medium. Czas nadźwiękawiania zawiesiny wynosił 1 minutę, przy mocy ultradźwięków wynoszącej ok. 100 W. Stabilizacja zawiesiny odbywała się na zasadzie elektrostatycznej, przez podniesienie pH zawiesiny do poziomu ≥ 9 , co w przypadku proszków ZrO_2 odpowiadało potencjałowi dzeta cząstek w zakresie około -30 mV.

Zasada fizyczna analizy DLS polega na pomiarze częstotliwości oscylacji cząstek w zawiesinie powodowanych ruchami Browna i powiązaniu zmierzonych wartości ze średnicą zastępczą cząstki. Praktyczna realizacja tego zagadnienia sprowadza się do rejestracji fluktuacji jasności światła laserowego ulegającego rozproszeniu przez ziarna fazy stałej w zawiesinie wodnej, alkoholowej, itp., a następnie poddaniu zmierzonego sygnału odpowiedniej obróbce matematycznej. Relacja pomiędzy wielkością cząstki a szybkością jej chaotycznych ruchów w zawiesinie (bezpośrednio związaną z częstotliwością tychże fluktuacji) opisana jest wzorem Stokesa-Einsteina [126], który może być zapisany następująco:

$$v \sim \mu = \frac{1}{6\pi\eta R} \quad (7.5).$$

gdzie: v – prędkość chaotycznych fluktuacji cząstki w zawiesinie mierzona w stałej temperaturze, μ – tzw. ruchliwość cząstki (ang. *mobility*), η – lepkość cieczy medium zawiesiny, R – promień kuli, do której przybliżany jest kształt cząstki.

7.6. Porozymetria rtęciowa

Rozkłady wielkości porów w wypraskach proszków kompozytowych wyznaczane były metodą porozymetrii rtęciowej. Wykorzystywano urządzenie typu PoreMaster-60 firmy Quantachrome Instruments, pracujące w trybie krokowym. Poje-

dyncza analiza zawierała ok. 70-215 punktów pomiarowych. Pomiarów przeprowadzono w zakresie ciśnień rtęci od 138 kPa do 409 MPa, co odpowiadało zakresowi średnic porów od 10,6 μm do 3,5 nm, przy czym w obliczeniach przyjęto cylindryczny kształt poru.

Ze względu na to, że kąt zwilżania rtęcią β większości ciał stałych jest większy niż 90° rtęć tworzy w porach menisk wypukły. W konsekwencji do immersji poru cieczą potrzebne jest wytworzenie różnicy ciśnień Δp po obu stronach menisku. Zasada fizyczna pomiarów bazuje na związku Δp z średnicą porów d . Przy założeniu cylindrycznego kształtu pustek zależność ta przyjmuje postać równania Washburna [127]:

$$\Delta p = -\frac{4\gamma \cos \beta}{d} \quad (7.6)$$

gdzie dodatkowo γ to napięcie powierzchniowe rtęci.

Wartość Δp jest równa ciśnieniu hydrostatycznemu rtęci, gdy wewnątrz porów panuje ciśnienie bliskie 0. Warunki takie uzyskuje się poprzez odpompowanie próbki przed pomiarem za pomocą pompy rotacyjnej. W opisywanych analizach stosowano ewakuację do ciśnienia ~ 3 Pa.

7.7. Mikroskopia elektronowa

Obserwacje mikrostruktury spieków i morfologii proszków wykonywano w mikroskopach elektronowych. Stosowano urządzenia skaningowe i transmisyjne (SEM, TEM).

Badania SEM przeprowadzono za pomocą mikroskopu Nova NanoSEM230 firmy FEI, pracującego z detektorem elektronów wstecznie rozproszonych (*BSD*), lub w trybie niskiej próżni (*LVD*). Napięcia przyspieszające wiązkę elektronów miały wartość do 18 kV. W trakcie obserwacji wykonywano również mikroanalizy punktowe składu chemicznego wybranych obszarów próbki metoda spektroskopii dyspersji energii (*EDS*) charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego

przez próbkę pod wpływem wzbudzenia jej atomów przez elektrony wiązki pierwotnej.

Obserwacje TEM proszków i spieków przeprowadzono dwoma przyrządami. Pierwszym z nich był mikroskop JEOL JEM1011, którego źródło elektronów pracowało przy napięciu przyspieszającym 100kV. Drugim urządzeniem był mikroskop firmy FEI, typ Tecnai 20 D418 S-Twin, pracujący również w trybie skanującym (STEM). Napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wynosiło 200 kV. W trakcie obserwacji, w powyższym mikroskopie, mikrostruktury wybranych spieków wykonywano również mapy składu pierwiastkowego wybranych obszarów. Stosowano w tym celu detektor charakterystycznego rentgenowskiego.

Przygotowanie preparatów do badań było typowe. W przypadku proszków preparat wykonywano przez naniesienie alkoholowej zawiesiny ziaren na błonkę węglową przewodzącą prąd elektryczny. Spieki, przed badaniami w SEM, były polerowane, a następnie napyłane cienką warstwą węgla, a przed analizami w TEM/STEM ścienianie jonowo.

7.8. Pomiary gęstości pozornej

Gęstość pozorną spieków wyznaczana była metodą Archimedesusa. Pomiary wykonywano w wodzie o temperaturze pokojowej. Korzystano z następującej zależności opisującej gęstość pozorną próbki ρ :

$$\rho = \frac{m_s}{m_n - m_h} \rho_{H_2O} \quad (7.7)$$

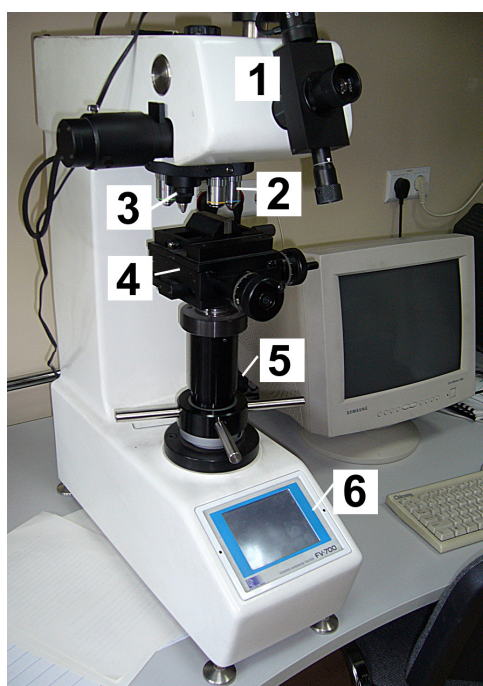
gdzie: m_s – masa próbki wysuszonej próbki, m_n – masa próbki nasyconej wodą, m_h – masa próbki ważonej w wodzie, ρ_{H_2O} – gęstość wody w temperaturze pomiaru.

Ważenia wykonywano na wadze analitycznej o dokładności 0,1 mg.

Gęstość pozorną wyprasek proszków kompozytowych wyznaczano metodą geometryczną, ważąc wysuszone wypraski i wyznaczając ich objętość z wymiarów geometrycznych.

7.9. Pomiary twardości i mikrotwardości

Twardości i mikrotwardości spieków wyznaczano metodą wgłębnikową, stosując piramidkę Vickersa. Pomiary wykonywano na przyrządach FV-700 i FM-700, odpowiednio w przypadku twardości i mikrotwardości. Oba urządzenia wyprodukowane były przez firmę Futur-Tech, Tokio, Japonia. W skład urządzeń wchodził mikroskop optyczny umożliwiający pomiary geometrii odcisku z dokładnością ok. 0,1 μm oraz układ kontrolujący siłę przykładaną do wgłębnika (Rys. 7.4).



Rys. 7.4. Twardościomierz FV-700 firmy Futur-Tech, Japonia: 1) okular mikroskopu wraz z układem pomiaru długości obserwowanych obiektów, 2) obiektywy mikroskopu na światło odbite, 3) wgłębnik Vickersa zamontowany w układzie przykładającym siłę, 4) stół przedmiotowy z regulacją położenia próbki, 5) pokrętko nastawnika siły obciążającej wgłębnik – pokrętko to znajduje się na ścianie bocznej obudowy urządzenia, 6) wielofunkcyjny wyświetlacz wyniku pomiaru i kontroli jego parametrów i funkcji twardościomierza.

Twardość Vickersa wyznaczano przy sile wynoszącej 9,81 i 98,1 N, natomiast mikrotwardość przy 0,981 N. Odciski wykonywano na polerowanych powierzchniach próbek, obciążając wgłębnik przez 10 sekund.

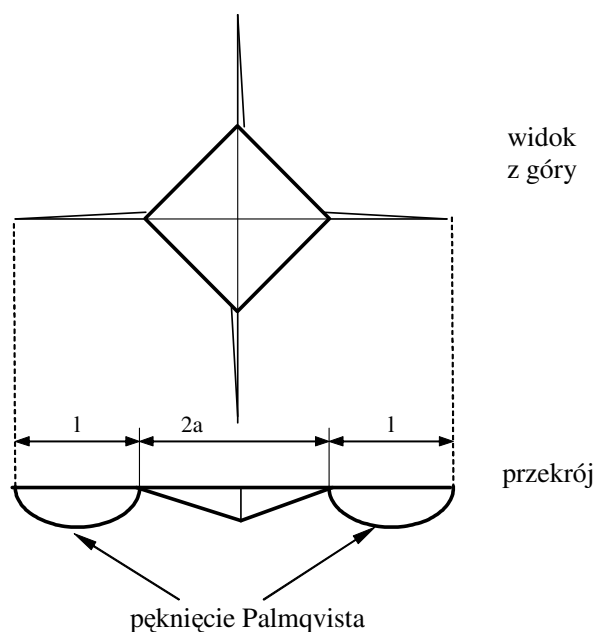
Obliczenia twardości H_V oparto na zależności danej następującym równaniem:

$$H_V = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2} \quad (7.8)$$

gdzie: F oznacza siłę działającą na wgłębnik, a d to średnica odcisku o przekroju kwadratowym.

7.10. Pomiary odporności na kruche pękanie (K_{Ic})

Współczynnik krytycznej intensywności naprężeń (K_{Ic}) mierzono metodą nakłuc Vickersa. Nakłucia wykonywano na tym samym przyrządzie, co nakłucia potrzebne do wyznaczenia twardości, obciążając wgłębnik siłą 98,1 N. W obliczeniach posłużono się modelem zakładającym, że pęknięcia powstające podczas nakłuwania przyjmują konfigurację Palmqvista (Rys. 7.5).



Rys. 7.5. Geometria pęknięć Palmqvista powstałych przez wciskanie piramidki Vickersa w próbkę spieku ceramicznego.

Jeśli stosunek średniej długości pęknięć l do połowy długości przekątnej odcisku a jest większy/równy 0,25 i mniejszy/równy 2,5, to zależność pomiędzy

K_{Ic} i wymiarami geometrycznymi odcisku oraz pęknięć jest dana wzorem Niihary [128-129]:

$$K_{Ic} = 0,035 \cdot \phi^{-0,6} \cdot H^{0,6} \cdot E^{0,4} \cdot a \cdot l^{-0,5} \quad (7.9)$$

gdzie: H – twardość (Vickersa), E – moduł Younga, $\phi = H/\sigma_y$, przy czym σ_y jest naprężeniem powodującym odkształcenie materiału pod wpływem działania wglębniaka Vickersa. Niihara podaje, że współczynnik $\phi \cong 3$. Zatem wzór (7.9) przybiera prostszą, stosowaną przez autora powyższej pracy, postać:

$$K_{Ic} = 0,018 \cdot H^{0,6} \cdot E^{0,4} \cdot a \cdot l^{-0,5} \quad (7.10).$$

Moduł Younga kompozytów oszacowano w oparciu o zależność zaproponowaną dla kompozytów ziarnistych przez Ravichandrana [130]:

$$E = \frac{(cE_w E_o + E_o^2)(1+c)^2 - E_o^2 + E_w E_o}{(cE_w + E_o)(1+c)^2} \quad (7.11)$$

gdzie: E_w i E_o – moduły Younga odpowiednio wtrąceń i osnowy, c – parametr związany z ułamkiem objętościowym V wtrąceń w kompozycie:

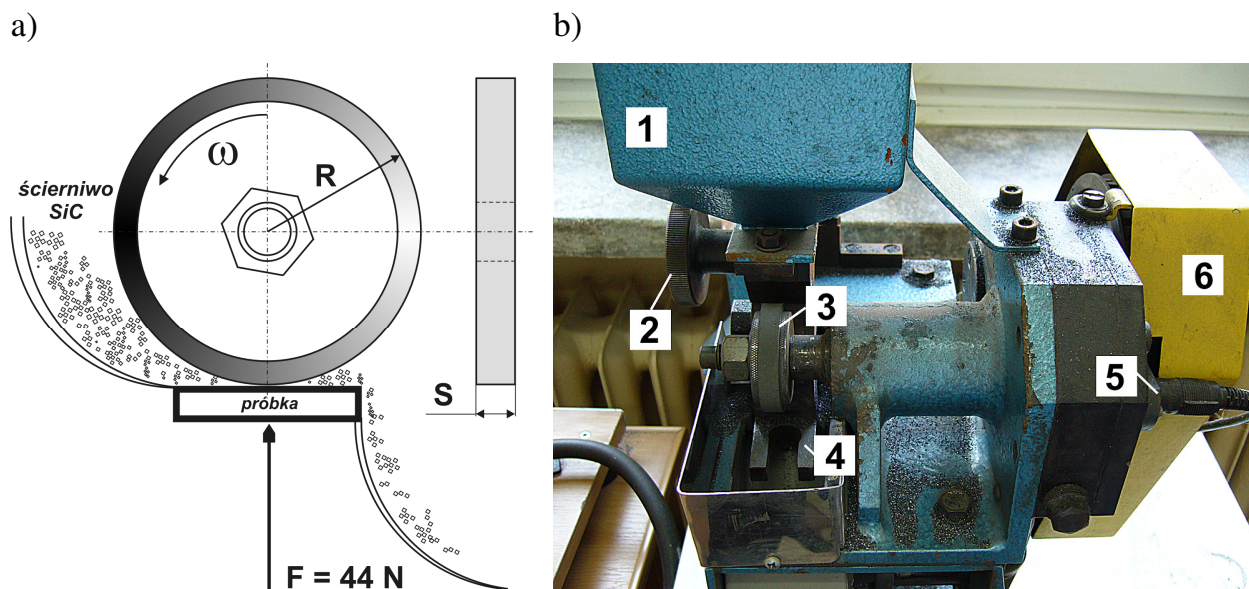
$$c = \left(\frac{1}{V}\right)^{1/3} - 1 \quad (7.12).$$

Obliczenia prowadzono w oparciu o następujące moduły Younga faz składowych spieków: 200 GPa – ZrO_2 [60], 560 GPa – TiB_2 [76], 497 GPa – TiC [131]. Dla roztworów stałych $Zr(C,B)$ -I/II przyjęto moduł Younga ZrC o wartości 392 GPa [132].

7.11. Pomiary odporności na ścieranie

Odporność spieków na zużycie ściernie sprawdzono za pomocą testu „Dry Sand” nawiązującego do normy ASTM G 6585 [133]. Próby polegały na pomiarze objętości materiału usuwanego przez bieżnię gumowej rolki o średnicy 49 mm i szerokości 8,3 mm, na którą w sposób ciągły podawane było ścierniwo SiC o średnicy ziaren 0,4-0,5 mm (Rys. 7.6a). Wydatek ścierniwa zapewniał pewien nadmiar w stosunku do ilości karborundu, która mogła w danym czasie dostać się w obszar obróbki ścierniej. Pojedynczy test składał się z 2000 obrotów rolki, dociskanej do badanego materiału z siłą 44 N. Objętość zużycia ściernego wyznaczano na podstawie znajomości gęstości pozornej spieku i różnicy jego mas przed i po teście. Masę próbki wyznaczano z dokładnością do 0,1 mg.

Powyższe testy przeprowadzano na urządzeniu T-07 produkcji Międzyresortowego Centrum Eksploatacji Majątku Trwałego Radom, które umożliwiało programowanie ilości obrotów rolki przenoszącej ścierniwo (Rys. 7.6b).

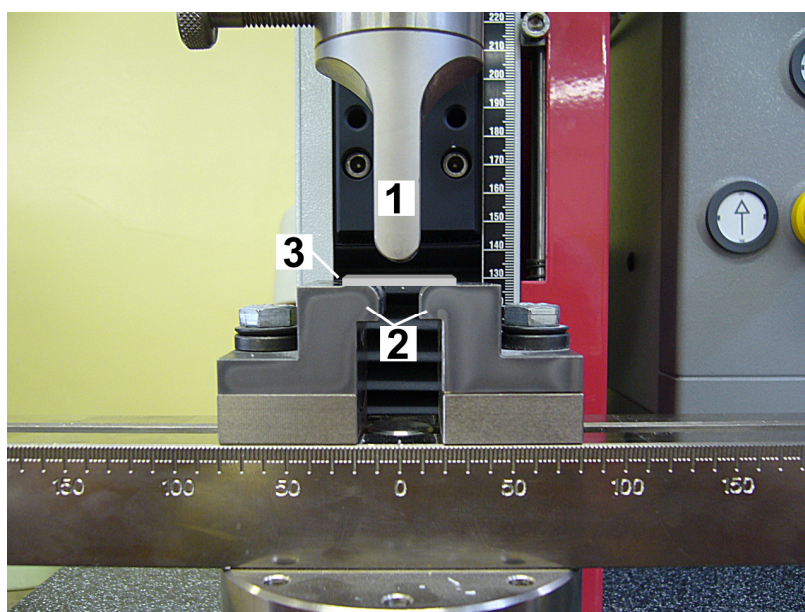


Rys. 7.6. a) Schemat testu odporności abrazyjnej próbek – „Dry Sand”. Ścierniwo SiC w formie proszku o średnicy ziaren 0,4-0,5 mm. $R = 24,5\text{ mm}$, $S = 8,3\text{ mm}$, $\omega = 1\text{ obr./s}$, całkowita ilość obrotów rolki o średnicy „R” wynosiła 2000. b) Widok ogólny urządzenia do testów „Dry Sand”: 1) zbiornik ścierniwa, 2) śruba regulacji wydatku ścierniwa, 3) rolka bieżni, 4) uchwyt próbki, 5) czujnik ilości obrotów rolki z przewodem sygnałowym połączonym z programowanym licznikiem, 6) przekładnia pasowa napędu rolki.

7.12. Pomiary wytrzymałości mechanicznej

Wytrzymałość mechaniczną spieków badano metodą trójpunktowego zginania próbek o przekroju prostokąta i nominalnych wymiarach 2x2x25 mm. Przygotowanie belek do pomiarów obejmowało polerowanie ich powierzchni, podlegających w trakcie testu naprężeniom rozciągającym i ściskającym, jak również wykonanie sfazowań krawędzi. Rejestrację siły niszczącej prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej typu Z2.5 firmy Zwick/Roell, połączonej z komputerem PC służącym do sterowania i akwizycji danych. Dla każdego z badanych materiałów wykonywano minimum 7 pojedynczych pomiarów.

Konfiguracja testu przedstawiona jest na Rys. 7.7. Stosowano 20 milimetrowy rozstaw podpór (2). Szybkość przesuwu trawersy (1) ustawiano na 2 mm/min. Promienie krzywizn elementów podpór i trawersy, stykających się z próbką, wynosiły 5 mm.



Rys. 7.7. Konfiguracja testu trójpunktowego zginania w maszynie wytrzymałościowej Z2.5 firmy Zwick/Roell. 1) Ruchoma trawersa wywierająca siłę; 2) podpory; 3) próbka o przekroju prostokątnym.

Wytrzymałość na zginanie (σ_{zg}) wyliczana była na podstawie następującego równania:

$$\sigma_{zg} = \frac{3F_{\max}l}{2bh^2} \quad (7.13)$$

gdzie: F_{\max} – siła niszcząca, l – rozstaw podpór = 20 mm, b , h – odpowiednio szerokość i wysokość przekroju próbki.

8. Materiały kompozytowe wytwarzane metodą *in situ* z mieszanin prekursorów o stałej zawartości TiO₂

Prezentacja wyników badań została podzielona na dwie części. W pierwszej z nich (Rozdział 8), opisano wyniki badań mających na celu wyznaczenie optymalnej temperatury otrzymywania proszków kompozytowych Y-ZrO₂/TiB₂ metodą krystalizacji wtrąceń *in situ*. Bazowano przy tym na proszku prekursorze o stałej zawartości TiO₂, wynoszącej 18% molowych, tj. na nanoproszku oznaczonym 2,5Y. Przebadano również wpływ rodzaju prekursora boru (H₃BO₃ lub bor amorficzny) na właściwości proszków kompozytowych i ich spieków. Wykorzystano w tym celu dwie mieszaniny będące podstawą syntezy proszków kompozytowych, tj. układy 2,5Yko i 2,5Yba (Tabela 6.5, Rozdz. 6.3). Selekcja optymalnego prekursora boru i najlepszej temperatury syntezy proszku kompozytowego opierała się między innymi na badaniach składu fazowego proszków kompozytowych, jak również właściwości mechanicznych spieków otrzymywanych w temperaturze 1500°C.

W drugiej części (Rozdział 9), opisano wyniki badań mających na celu sprawdzenie możliwości sterowania zawartością TiB₂ w proszkach kompozytowych poprzez zmianę ilości TiO₂ zawartej w wyjściowych nanoproszkach o oznaczeniu 20Ti do 50Ti (Tabela 6.1, Rozdz. 6.2). Proszki kompozytowe otrzymywano w stałej temperaturze wynikającej z wniosków badań zaprezentowanych w pierwszej części. Bazowano na mieszaninach prekursorów proszku kompozytowego o oznaczeniu 20Ti_BA – 50Ti_BA (Tabela 6.5, Rozdz. 6.3). Selekcja prekursora boru również była związana z wnioskami z pierwszej części całościowego eksperymentu. Następnie optymalizowano temperatury spiekania proszków kompozytowych o różnej zawartości TiB₂. Przebadano zakres 1450-1600°C. Przedstawiono wpływ warunków konsolidacji i ilości TiB₂ w spiekach na ich właściwości mechaniczne. Wybrane spieki kompozytowe poddano badaniom aplikacyjnym, mającym na celu określenie trwałość narzędzi skrawających wykonanych z tych spieków w trakcie obróbki stali i żeliwa metodą skrawania bez stosowania chłodzenia.

8.1. Skład fazowy proszków kompozytowych

Wyniki pomiarów składu fazowego przedstawiono na Rys. 8.1-8.3. Dyfraktoqramy rentgenowskie pokazują złożony obraz składu fazowego badanych proszków zależny od użytego prekursora boru oraz temperatury obróbki cieplnej. W proszkach wykryto następujące fazy: odmiany polimorficzne roztworów stałych dwutlenku cyrkonu o symetrii tetragonalnej, regularnej i jednoskośnej, TiB_2 , TiC , ZrB_2 , $Zr(C,B)$ -I, $Zr(C,B)$ -II, $Zr(C,B)$ -III, $ZrSi$, YBO_3 i Y_2O_3 . Fazy $Zr(C,B)$ -I, $Zr(C,B)$ -II i $Zr(C,B)$ -III są izostrukuralne względem siebie, a także względem ZrC i ZrB [134]. Są to prawdopodobnie roztwory stałe węgla w ZrB lub boru w ZrC .

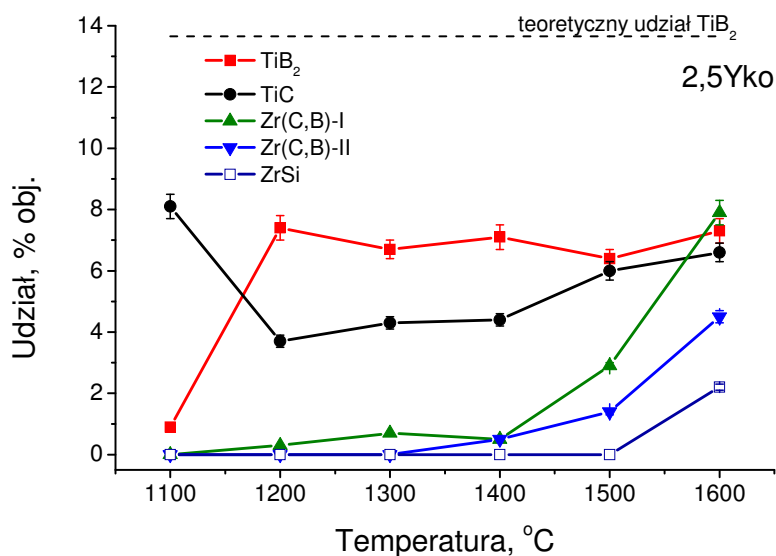
Podstawowa różnica w składzie fazowym proszków serii 2,5Yko i 2,5Yba polegała na występowaniu TiC w znacznych ilościach ($3,7\pm 0,2$ do $8,1\pm 0,4\%$ obj.) w przypadku serii wykorzystującej kwas ortoborowy (2,5Yko), podczas gdy proszki syntezowane w oparciu o pierwiastkowy bor (2,5Yba) nie zawierały TiC , z wyjątkiem temperatury $1100^\circ C$ (Rys. 8.2). Udział wtrąceń TiB_2 w proszkach serii 2,5Yba był zbliżony do maksymalnej wartości obliczonej na podstawie równań reakcji (6.1)-(6.2), wynoszącej $13,7\%$ obj. Proszek kompozytowy 2,5Yba otrzymany w temperaturze $1300^\circ C$ pozbawiony był cząstek drugorzędowych, czyli faz nietlenkowych innych niż TiB_2 . Zawierał on natomiast $12,6\pm 0,6\%$ obj. TiB_2 , co stanowiło $92\pm 4\%$ wartości oczekiwanej.

Niezależnie od użytego prekursora boru, udział cząstek drugorzędowych wzrastał po przekroczeniu $1300^\circ C$, chociaż w proszkach serii 2,5Yko wzrost ten rozpoczął się już w $1200^\circ C$.

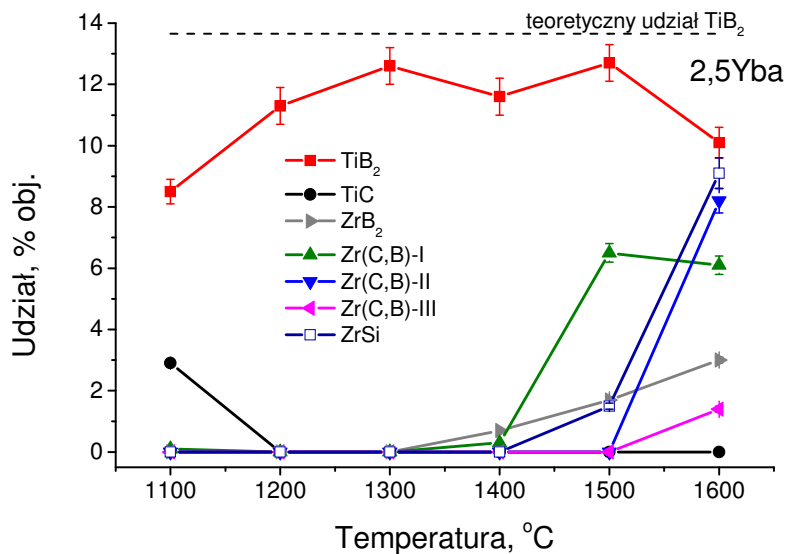
Występowanie znacznych ilości TiC w proszkach wytworzonych z użyciem źródła boru w formie B_2O_3 , powstającego z H_3BO_3 , potwierdza dwustopniowość reakcji karbotermicznej redukcji TiO_2 i B_2O_3 zgodnie z równaniami (3.2)-(3.3). Wniosek ten jest zbieżny z cytowanymi wcześniej pracami Kima i Kanga [85]. Ponadto sugeruje to dużą konkurencyjność termodynamiczną procesów tworzenia TiB_2 i TiC odpowiednio według reakcji (6.1) i (6.3) – tożsamej z (3.3), co jest w zupełności zgodne z obliczeniami granicznych ciśnień parcjalnych i powiązanych z nimi zmian entalpii swobodnej danej reakcji (Rys. 6.1). Być może dlatego nie jest w ogóle możliwe uzyskanie przez karbotermiczną redukcję B_2O i TiO_2 wtrąceń TiB_2 bez fazy TiC .

reakcji (6.2). Tym czynnikiem mogłaby być wolniejsza w niskich temperaturach dyfuzja atomów boru względem węgla w obszarze frontu reakcji, np. w ziarnie roztworu stałego ZrO_2 . Niemniej jednak po przekroczeniu tegoż progu energetycznego wydaje się, że kinetyka tworzenia TiB_2 według reakcji (6.2) jest wybitnie większa niż kinetyka karbotermicznej redukcji TiO_2 – równanie (6.3). Jest na tyle duża, że praktycznie cały węgiel zawarty w prekursorze jest konsumowany w procesie (6.2) i nie może być już użyty do tworzenia TiC .

a)



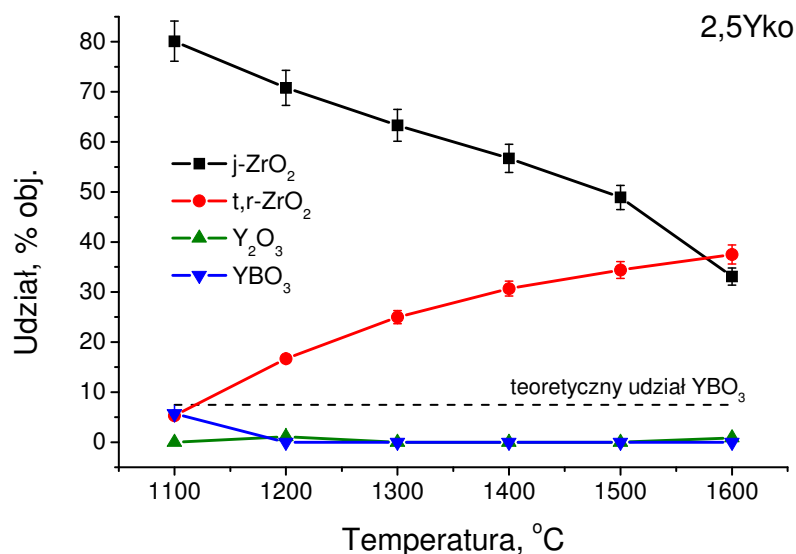
b)



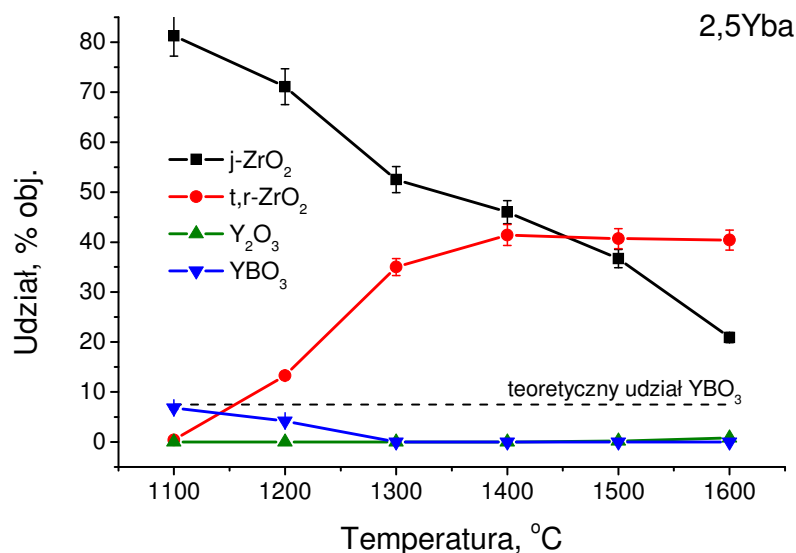
Rys. 8.2. Udział wtrąceń TiB_2 oraz drugorzędowych faz nietlenkowych w funkcji temperatury otrzymywania niemielonych proszków kompozytowych: a) serii 2,5Yko, b) serii 2,5Yba.

Wyniki dotyczące zmian zawartości faz cyrkonowych pokazane na Rys. 8.3 wskazują na postępujące wraz z temperaturą zmniejszanie się udziału odmiany o symetrii jednoskośnej kosztem wzrostu udziału sumy odmian o symetrii tetragonalnej i regularnej. Jest to prawdopodobny skutek procesu odtlenienia i stabilizacji fazy regularnej za pomocą powstających wakancji tlenowych.

a)



b)



Rys. 8.3. Udział faz dwutlenku cyrkonu oraz faz itrowych w funkcji temperatury otrzymywania niemielonych proszków kompozytowych: a) serii 2,5Yko, b) serii 2,5Yba. Fazy oznaczone j-ZrO₂ oraz t,r-ZrO₂ są roztworami stałymi ZrO₂ o jednoskośnej (j) lub tetragonalnej i regularnej (t,r) symetrii komórki elementarnej.

Wysoki udział fazy jednoskośnej proszków obu serii syntezowanych w zakresie 1100-1300°C spowodowany był destabilizacją układu związaną z segregacją itru wydzielającego się z roztworu stałego ZrO_2 w postaci YBO_3 (Rys. 8.3). Udział tej fazy zmniejszał się ze wzrostem temperatury, sugerując jej rozkład na tlenki itru i boru o czym świadczy wynik pomiarów dla próbki 2,5Yko/1200°C (Rys. 8.3a). Skutkiem rozkładu YBO_3 było ponowne dostabilizowanie roztworu stałego ZrO_2 tlenkiem itru, dające dodatkowy przyczynek do zmniejszenia się udziału fazy jednoskośnej, obserwowany szczególnie wyraźnie w przypadku serii 2,5Yba (Rys. 8.3b). Dodatkowym czynnikiem akcelerującym spadek zawartości j- ZrO_2 powyżej 1400-1500°C było rosnące zużywanie się ZrO_2 w reakcji tworzenia faz $Zr(C,B)$ -I i $Zr(C,B)$ -II. Nie zużywany w tej reakcji Y_2O_3 rozpuszczał się w pozostałej ilości roztworu stałego ZrO_2 , zwiększając w nim swoje stężenie.

Występowanie $ZrSi$ (Rys. 8.1-8.2) należy wiązać z reaktywnością SiC , z którego wykonany był tygiel, w stosunku do umieszczonej w nim mieszaniny nanoproszku cyrkonioowego i pozostałych reagentów.

Przedstawione wyniki badań składu fazowego pokazują, że tylko w przypadku zastosowania pierwiastkowego boru możliwe jest wytworzenie cyrkonioowych proszków kompozytowych zawierających wyłącznie TiB_2 jako fazę wtrąceń. Drugim warunkiem jest zastosowanie w trakcie otrzymywania proszku kompozytowego temperatury wynoszącej 1300°C. Unika się w ten sposób segregacji faz itru z roztworu stałego ZrO_2 i syntezy drugorzędowych wtrąceń nietlenkowych.

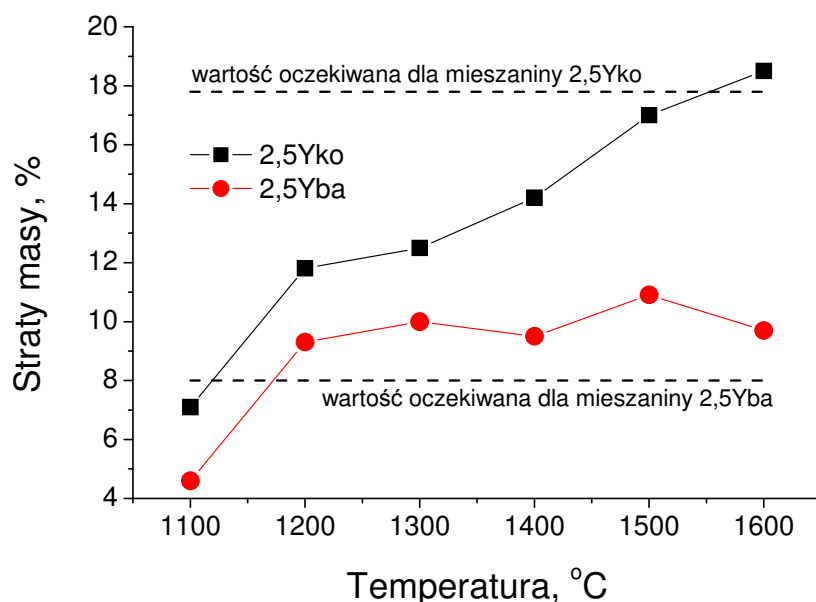
8.2. Ocena stopnia przereagowania mieszanin prekursorów proszków kompozytowych

Kontrola masy mieszaniny substratów przed i po obróbce cieplnej umożliwiła wyznaczenie strat masy towarzyszących syntezie (Rys. 8.4), na które składają się produkty gazowe w postaci tlenku węgla powstającego w wyniku zajścia reakcji (6.1) i (6.22), wilgoci desorbowanej z substratów proszkowych i prawdopodobnego, w przypadku serii 2,5Yko, procesu parowania B_2O_3 po jego stopieniu. Na Rys. 8.4 naniesiono dodatkowo wartości strat masy obliczonych przy założeniu, że całkowity ubytek

masy proszków spowodowany jest wydzielaniem CO zgodnie z reakcjami (6.1) i (6.2) odpowiednio w przypadku serii 2,5Yko i 2,5Yba. Wydzielanie tlenku węgla można wiązać ze stopniem zużycia węgla w danej reakcji, a więc i stopniem przereagowania mieszaniny prekursorów proszków kompozytowych.

Porównanie wartości zmierzonych z obliczonymi prowadzi do wniosku, że mieszaniny serii 2,5Yba są całkowicie przereagowane po obróbce cieplnej w temperaturach nie niższych od 1200°C.

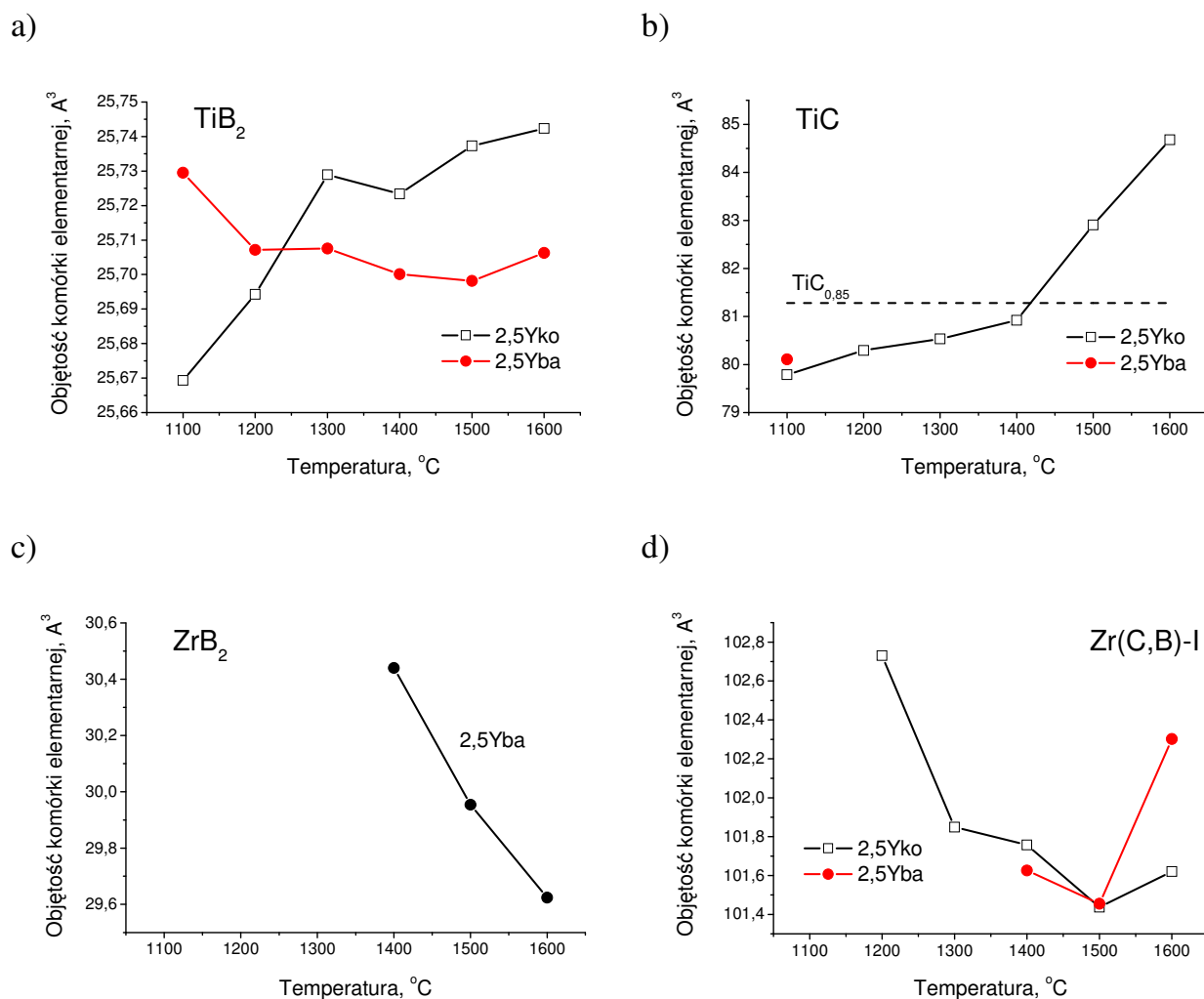
W przypadku serii 2,5Yko obserwuje się dość znaczne odstępstwo od wartości obliczonych do temperatury 1400°C. Co sugeruje, że proces wspólnej, karbotermicznej redukcji B_2O_3 i TiO_2 jest w znacznym stopniu hamowany przez tworzenie TiC (Rys. 8.2a), związane z 2,5-krotnie mniejszą konsumpcją węgla, a więc i z mniejszym wydzielaniem tlenku węgla – równania reakcji (6.1) i (6.3). Powyżej 1400°C nie następuje wzrost zawartości TiB_2 i TiC w proszkach 2,5Yko. W związku z tym, wzrost zużycia węgla, wyrażający się wzrostem strat masy mieszaniny reakcyjnej, wynika z zachodzenia reakcji tworzenia faz roztworów stałych Zr(C,B) w reakcjach analogicznych do procesów opisanych równaniami (6.4) i (6.5).



Rys. 8.4. Straty masy towarzyszące syntezie proszków kompozytowych serii 2,5Yko i 2,5Yba w funkcji temperatury. Przedstawiono również wartości oczekiwane na podstawie równań reakcji (6.1) i (6.2).

8.3. Struktura wtrąceń nietlenkowych w proszkach kompozytowych

Zmiany dotyczące struktury wtrąceń krystalizujących *in situ* w mieszaninach nanoproszków Y,Ti-ZrO₂ z prekursorem węgla i zawierających tlenek boru lub bor amorficzny w odniesieniu do objętości komórki elementarnej pokazano na Rys. 8.5. Dwuborek tytanu krystalizujący przy udziale boru amorficznego miał stabilną strukturę, praktycznie niezależną od temperatury obróbki cieplnej, w zakresie powyżej 1100°C (Rys. 8.5a). Odmienne zachowanie wykazywał TiB₂ pochodzący z mieszanin zawierających tlenek boru (seria 2,5Yko). Wzrost objętości komórki elementarnej TiB₂ w całym zakresie zastosowanych temperatur syntezy świadczy o istotnych zmianach składu chemicznego, prawdopodobnie w odniesieniu do stosunku Ti/B.



Rys. 8.5. Objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury syntezy: a) TiB₂, b) TiC, c) ZrB₂, d) Zr(C,B)-I w odpowiednich proszkach kompozytowych.

TiC krystalizujący w proszkach 2,5Yko zmniejszał swoje odstępstwo od stechiometrii przy wzroście temperatury do 1400°C (Rys. 8.5b), w której pokazał objętość komórki elementarnej porównywalną z objętością podawaną dla TiC o stosunku C/Ti mieszczącym się w przedziale 0,8-0,9 [135]. Dalszy wzrost objętości komórki elementarnej towarzyszący wzrostowi temperatury obróbki cieplnej sugeruje tworzenie się roztworu stałego TiC zawierającego w swojej strukturze atomy inne niż węgiel i tytan np.: tlen i/lub bor. Węglik tytanu powstający w temperaturze 1100°C miał skład chemiczny niezależny od użytego prekursora boru, na co wskazują wartości objętości komórki elementarnej różniące się o niespełna 0,3%.

Dwuborek cyrkonu występujący tylko w proszkach serii 2,5Yba zmniejszał objętość swojej komórki sieciowej (Rys. 8.5c) wraz ze wzrostem temperatury. Podobne zachowanie prezentował roztwór stały Zr(C,B)-I przy pewnym odstępstwie w najwyższej temperaturze syntezy (Rys. 8.5d).

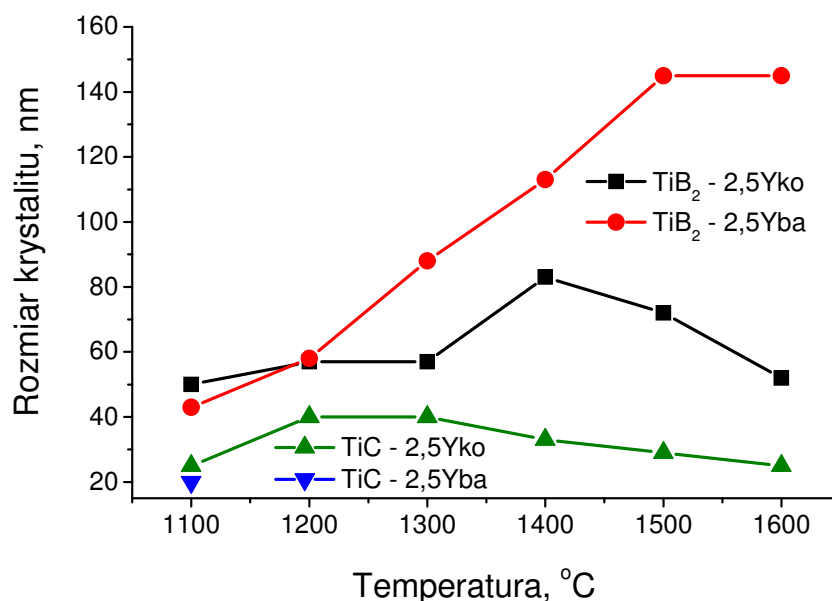
Przedstawione wyniki potwierdzają wniosek, że omawiane fazy nietlenkowe mają charakter roztworów stałych lub faz niestechiometrycznych o składzie zależnym od warunków krystalizacji i składu chemicznego użytej mieszaniny substratów. Jednakże należy podkreślić, że TiB₂ ma najstabilniejszą strukturę w przypadku użycia do jego krystalizacji pierwiastkowego źródła atomów boru.

8.4. Wielkość krystalitów TiB₂ i TiC w proszkach kompozytowych

Wyniki pomiaru wielkości krystalitów dwuborku tytanu i węglika tytanu powstających w wyniku krystalizacji *in situ* pokazuje Rys. 8.6. Rozmiary krystalitów w kierunkach prostopadłym do płaszczyzn krystalograficznych (011) i (002) odpowiednio dla TiB₂ i TiC oznaczono na podstawie poszerzenia połówkowego pików dyfrakcyjnych promieniowania rentgenowskiego

Krystality TiB₂ w proszkach serii 2,5Yba ponad trzykrotnie zwiększały swój rozmiar (z 43 do 145 nm) wraz ze wzrostem temperatury w badanym zakresie. W przypadku serii 2,5Yko wystąpił natomiast, znacznie mniejszy, 66-procentowy wzrost (z 50 do 83 nm) zakończony spadkiem (do 52 nm) przy zwiększeniu temperatury po-

nad 1400°C. Taki wynik sugeruje występowanie zróżnicowanej kinetyki rozrostu zarodków TiB_2 w zależności od źródła atomów boru.



Rys. 8.6. Wielkości krystalitów TiB_2 i TiC w kierunku prostopadłym do płaszczyzn krystalograficznych odpowiednio (011) i (002), wyznaczone z poszerzenia pików dyfrakcyjnych promieniowania rentgenowskiego, w funkcji temperatury otrzymywania proszków kompozytowych serii 2,5Yko i 2,5Yba. Wartości odnoszą się do proszków niemielonych.

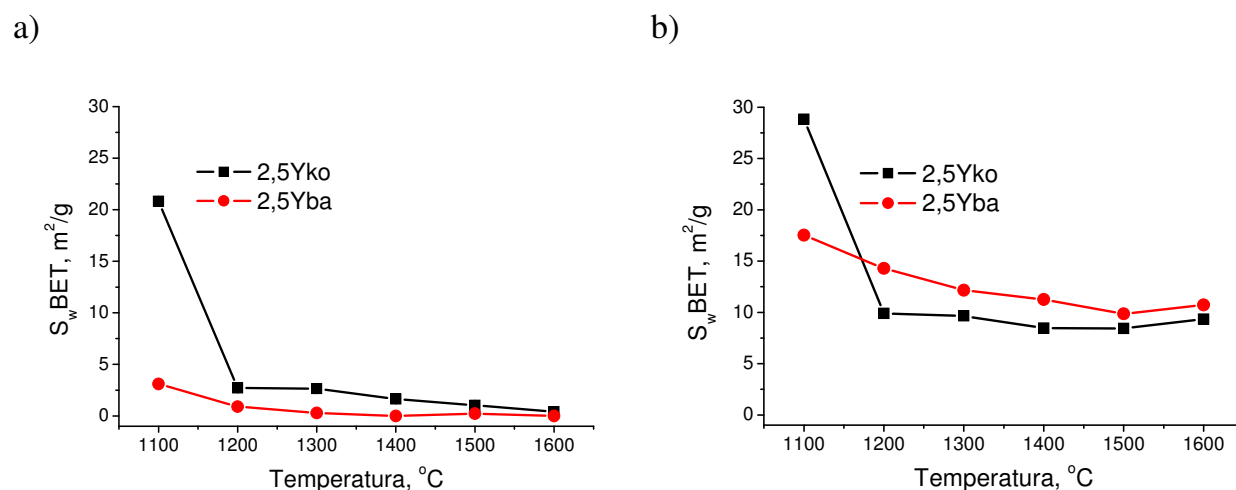
W przypadku zastosowania boru amorficznego rozrost zarodków TiB_2 nie był prawdopodobnie ograniczany przez procesy zarodkowania i wzrostu krystalitów innych faz (np. TiC) przynajmniej do temperatury 1500°C. Natomiast w przypadku zastosowania kwasu ortoborowego, który jest źródłem B_2O_3 w układzie, proces ten ograniczany był konkurencyjnym procesem zarodkowania i wzrostu TiC , w wyniku którego zużywany był TiO_2 rozpuszczony w strukturze ZrO_2 . Przy czym, wielkość krystalitów TiC zmieniała się w zakresie 25-40 nm, rosnąc do temperatury 1300°C, powyżej której malała. Powyżej 1400°C nasilały się procesy zarodkowania i wzrostu zarodków roztworów stałych $\text{Zr}(\text{C},\text{B})\text{-I}$ i $\text{Zr}(\text{C},\text{B})\text{-II}$ (Rys. 8.2a), które dodatkowo konsumowały węgiel i bor ograniczając tym samym wzrost krystalitów zarówno TiB_2 , jak i TiC (Rys. 8.6).

Można, zatem stwierdzić, że użycie H_3BO_3 jako nośnika atomów boru sprzyja otrzymaniu proszków kompozytowych o nanometrycznym rozmiarze wtrąceń TiB_2 ,

jednocześnie jednak ogranicza ich ilość kosztem zwiększenia udziału faz drugorzędowych, co jest niekorzystne. Znacznie większe udziały wtrąceń TiB_2 , przy zachowaniu wciąż nanometrycznego ich rozmiaru, można uzyskać stosując bor amorficzny i temperaturę syntezy nie wyższą niż $1300^\circ C$.

8.5. Zachowanie się proszków kompozytowych w trakcie mielenia

Wzrost temperatury otrzymywania proszku kompozytowego powodował spadek powierzchni właściwej, na skutek zjawiska spiekania. Jednak proszki kompozytowe otrzymane z użyciem boru „amorficznego” wykazały większą tendencję w tym zakresie, mniejsze rozwinięcie powierzchni właściwych BET, niż proszki kompozytowe syntezowane w oparciu o mieszaniny zawierające kwas ortoborowy (Rys. 8.7a).

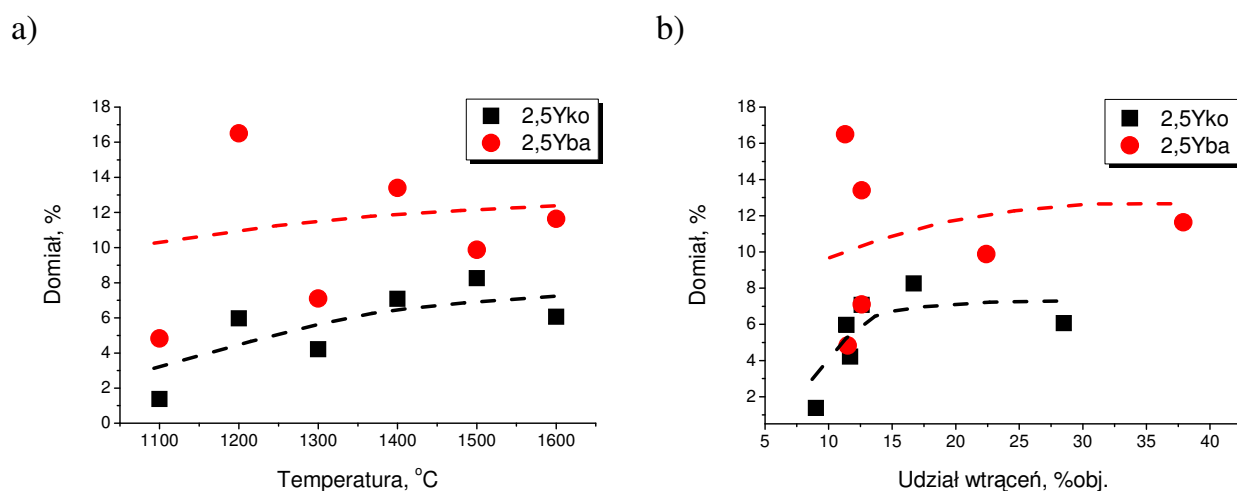


Rys. 8.7. Powierzchnia właściwa BET proszków kompozytowych w funkcji temperatury syntezy: a) proszki niemielone; b) proszki mielone w młynie obrotowo-wibracyjnym przez 12 godzin. Przedziały niepewności oznaczenia są mniejsze niż wielkości punktów wykresu.

Niezależnie od rodzaju zastosowanego prekursora boru powierzchnia właściwa proszków bezpośrednio po procesie krystalizacji wtrąceń nie przekraczała $3,1 \pm 0,1 m^2/g$. Wyjątek stanowił proszek 2,5ko/ $1100^\circ C$ ($20,8 \pm 0,2 m^2/g$). W związku z powyższym niezbędne stało się zastosowanie procesu mielenia, mającego na

celu zwiększenie rozwinięcia powierzchni właściwej proszków i w ten sposób podwyższenia ich zdolności do konsolidacji w trakcie wytwarzania spieków.

Po 12 godzinach mielenia w młynie obrotowo-wibracyjnym uzyskano znaczny wzrost powierzchni właściwej wszystkich proszków. Mieściła się ona w granicach $8,4\pm 0,1$ – $28,8\pm 0,3$ m²/g w przypadku serii 2,5Yko oraz $9,9\pm 0,1$ – $17,5\pm 0,2$ m²/g w przypadku serii 2,5Yba (Rys. 8.7b). Analizując całą populację badanych proszków, większymi powierzchniami właściwymi charakteryzowały się proszki serii 2,5ba, mimo mniejszych wartości rejestrowanych dla tych proszków bezpośrednio po ich syntezie. Wyjątkiem od tej reguły znowu był proszek 2,5Yko/1100°C ($28,8\pm 0,3$ m²/g), w którym udział pirowęgla o dużym rozwinięciu powierzchni mógł być znaczny, ze względu na ograniczony stopień przereagowania mieszaniny (patrz Rozdział 8.2). Reszkowy pirowęgiel lokujący się na granicach ziaren, stanowiący inertne wtarcenie w procesie spiekania cząstek proszku w trakcie syntezy, mógł dodatkowo osłabiać mechanicznie aglomeraty, czyniąc je bardziej podatnymi na rozmielanie.



Rys 8.8. Procentowy domiał mielników 3Y-TZP po 12 godzinach mielenia obrotowo-wibracyjnego proszków kompozytowych serii 2,5Yko i 2,5Yba, w stosunku do masy nadawy przed mieleniem. Domiały przedstawiono w funkcji: a) temperatury otrzymywania proszków kompozytowych, b) sumarycznej zawartości faz nietlenkowych, czyli sumy wtęrczeń borków i węglików.

Większe względne przyrosty powierzchni właściwej po procesie mielenia rejestrowane dla serii 2,5ba w porównaniu do serii 2,5Yko wynikały głównie z większego domiału materiału mielników (3Y-TZP) występującego w przypadku pierw-

szej z wymienionych serii proszków kompozytowych. Domiał zmierzony dla proszków 2,5Yba zawierał się bowiem w przedziale $10,7 \pm 5,8\%$, a dla proszków 2,5ko w przedziale $4,8 \pm 3,4\%$ (Rys. 8.8). Niezależnie od serii proszku kompozytowego domiał wykazywał tendencję wzrostową wraz ze zwiększaniem się temperatury procesu krystalizacji *in situ* twardych, wysoce abrazyjnych, wtrąceń borków i węglików (Rys. 8.8a). Zachowanie to było warunkowane rosnącą sumaryczną zawartością tychże wtrąceń w proszkach kompozytowych (Rys. 8.2), i uwidoczniło się również na wykresie zależności domiału mielników, rejestrowanego dla danego proszku kompozytowego, w funkcji udziału wtrąceń (Rys. 8.8b).

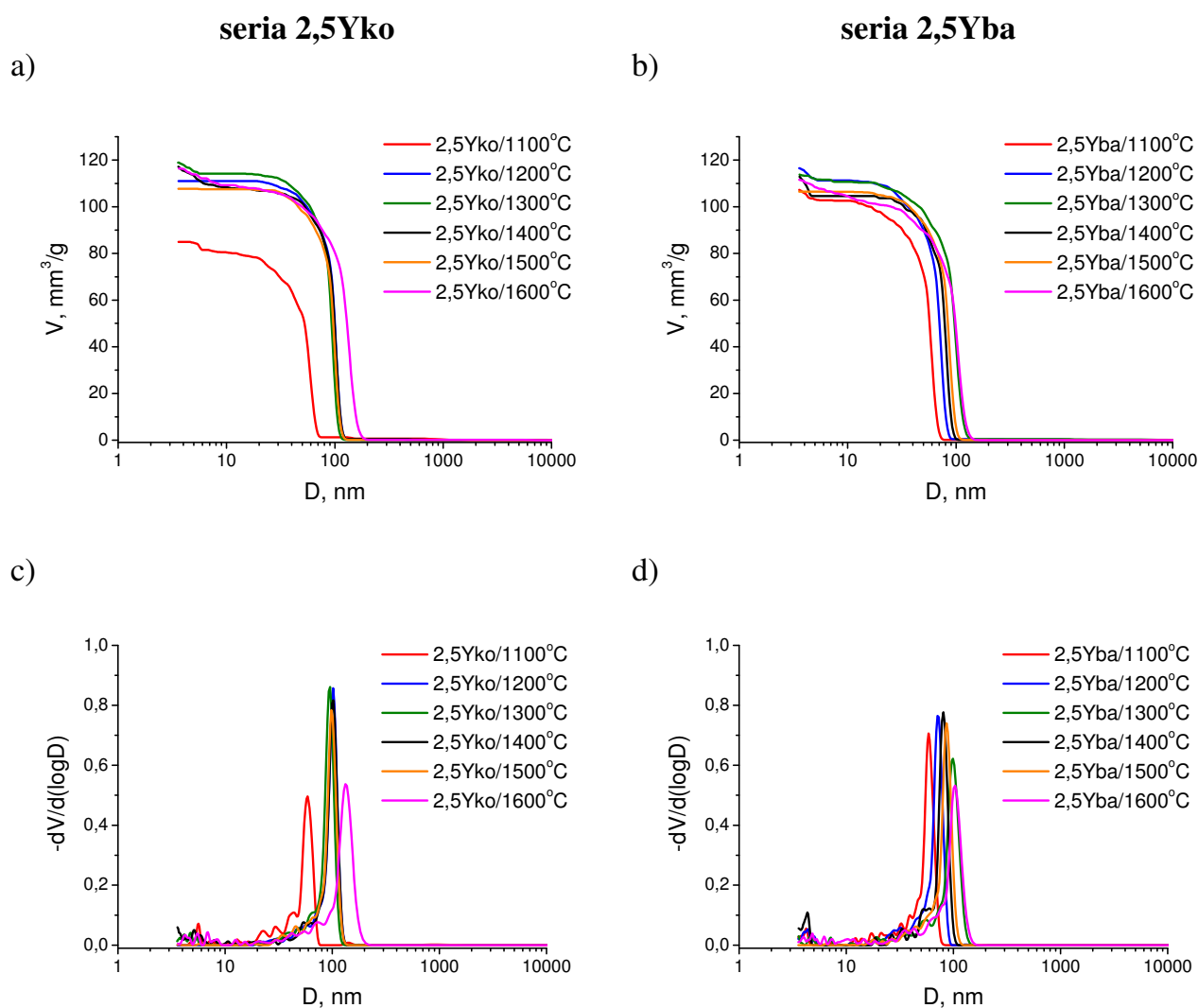
Większe zużycie mechaniczne materiału mielników w trakcie mielenia proszków serii 2,5Yba w porównaniu do serii 2,5Yko wynikało z kilku czynników. Pierwszym z nich była dużo większa zawartość TiB_2 , immanentnie najtwardszej fazy układu. Drugim, większy rozmiar krystalitów dwuborku tytanu, a trzecim, prawdopodobnie większy stopień zagregowania niemielonych proszków (mniejsze S_w).

8.6. Właściwości surowych wyprasek proszków kompozytowych

Tabela 8.1 zawiera dane charakteryzujące zagęszczenie surowych wyprasek powstałych z granulatów badanych proszków kompozytowych w procesie prasowania izostatycznego na zimno pod ciśnieniem 300 MPa. W obliczeniach gęstości teoretycznej posłużono się gęstościami rentgenowskimi i udziałem objętościowym odpowiednich faz składowych proszku kompozytowego. Wszystkie wypraski posiadały podobne zagęszczenie, oscylujące w granicach $54,0 \pm 0,1$ – $58,6 \pm 0,1\%$ wartości maksymalnej. Nieznacznie lepsze zagęszczenia uzyskały jednak wypraski proszków serii 2,5Yko – średnio 56,5%, w porównaniu do 54,6% w przypadku wyprasek 2,5Yba.

Wyniki pomiaru rozkładu wielkości porów w wypraskach obu serii proszków kompozytowych zebrano na Rys. 8.9. Główną populację porów stanowiły pory międzyaglomeratowe. Wartość mody ($D_{mod.}$) w przypadku tych porów wynosiła 59 nm w wypraskach proszków otrzymywanych w 1100°C. Wraz ze wzrostem temperatury otrzymywania proszku wielkość porów wykazywała tendencję wzrostową. Szczególnie było to widoczne przy porównaniu wartości zmierzonych dla wyprasek otrzymana-

nych z proszków syntezowanych w skrajnych temperaturach – tj. 1100 i 1600°C. I tak, wypraska 2,5Yko/1600°C wykazała modalną wielkość porów wynoszącą 133 nm, a wypraska 2,5Yba/1600°C – 98 nm. W przypadku wyprasek proszków otrzymywanych w pośrednich temperaturach rejestrowano zbliżone wartości w danej populacji proszków. Mianowicie, $D_{mod.}$ proszków syntezowanych w zakresie 1200-1500°C serii 2,5Yko mieściła się w granicach 95-102 nm, a serii 2,5Yba pozostawała w przedziale 71-99 nm.



Rys. 8.9. Wyniki pomiarów porozymetrycznych wyprasek proszków serii 2,5Yko i 2,5Yba: a), b) krzywe sumarycznej objętości porów znormalizowanej do 1 grama substancji (V), przedstawione w funkcji średnicy porów (D); c), d) rozkłady wielkości porów przedstawione jako krzywe częstości $-dV/d(\log D)$ w funkcji średnicy porów (D).

Tabela 8.1. Zagęszczenie wyprasek po prasowaniu izostatycznym pod ciśnieniem 300 MPa.

Typ proszku	Geometryczna gęstość pozorną, g/cm ³	Gęstość teoretyczna, g/cm ³	Gęstość względna, %
2,5Yko/1100°C	3,33±0,06	5,68	58,6±1,1
2,5Yko/1200°C	3,22±0,06	5,71	56,4±1,1
2,5Yko/1300°C	3,12±0,06	5,74	54,3±1,0
2,5Yko/1400°C	3,16±0,06	5,72	55,3±1,0
2,5Yko/1500°C	3,31±0,06	5,75	57,7±1,0
2,5Yko/1600°C	3,28±0,06	5,80	56,6±1,0
2,5Yba/1100°C	3,09±0,06	5,60	55,1±1,1
2,5Yba/1200°C	3,09±0,06	5,65	54,7±1,1
2,5Yba/1300°C	3,08±0,06	5,70	54,0±1,1
2,5Yba/1400°C	3,12±0,06	5,72	54,5±1,0
2,5Yba/1500°C	3,18±0,06	5,80	54,9±1,0
2,5Yba/1600°C	3,21±0,06	5,90	54,4±1,0

Ja widać, z wyżej przedstawionych wyników, średnio nieco większe wartości modalne średnic porów międzyaglomeratowych rejestrowano dla wyprasek proszków otrzymywanych z użyciem kwasu ortoborowego. Opisany obraz rozkładu wielkości porów jest zbliżony ze zmianami powierzchni właściwej proszków, z których wykonywano wypraski (Rys. 8.7b). Im mniejsza jest powierzchnia właściwa tym statystycznie większe pory międzyaglomeratowe wykrywa się w obrazie porozymetrycznym wypraski.

Otwarta porowatość wewnątrzaglomeratowa stanowi margines całkowitej mierzonej porowatości otwartej. Sygnał związany z tymi porami lokuje się z lewej strony wartości maksymalnej $-dV/d(\log D)$ – w tzw. ogonie rozkładu (Rys.8.9c,d). W większości przypadków pozostaje on jednak w obszarze szumu pomiarowego i trudno jest go różnicować.

Znormalizowana, do 1 grama próbki, sumaryczna objętość porów jest zbliżona dla wszystkich wyprasek (Rys. 8.9a,b). Wyjątek stanowi wypraska otrzymana z proszku 2,5Yko/1100°C, wykazująca mniejsze wartości (Rys. 8.9a). Obserwacja ta wskazuje na większe zagęszczenie tejże wypraski, co jest zgodne z pomiarami geometrycznej gęstości względnej (Tabela 8.1).

8.7. Skład fazowy spieków

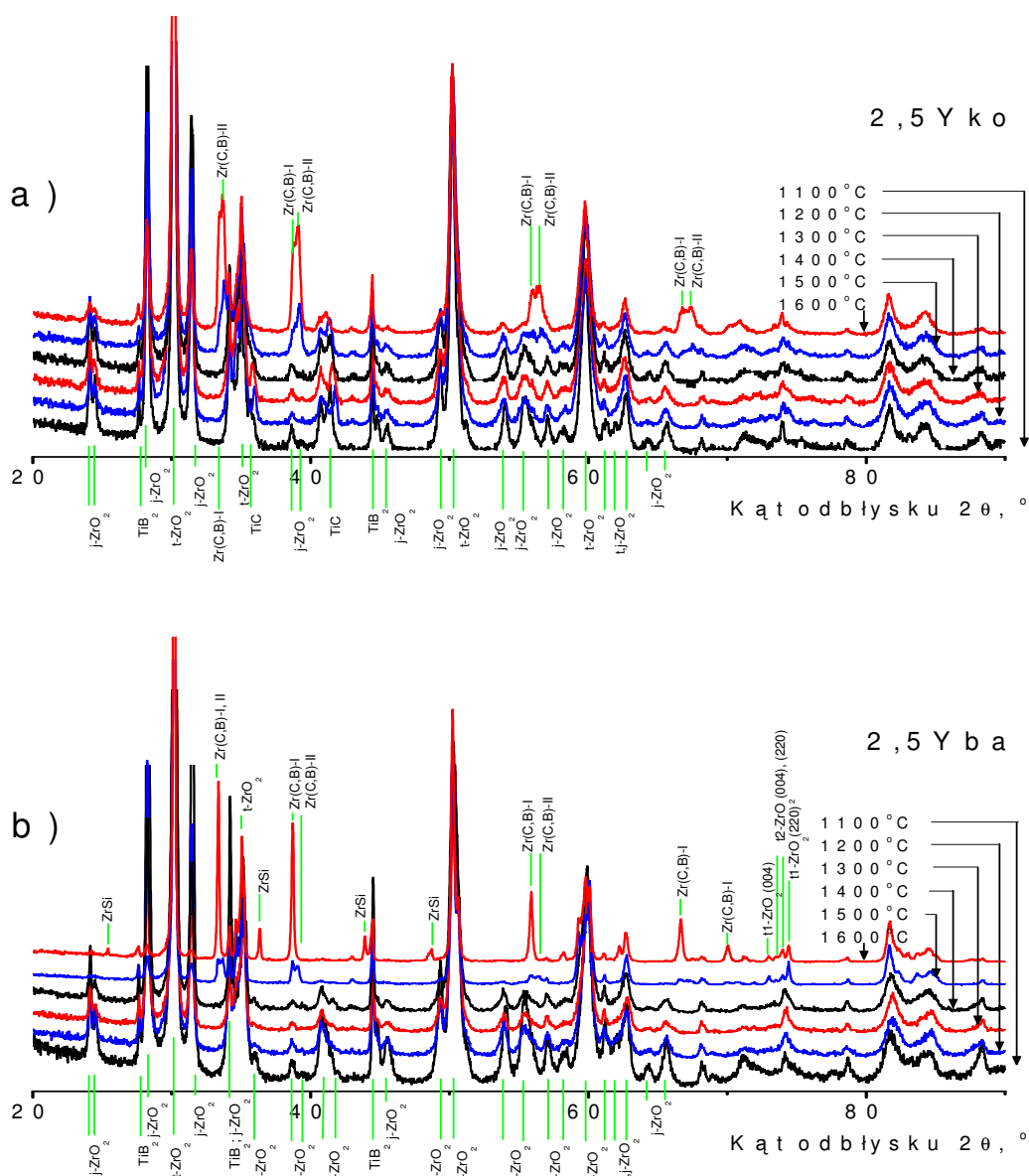
Dane opisujące w sposób jakościowy i ilościowy skład fazowy spieków otrzymanych z proszków serii 2,5Yko i 2,5Yba, konsolidowanych w temperaturze 1500°C, przedstawione są na Rys. 8.10-8.12. Podstawową różnicą pomiędzy składami fazowymi niekonsolidowanych proszków (Rys. 8.1 – 8.3) i ich spieków jest zanik niektórych faz drugorzędowych. I tak, w spiekach proszków 2,5Yko nie zaobserwowano ZrSi, natomiast w spiekach proszków serii 2,5Yba nie było TiC, ZrB₂ oraz Zr(C,B)-III, a ZrSi występował tylko w spieku otrzymanym z proszku syntezowanym w 1600°C. Jednocześnie ilość krzemku cyrkonu była w tym spieku była o ponad 30% mniejsza w porównaniu do ilości zmierzonej w odpowiednim proszku. Roztwory stałe Zr(C,B)-I,II były obserwowane tylko w spiekach proszków syntezowanych w najwyższych temperaturach, od 1500°C wzwyż. Obserwacje te są dowodem na niestabilność chemiczną wymienionych wtrąceń w warunkach występujących w trakcie spiekania próbek.

Zawartość TiC w spiekach proszków serii: 2,5Yko/1100-1500°C wahała się w granicach od 3,9±0,2 do 7,0±0,4% obj. (Rys. 8.11a). Wielkości te są porównywalne do mierzonych w nieskonsolidowanych proszkach, jeśli uwzględni się dodatkowo domiał materiału mielników 3Y-TZP (Rys. 8.8) rozcieńczający dwutlenkiem cyrkonu każdy z badanych układów. Jednak, w przypadku spieku proszku 2,5Yko/1600°C, zawartość TiC wynosiła 3,4±0,2% obj., co stanowi ok. 50% zawartości w proszku.

Udział TiB₂ w spiekach proszków kompozytowych, syntezowanych w temperaturach 1200-1600°C, opartych na prekursorach boru w formie H₃BO₃ i boru pierwiastkowego wynosiła odpowiednio: 6,5±0,3 – 7,5±0,4% obj. i 10,4±0,5 – 11,7±0,6% obj. (Rys. 8.11). Wartości te były średnio mniejsze niż w układach niespieczonych, jednakże różnice są na tyle nieduże, że można je wytłumaczyć rozcieńczeniem układu przez ZrO₂, wprowadzony przez domiał mielników.

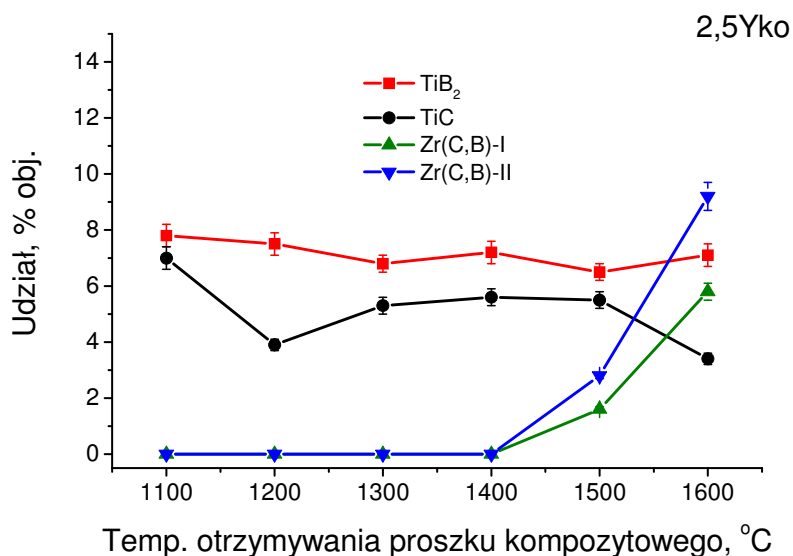
W spiekach proszków kompozytowych serii 2,5Yko/1100°C oraz 2,5Yba/1100°C zawartość TiB₂ była znacznie większa niż jego udział w układach proszkowych. W pierwszym przypadku zmierzono zawartość wynoszącą 7,8±0,4% obj., co stanowi ponad 860% wartości mierzonej w proszku pokazanej na Rys. 8.2a. W drugim przypadku, spiek serii 2,5Yba, zawartość TiB₂ równała się 12,9±0,6% obj.,

czyli ponad 150% udziału w proszku (Rys. 8.2b). Źródłem wzrostu ilości TiB_2 w trakcie spiekania opisywanych układów, było doreagowywanie prekursorów dwuborku tytanu – co jest dość oczywiste w świetle opisanego w Rozdziale 8.2 niskiego stopnia przereagowania proszków, otrzymanych w $1100^\circ C$. W przypadku układu $2,5Yba/1100^\circ C$, dodatkowym źródłem tytan, z którego w reakcji z borem powstaje TiB_2 , mógł być TiC zanikający w trakcie spiekania.

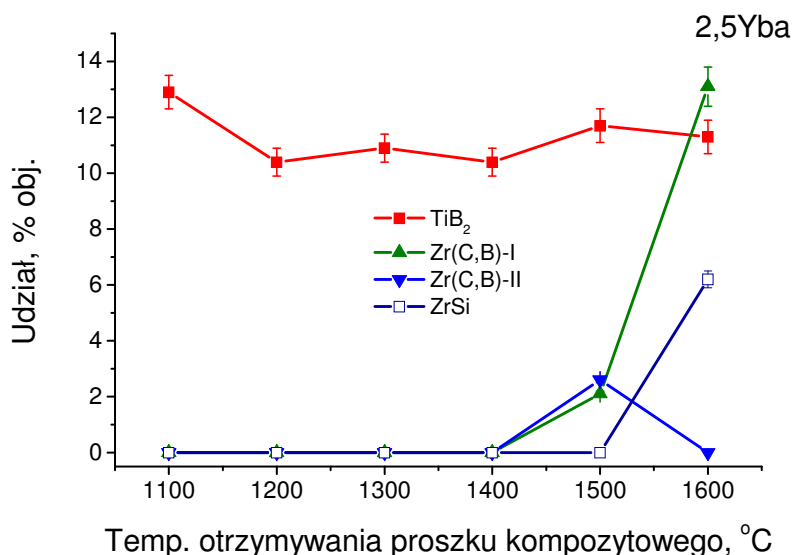


Rys. 8.10. Dyfraktogramy rtg. spieków proszków kompozytowych serii: a) 2,5Yko i b) 2,5Yba zagęszczanych w próżni, w temperaturze $1500^\circ C$. Podano również temperatury otrzymywania proszku kompozytowego, z którego powstał dany spiek. Fazy oznaczone j- ZrO_2 oraz t- ZrO_2 są roztworami stałymi ZrO_2 o jednoskośnej (j) lub tetragonalnej (t) symetrii komórki elementarnej.

a)



b)

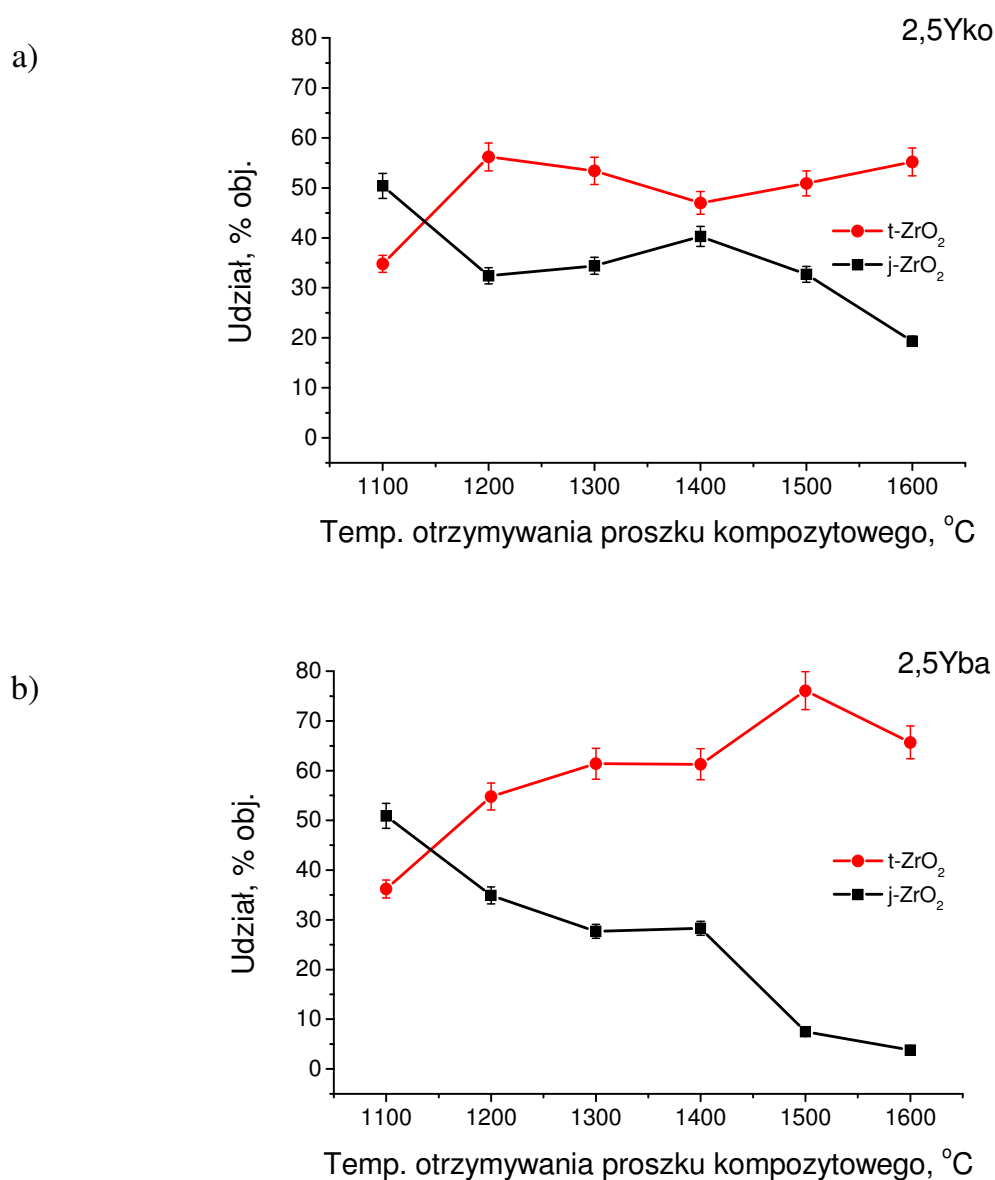


Rys. 8.11. Udział objętościowy faz nietlenkowych w spiekach proszków kompozytowych serii: a) 2,5Yko i b) 2,5Yba, zagęszczanych w próżni w temperaturze 1500°C, w funkcji temperatury syntezy wyjściowego proszku.

W składzie osnowy tlenkowej kompozytów wszystkich serii nie stwierdzono faz zawierających itr (Rys. 8.10 i 8.12). Dowodzi to jednorodnego rozprowadzenia stabilizatora (Y_2O_3) w strukturze faz cyrkonowych.

Niezależnie od typoszeregu spieków, udział jednoskośnej odmiany polimorficznej roztworu stałego ZrO_2 malał w funkcji temperatury otrzymywania proszku kompozytowego – sytuacja analogiczna jak w proszkach. Jednakże, w spiekach ob-

serwowano niższe zawartości fazy jednoskośnej niż w odpowiadającym im proszkach. Udział tej fazy wyniósł od $50,4 \pm 2,5$ do $19,3 \pm 1\%$ obj. w spiekach 2,5Yko, oraz $50,9 \pm 2,5 - 3,8 \pm 0,2\%$ obj. w spiekach 2,5Yba (Rys. 8.12). Fakt ten można tłumaczyć dodatkowym zwiększeniem stężenia wakancji tlenowych w roztworze stałym ZrO_2 , na skutek spiekania w próżni.



Rys. 8.12. Udział objętościowy faz tlenkowych w spiekach proszków kompozytowych serii: a) 2,5Yko i b) 2,5Yba, zagęszczanych w próżni w temperaturze 1500°C. Wyniki przedstawiono w funkcji temperatury otrzymywania proszków kompozytowych, z których powstały spieki. Fazy oznaczone j-ZrO₂ oraz t-ZrO₂ są roztworami stałymi ZrO₂ o jednoskośnej (j) lub tetragonalnej (t) symetrii komórki elementarnej.

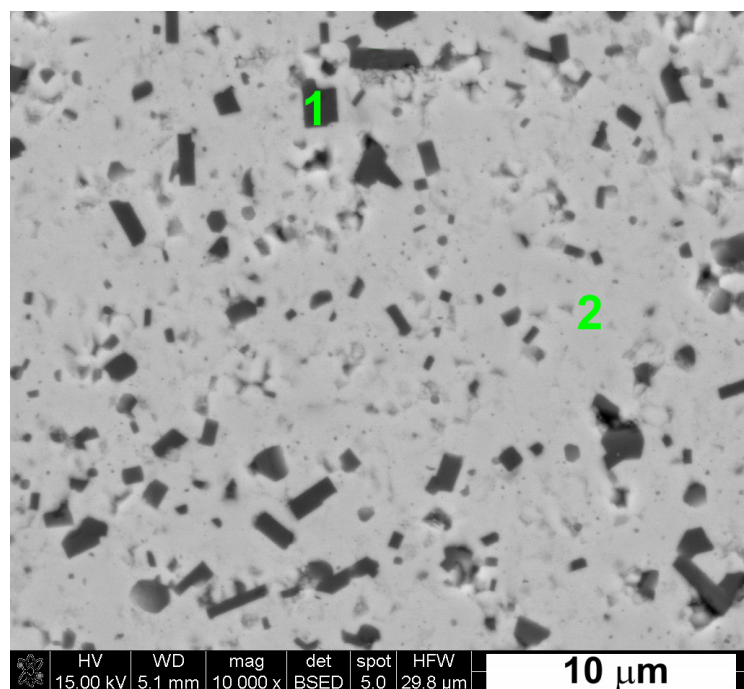
W osnowie cyrkoniowej spieków proszków 2,5Yba/1500-1600°C nie stwierdzono obecności fazy regularnej. Wykryto natomiast obecność dwu faz tetragonalnych roztworu stałego ZrO₂ (Rys. 8.10b – zakres 70-80 °2θ). Fazy te różniły się parametrami sieciowymi. Jeśli bok kwadratowej podstawy prostopadłościanu komórki tetragonalnej oznaczymy przez „a” oraz jej wysokość przez „c”, to stosunek a/c będzie wyznacznikiem deformacji struktury tetragonalnej w kierunku regularnej. Im iloraz ten (współczynnik tetragonalności) jest bliższy jedności, tym komórka elementarna tetragonalnej sieci krystalicznej jest bardziej zdeformowana – ma mniejszą tetragonalność. W dalszych rozważaniach przyjęto zapis kojarzący fazę o mniejszej tetragonalności z oznaczeniem t2-ZrO₂.

Udział t2-ZrO₂ w mieszaninie faz tetragonalnych wynosił 43 i 66%, odpowiednio dla spieków proszków 2,5Yba/1500°C i 2,5Yba/1600°C, natomiast jej współczynnik tetragonalności 0,70302 i 0,70310. Jednocześnie parametr a/c fazy t1, występującej w omawianych, spiekach malał z 0,69547 do 0,69528. Przy czym, niepewność oznaczenia parametrów sieciowych „a” i „c” była mniejsza niż 10⁻⁴ Å. Niska tetragonalność t2-ZrO₂ jest przesłanką pozwalającą wiązać tę fazę z nieprzemienialną odmianą t' [2, 40]. Niska zawartość j-ZrO₂ w spiekach proszków 2,5Yba/1500°C-1600°C jest tu dodatkowym argumentem.

8.8. Mikrostruktura spieków

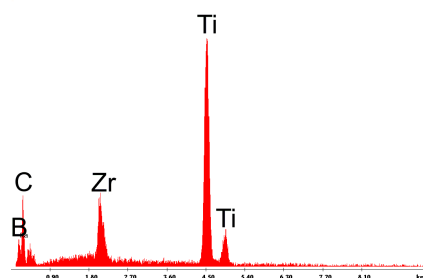
Spektroskopia dyspersji energii elektronów (EDS) wykonana w obszarze wtrącenia spieku proszku kompozytowego serii 2,5Yba/1100°C potwierdziła, że wtrącenie to jest bogate w tytan i bor, oraz nie zawierało tlenu, i praktycznie było pozbawione cyrkonu (Rys. 8.13). W połączeniu z pomiarami składu fazowego tejże próbki (Rys.8.11b) pozwala to na jednoznaczne powiązanie wtrąceń o prostokątnym lub sześciokątnym, ostrokrawędzistym przekroju z ziarnami TiB₂, o heksagonalnej strukturze krystalicznej. Owalne, nieco jaśniejsze wtrącenia widoczne obok opisanych wyżej na mikrofotografii spieku proszku 2,5Yko/1300°C (Rys. 8.14a) są ziarnami TiC. Wniosek taki wynika z analizy składu fazowego badanej próbki (Rys. 8.11a). Trzecim typem wtrąceń, widocznych na mikrofotografiach SEM BSE spieków proszków syntezowanych w 1600°C, były jasne ziarna roztworów stałych Zr(C,B)-I i Zr(C,B)-II. Kształt tych wtrąceń nie jest zbyt regularny (Rys. 8.15).

a)



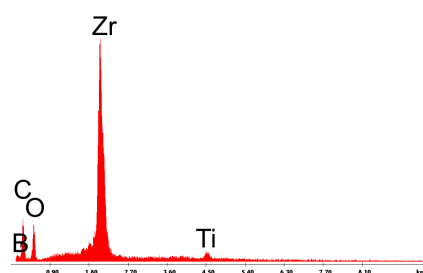
b)

punkt 1



c)

punkt 2



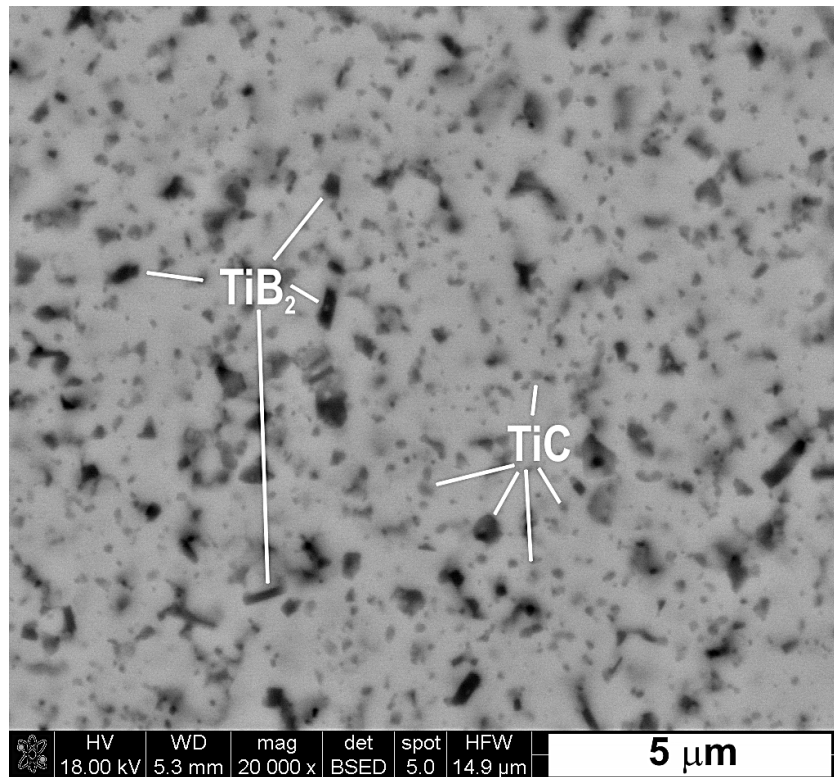
Rys. 8.13. a) Mikrofotografia SEM BSE (elektrony wstecznie rozproszone) spieku powstałego z proszku 2,5Yba/1100°C, zagęszczanego w 1500°C. b), c) Wyniki mikroanalizy chemicznej (EDS) odpowiednio w punktach 1 i 2. Źródło węgla detektowanego w próbce związane jest z cienką warstwą napyłaną na próbkę w toku jej przygotowania do oględzin mikroskopowych.

Wielkość średnic przekrojów ziaren TiC, występujących w spieku proszku 2,5Yko/1300°C była na poziomie mniejszym niż 270 nm. Wtrącenia te były drobniejsze od wtrąceń TiB₂, których dłuższy wymiar miał długość do 700 nm, a w pojedynczych przypadkach do 1 μm. Duża część wtrąceń, tak TiC jak i TiB₂, wykazywała wymiary przekrojów odpowiadające zakresowi nanometrycznemu (~100 nm) (Rys. 8.14a). Podobne rozmiary przekrojów wtrąceń TiB₂ obserwowano w przypadku spieku proszku 2,5Yko/1600°C. Natomiast ziarna TiC w tym spieku były nieco grubsze – średnia obserwowana średnica przekrojów na poziomie 300-400 nm (Rys. 8.15a).

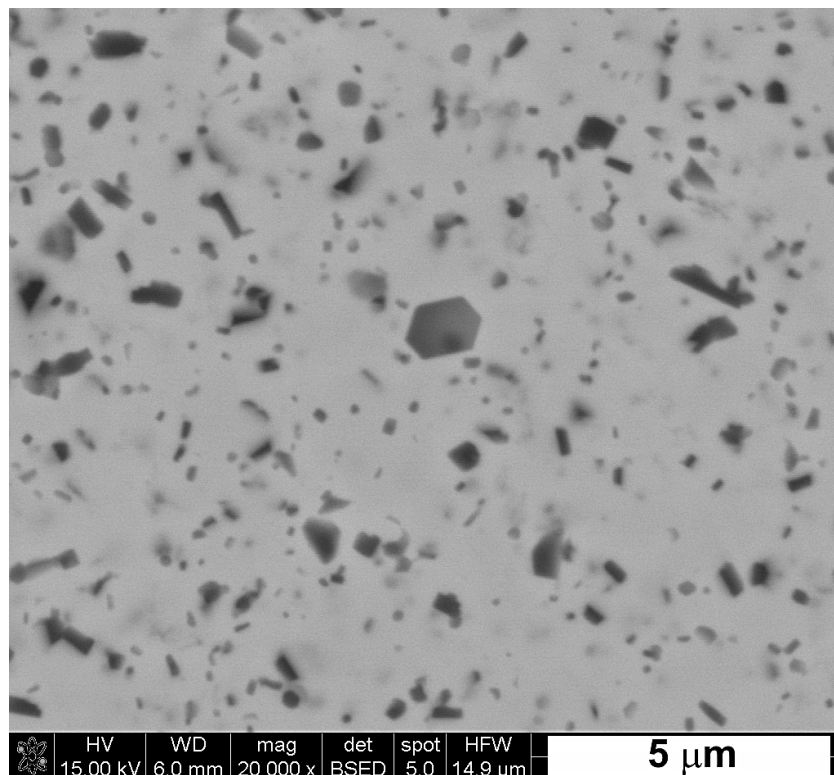
TiB₂, w spiekach proszków na bazie boru amorficznego syntezowanych w temperaturach 1300 i 1600°C, występował w formie ziaren o długościach przekrojów z zakresu od ok. 130 do 1200 nm (Rys. 8.14b i 8.15b). W przypadku spieku proszku 2,5Yba/1300°C ilość ziaren, obserwowanych w polu mikrofotografii, większych niż 500 nm jest bardzo niewielka (pojedyncze obiekty). Ilość ta rośnie jednak wraz ze

wzrostem temperatury otrzymywania proszku kompozytowego – co jest zbieżne z oszacowaniami wielkości kryształitów TiB_2 w niekonsolidowanych proszkach (Rys. 8.6).

a)

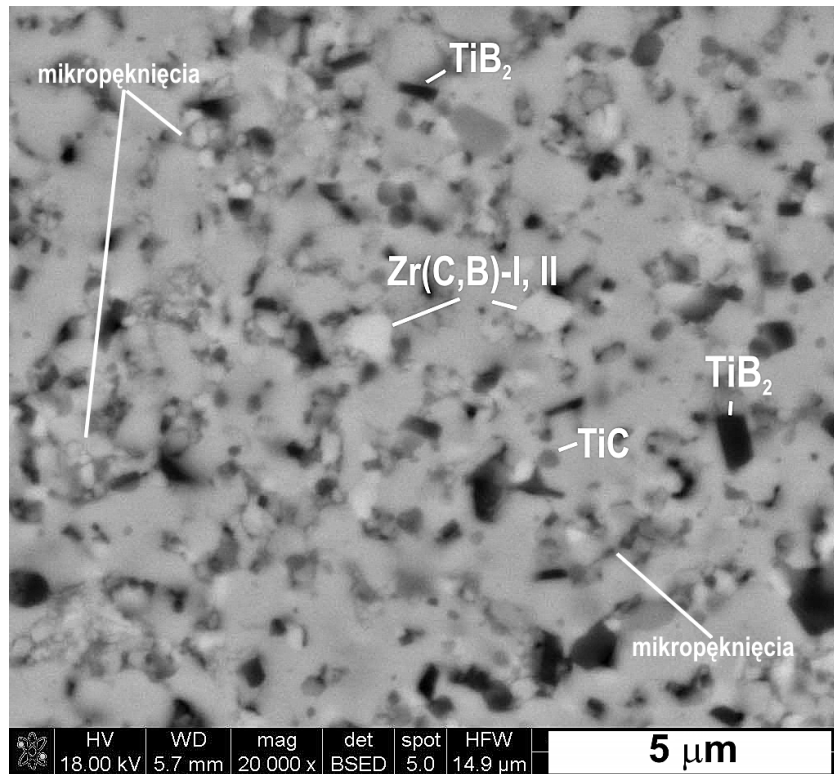


b)

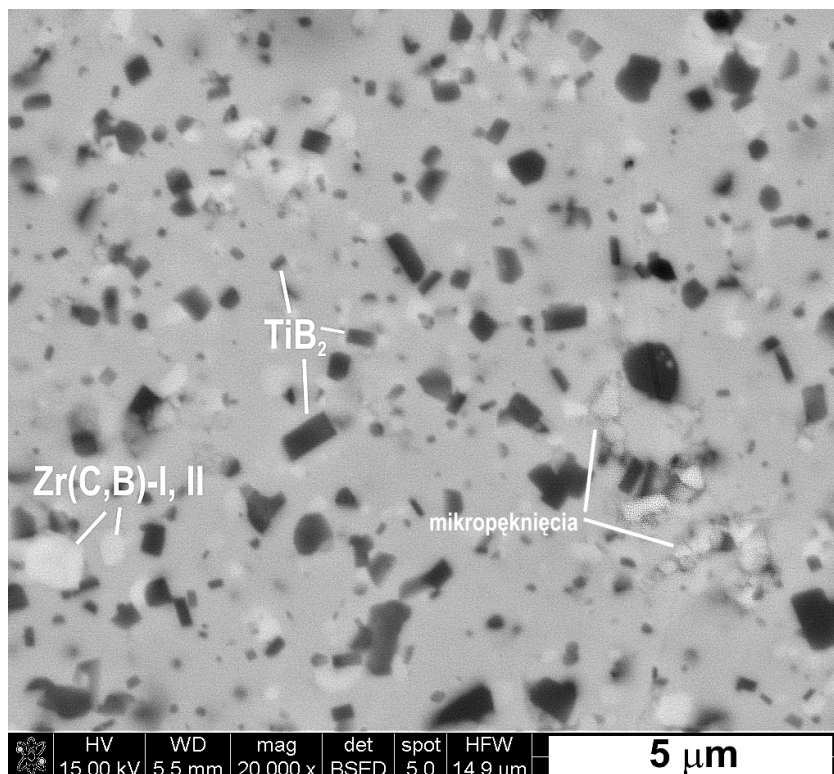


Rys. 8.14. Mikrofotografie SEM BSE spieków proszków kompozytowych syntezowanych w 1300 °C: a) serii 2,5Yko, b) serii 2,5Yba, zagęszczanych w 1500 °C.

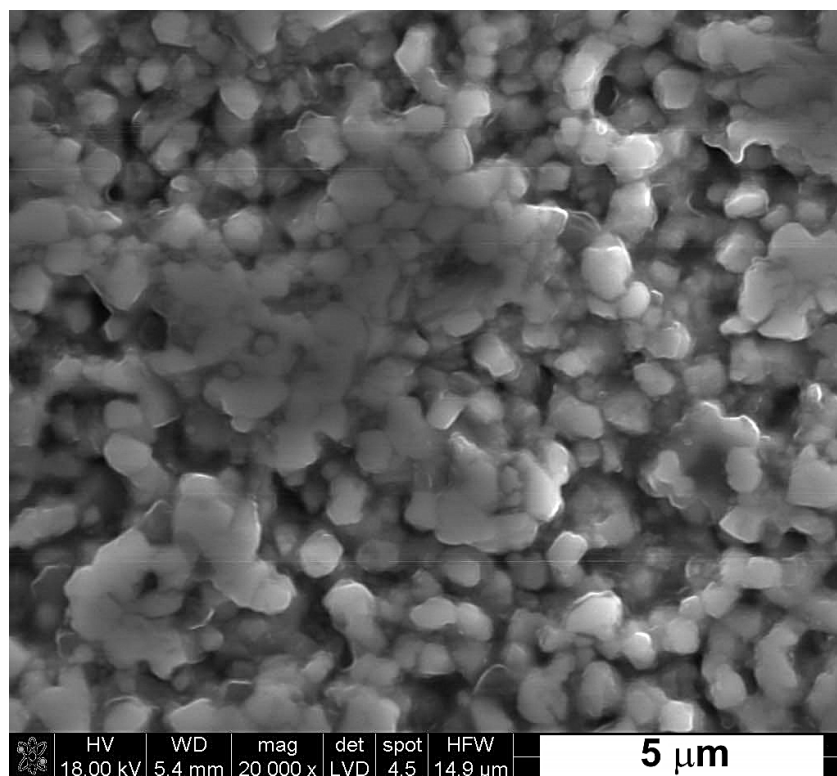
a)



b)



Rys. 8.15. Mikrofotografie SEM BSE spieków proszków kompozytowych syntezowanych w 1600°C: a) serii 2,5Yko, b) serii 2,5Yba, zagęszczanych w 1500°C. Można zaobserwować trzy typy wtrąceń różniące się kontrastem, wynikającym z różnic gęstości fizycznych i składu chemicznego: jasne – Zr(C,B)-I,II; szare – TiC; ciemne – TiB₂.



Rys. 8.16. Mikrofotografia SEM SE LVD⁵ spieku powstałego z proszku 2,5Yko/1100°C, zagęszczanego w 1500°C.

Znaczna ilość ziaren TiB_2 o długości przekrojów z zakresu 0,5-2,8 μm , obserwowana na mikrofotografii spieku proszku 2,5Yba/1100°C (Rys. 8.13a) jest nieco zaskakująca w kontekście wyniku pomiarów wielkości krystalitów tejże fazy w nie spieczonym proszku. W proszku tym obserwowano bowiem najmniejsze krystality TiB_2 w całej populacji proszków syntezowanych z użyciem pierwiastkowego źródła boru (Rys. 8.6). Sugeruje to znaczną intensywność zjawisk koalescencji ziaren TiB_2 w trakcie spiekania proszku 2,5Yba/1100°C lub innych procesów powodujących ich rozrost. Ponad 50% wzrost zawartości TiB_2 w tym spieku w stosunku do proszku (Rozdział 8.7), sugeruje, że rozrost ten mógł się odbywać m.in. na zasadzie krystalizacji nowych warstw TiB_2 na istniejących już ziarnach tej fazy w trakcie „doreagowywania” proszku w czasie spiekania.

Ziarna roztworów stałych Zr(C,B)-I i Zr(C,B)-II wykazywały rozmiary przekrojów w zakresie do 1 μm (Rys. 8.15). Ziarna te były czasami otoczone przez mikropęk-

⁵ SEM SE LVD – SEM with Low Vacuum Detector of Secondary Electrons – SEM z detektorem elektronów wtórnych pracującym w niskiej próżni. Taka konfiguracja mikroskopu pozwala uzyskać informację topograficzną.

nięcia, co jest szczególnie widoczne na mikrofotografii spieku proszku 2,5Yko/1600°C (Rys. 8.15a).

Mikrostruktura spieku proszku 2,5Yko/1100°C była bardzo porowata (Rys. 8.16). Porowatość wtórna pojawiała się na skutek wydzielania się gazu (tlenek węgla) w trakcie spiekania proszku. Proces gazowania, związany był z intensywnie zachodzącymi, na drodze karbotermicznej redukcji TiO_2 i B_2O_3 , procesami tworzenia TiB_2 , na skutek słabego stopnia przereagowania mieszaniny, z której proszek ten powstał (Rozdział 8.2). Mikrofotografia na Rys. 8.16 ujawniła również fazę szklistą, która prawdopodobnie składała się z resztkowego, stopionego B_2O_3 . Widoczne ziarna dwutlenku cyrkonu miały średnice $\leq 0,75 \mu m$.

Jak wynika z Rys. 8.14-8.16, tak widoczna porowatość, jak i częstotliwość występowania obszarów słabo-spieczonych była większa w przypadku materiałów otrzymanych z proszków kompozytowych serii 2,5Yko, których wytwarzanie oparto na prekursorze boru w postaci tlenkowej ($H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3$). Zjawisko to jest oczekiwane, biorąc pod uwagę skomplikowany skład fazowy tych proszków oraz stopień przereagowania mieszanin, z których te proszki powstały. Niski stopień przereagowania proszków syntezowanych poniżej 1500°C powodował bowiem wydzielanie się gazów, bądź to tlenku węgla w toku reakcji tworzenia TiB_2 i TiC zgodnie z równaniami (6.1)-(6.3), które zachodziły jeszcze w trakcie procesu konsolidacji, bądź par B_2O_3 w wyniku parowania resztkowego, stopionego tlenku boru.

8.9. Zagęszczenie spieków

Dane przedstawiające zagęszczenie kompozytów spiekanych w 1500°C w funkcji temperatury otrzymywania proszków kompozytowych przedstawione są na Rys. 8.17 i w Tabeli 8.2. Spieki serii 2,5Yba wykazały dużo wyższe zagęszczenie niż odpowiednie spieki 2,5Yko. Kompozyty powstałe z proszków 2,5Yba charakteryzowały się gęstościami względnymi w zakresie $94,4 \pm 0,6 - 98,7 \pm 0,2\%$, podczas gdy spieki serii 2,5Yko $66,7 \pm 0,2 - 94,5 \pm 0,3\%$.

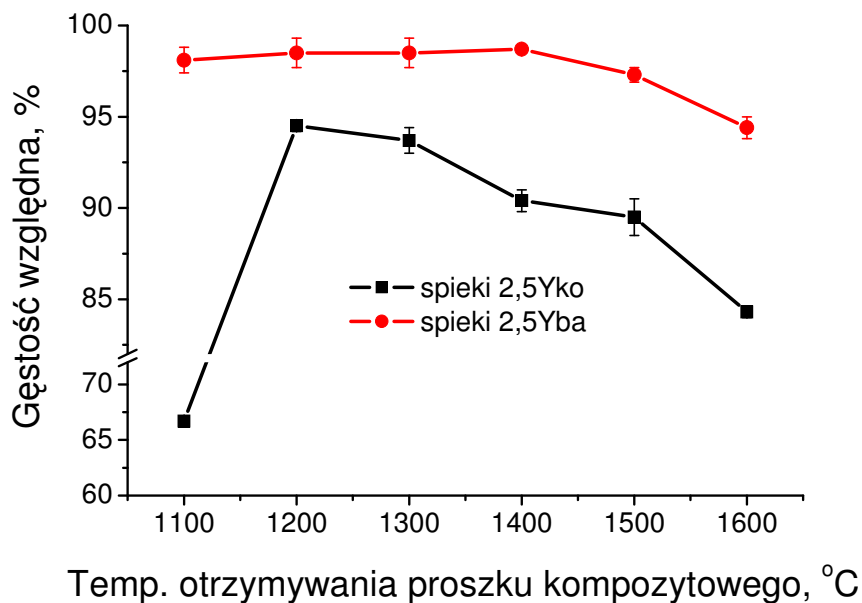
Dużo mniejsze dogęszczenie kompozytów serii 2,5Yko wynika w dużym stopniu ze wspomnianego już, w poprzednich rozdziałach, niskiego stopnia przereagowa-

nia proszków kompozytowych, zwłaszcza otrzymywanych w temperaturach nie przekraczających 1400°C, i co za tym idzie wydzielania się w trakcie spiekania dużych ilości gazu na skutek zachodzących jeszcze w tym okresie reakcji tworzenia wtrąceń lub parowania resztek stopionego B₂O₃. Bardzo dobitnym przykładem jest tu kompozyt otrzymany z proszku 2,5Yko/1100°C, którego gęstość względna wyniosła tylko 66,7±0,2%. Materiał ten charakteryzował się także bardzo dużą, 9-cio procentową, nasiąkliwością (Tabela 8.2). Najwyższą gęstość względną w omawianej grupie materiałów (94,5±0,3%) uzyskał spiek proszku 2,5Yko/1200°C. Spieki z proszków syntezowanych w wyższych temperaturach były mniej zagęszczone. Nasiąkliwość materiałów opartych na proszkach kompozytowych 2,5Yko/1400-1600°C rosła kolejno od 1,6 do 2,9%. Spadek zagęszczenia w tym zakresie związany był z coraz większą zawartością Zr(C,B)-I i Zr(C,B)-II oraz ciągle dużym udziałem TiC w tych kompozytach. Rosła w nich zatem sumaryczna ilość wtrąceń (Rys. 8.11a), utrudniających zagęszczanie w trakcie spiekania.

Kompozyty serii 2,5Yba były bardzo dobrze zagęszczone, biorąc pod uwagę fakt, że do konsolidacji proszków zastosowano spiekanie swobodne. Nasiąkliwość tych spieków była albo zerowa, albo bardzo mała – maksymalnie 0,3% (Tabela 8.2). Warto zaznaczyć, że najgorzej zagęszczony materiał tej rodziny kompozytów wykazał gęstość względną taką samą jak najlepiej spieczone tworzywo serii 2,5Yko. W przypadku materiałów otrzymanych z proszków obrabianych cieplnie w zakresie 1100-1400°C zarejestrowano właściwie płaską charakterystykę zagęszczenia, przy gęstościach w zakresie 98,1±0,7 – 98,7±0,2% wartości teoretycznej (Rys. 8.17).

Materiały serii 2,5Yba/1300-1400°C nie były nasiąkliwe i pokazały największe zagęszczenie (98,5-98,7%).

Spadek zagęszczenia obserwowany w przypadku spieków otrzymanych z proszków syntezowanych powyżej 1400°C należy wiązać, podobnie jak w przypadku serii 2,5Yko, z rosnącym udziałem ziaren Zr(C,B)-I i Zr(C,B)-II (Rys. 8.11b). Mikrofotografia na Rys. 8.15 dostarcza sugestii, że ziarna te oprócz utrudniania spiekania wywołują wokół siebie mikrospękania.



Rys. 8.17. Zagęszczenie spieków proszków kompozytowych serii 2,5Yko i 2,5Yba, konsolidowanych w 1500°C, w funkcji temperatury syntezy proszku kompozytowego.

Tabela 8.2. Zagęszczenie kompozytów spiekanych w próżni w 1500°C. Gęstości teoretyczne wyznaczone na podstawie znajomości ilościowego składu fazowego spieków i gęstości rentgenowskie poszczególnych faz.

Typ proszku, z którego wykonano kompozyt	Gęstość pozorna, g/cm ³	Gęstość teoretyczna, g/cm ³	Gęstość względna, %	Nasiąkliwość, %
2,5Yko/1100°C	3,81±0,01	5,71	66,7±0,2	9,0
2,5Yko/1200°C	5,49±0,01	5,81	94,5±0,3	0,1
2,5Yko/1300°C	5,43±0,04	5,79	93,7±0,7	0,1
2,5Yko/1400°C	5,21±0,04	5,76	90,4±0,6	1,6
2,5Yko/1500°C	5,21±0,06	5,83	89,5±1,0	1,8
2,5Yko/1600°C	5,02±0,02	5,96	84,3±0,3	2,9
2,5Yba/1100°C	5,62±0,04	5,73	98,1±0,7	0,3
2,5Yba/1200°C	5,74±0,05	5,82	98,5±0,8	0,1
2,5Yba/1300°C	5,74±0,05	5,83	98,5±0,8	0,0
2,5Yba/1400°C	5,75±0,01	5,83	98,7±0,2	0,0
2,5Yba/1500°C	5,74±0,02	5,90	97,3±0,4	0,1
2,5Yba/1600°C	5,60±0,03	5,93	94,4±0,6	0,1

8.10. Wybrane właściwości mechaniczne spieków

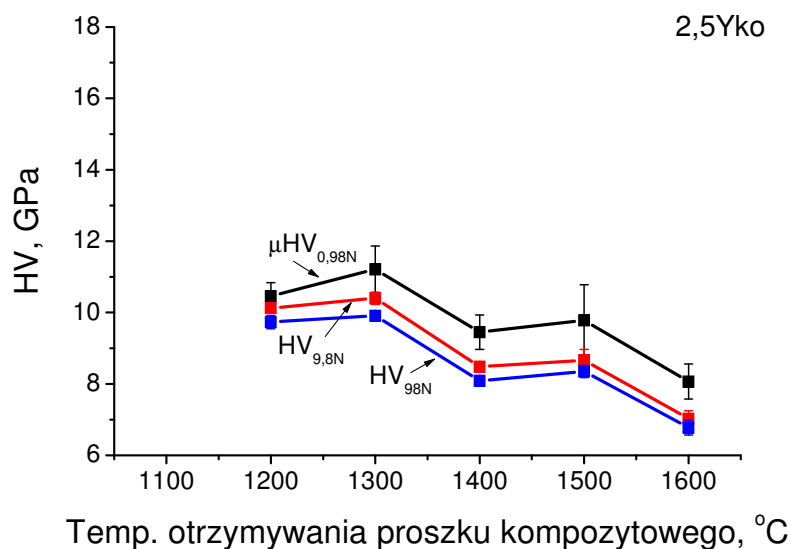
Zmiany twardości i mikrotwardości Vickersa oraz zużycia ściernego kompozytów serii 2,5Yba i 2,5Yko w funkcji temperatury otrzymywania proszku kompozytowego przedstawione są na Rys. 8.18 i 8.19. Kompozyty powstałe z proszków 2,5Yba wykazywały wyższe twardości Vckersa i niższą podatność na zużycie ściernie niż odpowiadające im spieki proszków syntezowanych z wykorzystaniem prekursora boru w formie H_3BO_3 .

Twardości $HV_{9,8N}$ materiałów kompozytowych serii 2,5Yko pozostawała w przedziale od $7,03 \pm 0,22$ do $10,40 \pm 0,17$ GPa (Rys. 8.18a). Natomiast kompozyty 2,5Yba pokazały $HV_{9,8N}$ w zakresie $12,02 \pm 0,33$ – $13,89 \pm 0,33$ GPa – Rys. 8.18b. Twardość Vickersa spieków 2,5Yba była zatem wyraźnie większa niż twardość TZP bez wtrąceń, która wynosi mniej niż 11,8 GPa [19].

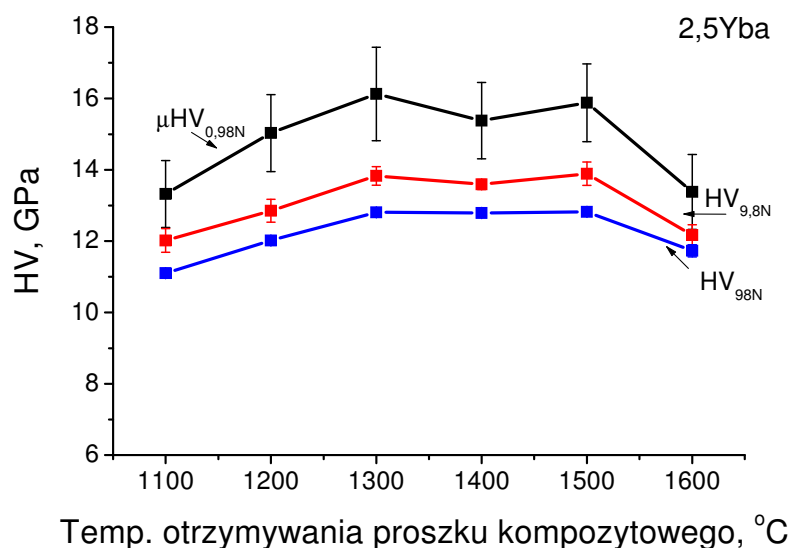
Maksimum twardości spieków 2,5Yko przypadło dla materiału wytworzonego z proszku 2,5Yko/1300°C. W przypadku kompozytów serii 2,5Yba, największą twardość rejestrowano dla spieków otrzymanych z proszków obrabianych cieplnie w zakresie 1300-1500°C. Przy czym, wartości mierzone dla stałego obciążenia węglownika praktycznie nie różniły się od siebie. Największą mikrotwardością, w tej grupie materiałów, charakteryzował się natomiast kompozyt typu 2,5Yba/1300°C, którego $\mu HV_{0,98N}$ wynosiła $16,13 \pm 1,31$ GPa.

Zużycie ściernie kompozytów powstałych z proszków otrzymanych z użyciem kwasu ortoborowego, oznaczone w teście „Dry Sand” nawiązującym do normy ASTM G 6585 [133], gwałtownie rosło, gdy temperatura syntezy proszku kompozytowego przekroczyła 1300°C. Materiał 2,5Yko/1600°C był ponad 4-krotnie bardziej podatny na ścieranie w porównaniu do materiału 2,5Yko/1300°C. Podatność na ścieranie spieków serii 2,5Yba okazała się być liniowo malejącą funkcją temperatury otrzymywania proszku kompozytowego, o stosunkowo niewielkiej dynamice zmian. Zużycie ściernie w tej grupie materiałów było wyraźnie mniejsze niż rejestrowane zarówno w przypadku spieków serii 2,5Yko, jak i dla materiału odniesienia (spiek 3Y-TZP), zagęszczonego swobodnie w atmosferze powietrza, w temperaturze 1500°C do blisko gęstości 99,5%. Kompozyty serii 2,5Yba charakteryzowały się 1,6- do 2,5-krotnie mniejszym zużyciem abrazyjnym niż materiał referencyjny (Rys. 8.19).

a)



b)



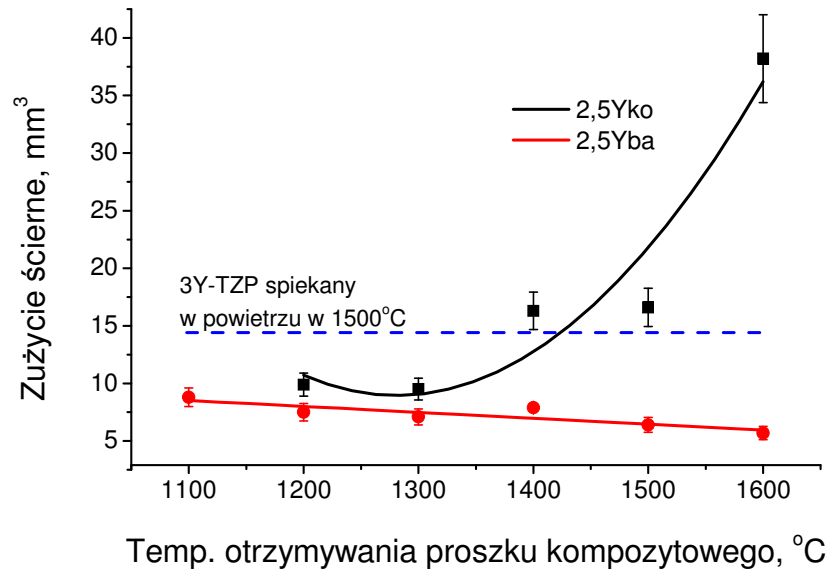
Rys. 8.18. Twardość i mikrotwardość Vickersa kompozytów serii: a) 2,5Yko; b) 2,5Yba, spiekanych swobodnie w próżni w temperaturze 1500°C. Wyniki zestawiono w funkcji temperatury otrzymywania proszków kompozytowych i siły nacisku działającej na węgelnik. Brak danych dla spieku proszku 2,5Yko/1100°C wynika z bardzo dużej porowatości tego materiału, uniemożliwiającej przygotowanie materiału od badana i jego wykonanie.

Odporność na kruche pękanie, mierzona wartością krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_{Ic}), słabo zależała od temperatury syntezy proszku kompozytowego i słabo od rodzaju wykorzystanego prekursora boru (Rys. 8.20). Wartość K_{Ic} oscylowała wokół $5,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, w granicach: $+0,5$, $-0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Przy czym, największe wartości zmierzono w przypadku kompozytów pochodzących z proszków

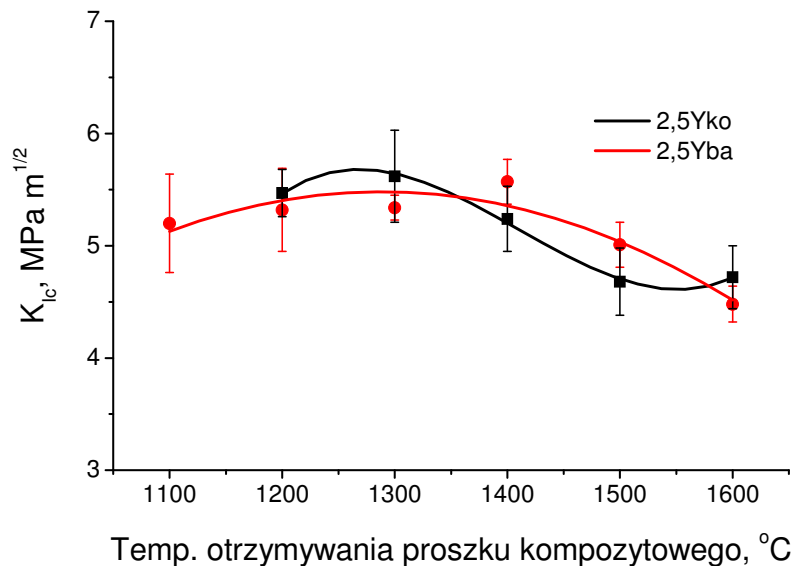
otrzymanych w temperaturach 1200-1400°C – niezależnie od rodzaju prekursora boru. Obniżanie się K_{Ic} , w obrębie obu grup spieków, otrzymanych z proszków syntezowanych powyżej 1400°C, można wiązać ze zmniejszeniem się w osnowie cyrkoniowej ilości fazy tetragonalnego roztworu stałego ZrO_2 , zdolnego pod wpływem bodźca mechanicznego lub cieplnego do przemiany w fazę o symetrii jednoskośnej, co jest zbieżne z pojawieniem się fazy t2- ZrO_2 w spiekach serii 2,5Yba (Rys. 8.10). Powyższa tendencja dawała się zaobserwować jako zwiększenie dynamiki zaniku fazy jednoskośnej ZrO_2 w proszkach kompozytowych syntezowanych w temperaturach 1400-1600°C, a także w spiekach tych proszków (Rys.8.3 i 8.12). Zaprezentowane obserwacje korelują ze zwiększającą się ilością drugorzędowych wtrąceń typu Zr(C,B)-I i Zr(C,B)-II, ZrSi. Jak wspomniano wyżej (Rozdział 8.1) zużywanie ZrO_2 w reakcjach tworzenia powyższych faz zwiększa pośrednio zawartość Y_2O_3 w pozostałej osnowie ZrO_2 . Wysokie temperatury próżniowej syntezy proszków kompozytowych powiększają ponadto stężenie wakancji tlenowych w ZrO_2 , co dodatkowo może sprzyjać stabilizacji fazy tetragonalnej i obniżać jej przemienialność. W rezultacie następuje obniżenie efektywnej energii pęknięcia osnowy cyrkoniowej, co powoduje obserwowany spadek odporności na pęknięcie kompozytów otrzymanych z proszków obrabianych cieplnie powyżej 1400°C.

Z drugiej strony, przyczynkiem zwiększającym efektywną energię pęknięcia kompozytów było zachodzenie zjawiska odchylenia biegu pęknięcia przez wtrącenia TiB_2 (Rys. 8.21).

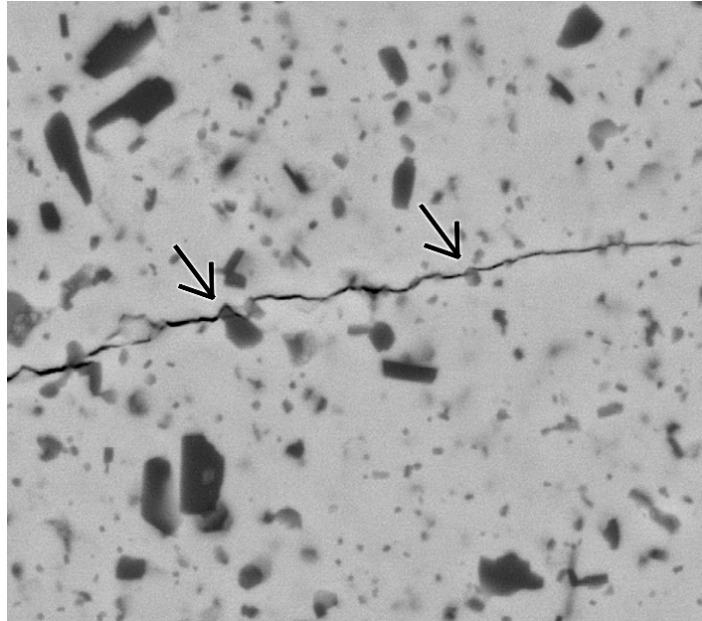
Generalnie niskie właściwości mechaniczne spieków serii 2,5Yko, w szczególności niską twardość Vickersa i odporność abrazyjną, należy w dużej części tłumaczyć niższą podatnością proszków kompozytowych tej serii do zagęszczania się w temperaturze 1500°C, w trakcie spiekania swobodnego w próżni, w porównaniu do proszków syntezowanych z użyciem boru amorficznego (Rys.8.17 i Tabela 8.2). Wpływ dużej porowatości całkowitej kompozytów serii 2,5Yko na obniżanie się ich twardości i zwiększanie podatności abrazyjnej był jaskrawo widoczny w przypadku materiałów, powstałych z proszków syntezowanych powyżej 1300°C, które wykazywały znaczną nasiąkliwość, wynoszącą 1,6-2,9%. Szczególnym przypadkiem był spiek typu 2,5Yko/1100°C, którego bardzo niskie zagęszczenie (66,7% wartości teoretycznej) uniemożliwiło pomiar właściwości mechanicznych.



Rys. 8.19. Zużycie ścierne kompozytów serii 2,5Yko i 2,5Yba, spiekanych swobodnie w próżni w temperaturze 1500°C. Wyniki zestawiono w funkcji temperatury otrzymywania proszków kompozytowych. Mniejsze wartości wskazują na większą odporność abrazyjną materiału. Dla porównania podano zużycie ścierne materiału 3Y-TZP o gęstości względnej 99,5%, otrzymanego z komercyjnego proszku typu 3Y-E firmy Tosoh przez spiekanie swobodnie w powietrzu w temperaturze 1500°C.



Rys. 8.20. Odporność na kruche pękanie kompozytów serii 2,5Yko ora 2,5Yba, spiekanych swobodnie w próżni w temperaturze 1500°C. Wyniki zestawiono w funkcji temperatury otrzymywania proszków kompozytowych.



Rys. 8.21. Typowy obraz odchylenia biegu pęknięcia przez wtrącenia TiB_2 – obszary wskazane strzałkami. Mikrofotografia SEM BSE wykonana została dla kompozytu powstałego z proszku 2,5Yba/1200°C spiekane w próżni w 1500°C. Pęknięcie generowane było celowo przez piramidkę Vickersa wciskaną w materiał z siłą 98N.

8.11. Podsumowanie i wnioski

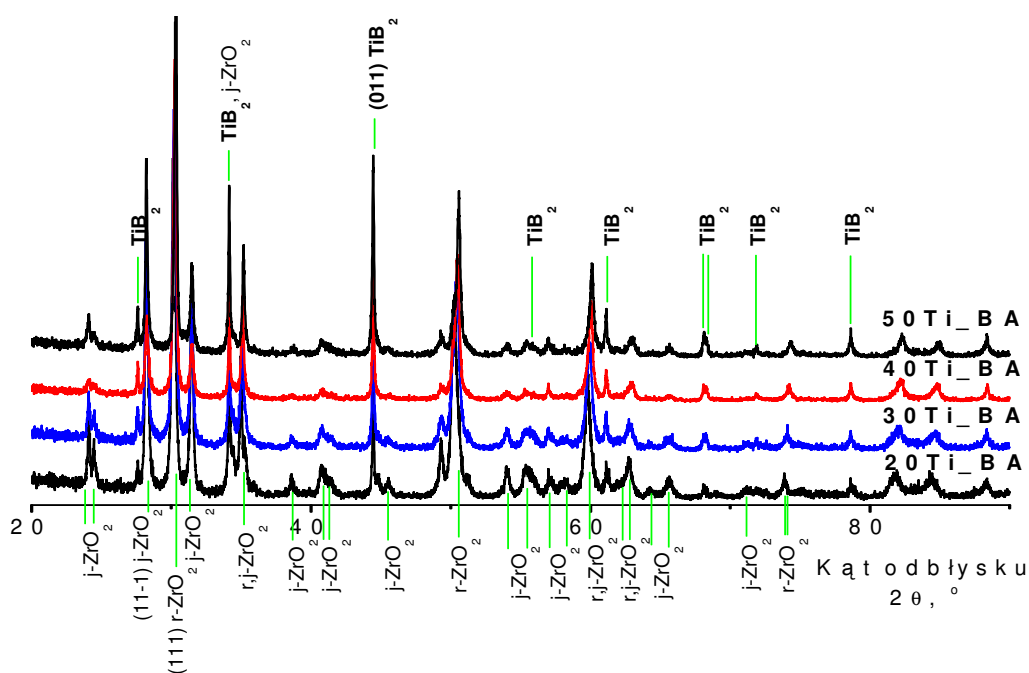
- a) Jedynie użycie boru amorficznego w procesie *in situ* krystalizacji wtrąceń nienienkownikowych, polegającej na reakcji chemicznej tego pierwiastka z TiO_2 zawartym w nanoprozku roztworu stałego ZrO_2 oraz pirowęgłem, pozwala na otrzymanie proszku kompozytowego na bazie roztworu stałego Y- ZrO_2 , w którym jedyną fazą wtrąceń są ziarna TiB_2 .
- b) Optymalną temperaturą syntezy proszku kompozytowego, zachodzącej w próżni przy ciśnieniu nie większym niż 0,6 Pa, jest 1300°C. Zastosowanie takiej temperatury i pierwiastkowego boru pozwala uniknąć krystalizacji w mieszaninie proszkowej nie tylko drugorzędowych faz typu: $\text{Zr}(\text{C},\text{B})\text{-I}$, $\text{Zr}(\text{C},\text{B})\text{-II}$, ZrB_2 , ZrSi oraz TiC , ale także segregacji w formie YBO_3 itrowego stabilizatora tetragonalnej odmiany polimorficznej ZrO_2 . Jednoczenie przereagowanie prekursorów TiB_2 jest w tej temperaturze praktycznie całkowite – co potwierdza zawartość w proszku kompozytowym cząstek TiB_2 na poziomie 92% wartości nominalnej.

- c) Proszki kompozytowe wytwarzane na bazie boru amorficznego znacznie lepiej zagęszczają się w procesie spiekania swobodnego w próżni niż wytwarzane w analogiczny sposób proszki kompozytowe powstałe z mieszanin prekursorów zawierających tlenkowe źródło boru (B_2O_3 powstały przez odwodnienie H_3BO_3).
- d) Spieki proszków kompozytowych wytwarzanych z użyciem boru amorficznego wykazują znacznie lepsze właściwości mechaniczne, takie jak twardość, odporność na ścieranie oraz nie gorszą odporność na pękanie niż spieki proszków kompozytowych wytwarzanych z użyciem H_3BO_3 . Spiek proszku kompozytowego syntezowanego w $1300^\circ C$ z mieszaniny zawierającej pierwiastkowe źródło boru posiadał jedne z najwyższych właściwości mechanicznych w całej populacji badanych tworzyw.
- e) Ze względu na dość dużą abrazyjność wtrąceń TiB_2 względem mielników 3Y-TZP, w trakcie mielenia proszku kompozytowego należy zminimalizować czas mielenia, zachowując jednak przynajmniej kilkunastometrowe rozwinięcie powierzchni swobodnej proszku przypadającej na 1 gram substancji. W związku z tym, postuluje się zastąpienie mielenia obrotowo-wibracyjnego, potencjalnie efektywniejszym, mieleniem w kulowym młynie mieszadłowym.
- f) Kierując się powyższymi ustaleniami, w dalszych doświadczeniach zastosowano bor amorficzny i temperaturę syntezy $1300^\circ C$ w trakcie otrzymywania metodą *in situ* proszków kompozytowych o zmiennej zawartości wtrąceń borkowych w układzie Y-ZrO₂/TiB₂.

9. Kompozyty wytwarzane metodą *in situ* z mieszanin prekursorów o zmiennej zawartości TiO_2

9.1. Skład fazowy proszków kompozytowych

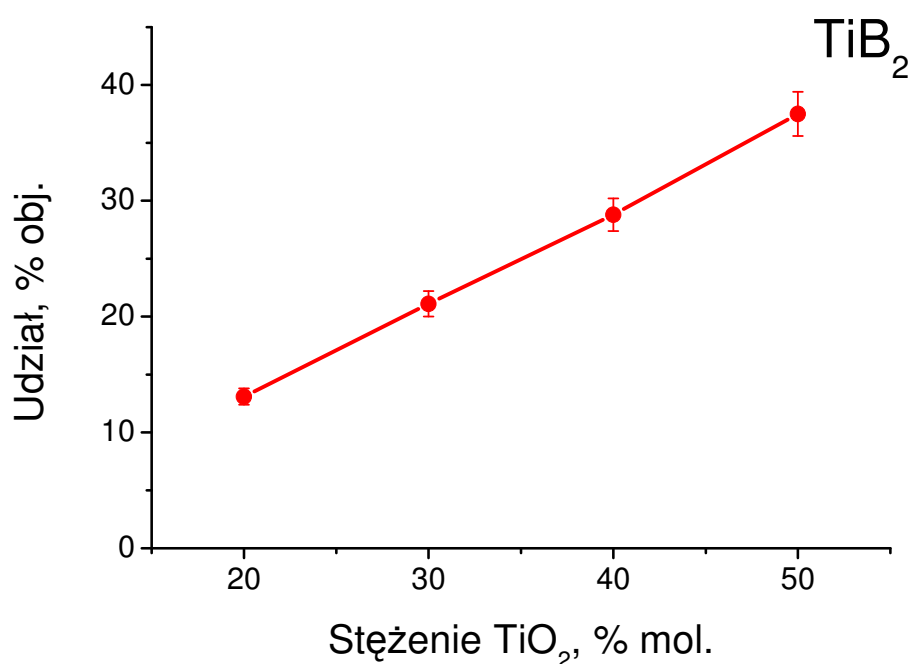
TiB_2 było jedyną fazą nietlenkową, jaką wykryto w proszkach kompozytowych otrzymanych w temperaturze 1300°C z mieszanin prekursorów oznaczonych 20Ti_BA – 50Ti_BA (Rys. 9.1 i Tabela 9.1), zawierających nominalnie 20-50% molowych TiO_2 w frakcji tlenkowej. Zawartości TiB_2 wynosiła od $13,1\pm 0,7$ do $37,5\pm 1,9\%$ obj. Była ona mocno liniowo skorelowana z wyjściowym stężeniem TiO_2 w części tlenkowej mieszaniny prekursorów (Rys. 9.2).



Rys. 9.1 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków kompozytowych na bazie mieszanin prekursorów serii 20Ti_BA – 50Ti_BA o zmiennej zawartości TiO_2 w części tlenkowej, wynoszącej nominalnie 20-50% mol., bezpośrednio po syntezie *in situ* ziaren TiB_2 – bez mielenia proszku kompozytowego. Fazy oznaczone $j\text{-ZrO}_2$ oraz $r\text{-ZrO}_2$ są roztworami stałymi ZrO_2 o jednoskośnej (j) lub regularnej (r) symetrii komórki elementarnej.

Tabela 9.1. Skład fazowy proszków kompozytowych syntezowanych w temperaturze 1300°C z mieszanin prekursorów o nominalnej zawartości TiO₂ w frakcji tlenkowej wynoszącej 20-50% mol. Podano również teoretyczne zawartości TiB₂, obliczone na podstawie stechiometrii reakcji opisanej równaniem (6.2) i składu chemicznego mieszanin prekursorów, a także ich stosunki do wartości zmierzonych w odpowiednich proszkach kompozytowych. Fazy oznaczone j-ZrO₂ oraz r-ZrO₂ są roztworami stałymi ZrO₂ o jednoskośnej (j) lub regularnej (r) symetrii komórki elementarnej.

Typ proszku kompozytowego	r-ZrO ₂ , % obj.	j-ZrO ₂ , % obj.	TiB ₂ , % obj.	Teoretyczna zaw. TiB ₂ , % obj.	P/T, %
			P	T	
20Ti_BA	38,9±1,9	48,0±2,4	13,1±0,7	15,3	86±5
30Ti_BA	42,5±2,1	36,3±1,8	21,1±1,1	23,5	90±5
40Ti_BA	49,5±2,5	21,7±1,1	28,8±1,4	32,3	89±4
50Ti_BA	34,3±1,7	27,9±1,4	37,5±1,9	41,5	90±5



Rys. 9.2 Zawartość TiB₂ w proszkach kompozytowych otrzymanych w 1300°C z mieszanin prekursorów o oznaczeniach 20Ti_BA – 50Ti_BA w funkcji nominalnego stężenia TiO₂ w części tlenkowej mieszanin prekursorów.

Udział TiB_2 w proszkach kompozytowych wynosił ok. 90% wartości nominalnych obliczonych na podstawie stechiometrii reakcji (6.2) i składu chemicznego poszczególnych mieszanin reakcyjnych (Tabela 9.1). Obserwacja ta świadczy o bardzo dużym stopniu przereagowania mieszanin prekursorów.

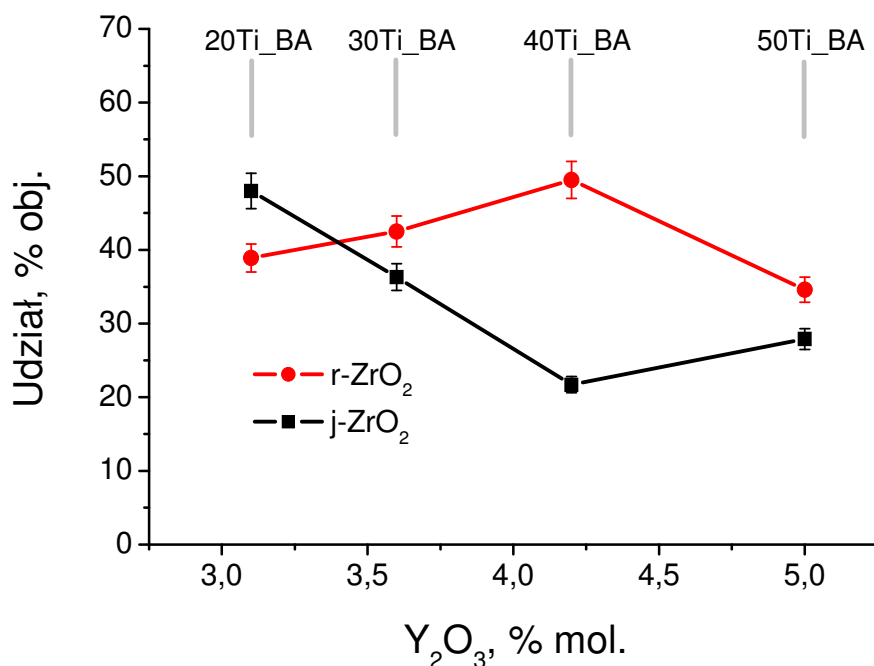
Dane zawarte w Tabeli 9.1 i na Rys. 9.2 jednoznacznie potwierdzają, że można efektywnie kontrolować udział TiB_2 w proszku kompozytowym poprzez zmianę stężenia TiO_2 zawartego w mieszaninie prekursorów w formie roztworu stałego $(\text{Y,Ti,Zr})\text{O}_2$ i ZrTiO_4 .

Osnowa tlenkowa proszków kompozytowych składał się z roztworów stałych ZrO_2 o jednoskośnej i regularnej symetrii komórki elementarnej (Rys. 9.1 i Tabela 9.1). Nie wykryto w niej faz itrowych ani tytanianu cyrkonu, czy też tlenku tytanu. W związku z tym, nie jest wykluczone, że resztkowy, nieprzereagowany TiO_2 , oprócz Y_2O_3 , także był składnikiem roztworów stałych ZrO_2 . Na podstawie różnic pomiędzy teoretycznymi i rzeczywistymi udziałami TiB_2 w proszkach kompozytowych (Tabela 9.1) oszacowano, że maksymalne stężenie resztkowego TiO_2 w osnowie cyrkoniowej proszków kompozytowych mogło wynosić 3,6-8,8% mol., rosnąc w sekwencji proszków 20Ti_BA – 50Ti_BA.

Na skutek zużywania tlenku tytanu, zawartego początkowo w m.in. w roztworach stałych ZrO_2 , w reakcji tworzenia TiB_2 z mieszanin prekursorów zawierających stałą ilość moli tlenku itru (Tabela 6.1), względna zawartość Y_2O_3 w fazie tlenkowej proszków kompozytowych rosła. Zakładając stu-procentowe przereagowanie TiO_2 w proszkach serii 20Ti_BA – 50Ti_BA, stężenie Y_2O_3 rozpuszczonego w ZrO_2 rosło odpowiednio z 3,1 do 5,0% mol. Przy czym, błąd bezwzględny oszacowania, związany z nieprzereagowanym TiO_2 , nie przekracza $-0,1\%$ mol. w przypadku proszku 20Ti_BA i $-0,4\%$ mol. w przypadku układu 50Ti_BA. Powyższy mechanizm odpowiada za coraz większe dostabilizowywanie dwutlenku cyrkonu i tłumaczy spadek, zawartości jednoskośnego roztworu stałego ZrO_2 (z $48,0\pm 2,4$ do $21,7\pm 1,1\%$ obj.), większy niżby to wynikało ze wzrostu udziału TiB_2 jako nietlenkowego składnika proszku kompozytowego (Tabela 9.1). Jednocześnie następuje odpowiedni wzrost zawartości regularnego roztworu stałego dwutlenku cyrkonu (Rys. 9.3).

W proszku kompozytowym 50Ti_BA wystąpił ponowny wzrost udziału fazy jednoskośnej do $27,9 \pm 1,4\%$ obj. i spadek zawartości fazy regularnej do $34,6 \pm 1,7\%$ obj. Zjawisko to mogło być promowane reszkowym TiO_2 zawartym w roztworze stałym ZrO_2 , mogącym wpływać destabilizująco na strukturę regularną dwutlenku cyrkonu [136-137]. Czynnikiem ten działał w tym przypadku mocniej niż przeciwny wpływ rosnącego stężenia Y_2O_3 .

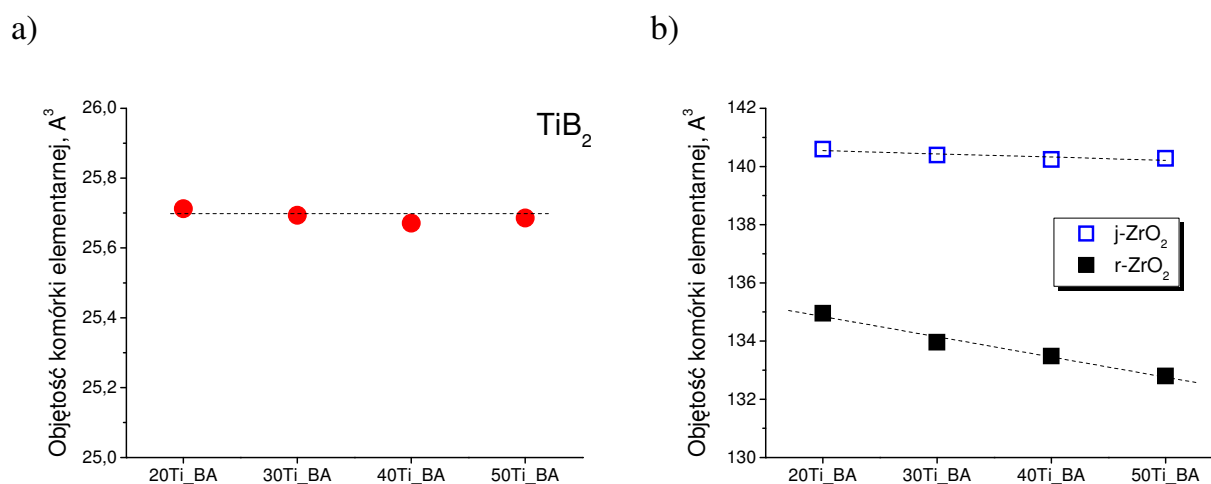
Brak, w omawianych proszkach kompozytowych, tetragonalnego roztworu stałego ZrO_2 wynika prawdopodobnie z całkowitego przemienienia się jej w fazę o symetrii jednoskośnej w trakcie chłodzenia proszku po obróbce cieplnej – syntezy ziaren TiB_2 .



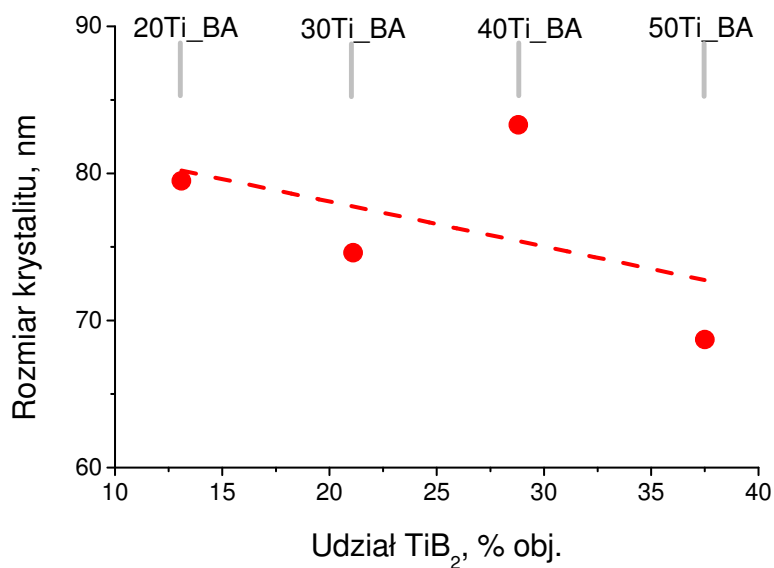
Rys. 9.3 Udział objętościowy faz cyrkonowych w niemielonych proszkach kompozytowych otrzymanych w 1300°C z mieszanin prekursorów o oznaczeniach 20Ti_BA – 50Ti_BA, zestawiony w funkcji nominalnego stężenia Y_2O_3 w fazie tlenkowej proszków kompozytowych – założono stu-procentowe zużycie TiO_2 w reakcji syntezy TiB_2 . Fazy oznaczone j-ZrO₂ oraz r-ZrO₂ są roztworami stałymi ZrO_2 o jednoskośnej (j) lub regularnej (r) symetrii komórki elementarnej.

9.2. Struktura i wielkość krystalitów TiB_2 oraz faz cyrkonowych w proszkach kompozytowych

Rysunek 9.4 przedstawia diagramy, obrazujące zmiany objętości komórek elementarnych poszczególnych faz wchodzących w skład proszków kompozytowych 20Ti_BA – 50Ti_BA. Zarówno TiB_2 jak i jednoskośny roztwór stały ZrO_2 wykazywały dużą stałość objętości komórek elementarnych. Wskazuje to na stabilność składu chemicznego tych faz. Komórka elementarna regularnego roztworu stałego ZrO_2 wykazała natomiast zmniejszenie objętości, rejestrowane w sekwencji proszków od 20Ti_BA do 50Ti_BA. To zjawisko potwierdza zmianę składu chemicznego struktury regularnej, wywołaną rozpuszczeniem się w niej TiO_2 , pozostającego po procesie krystalizacji TiB_2 . Jest to typowy efekt działania tlenku tytanu na sieć krystaliczną regularnego dwutlenku cyrkonu, potwierdzony m. in. przez Agrawala i wsp. [137]. Ponadto sekwencja zmniejszania się objętości komórki elementarnej r- ZrO_2 bardzo dobrze koreluje z, sygnalizowanym w Rozdziale 9.1, potencjalnym wzrostem stężenia resztkowego TiO_2 w osnowie tlenkowej odpowiednich proszków kompozytowych.



Rys. 9.4. Objętości komórek elementarnych: a) TiB_2 , b) regularnego (r) i jednoskośnego (j) roztworu stałego ZrO_2 , zmierzone dla faz występujących w danych proszkach kompozytowych.

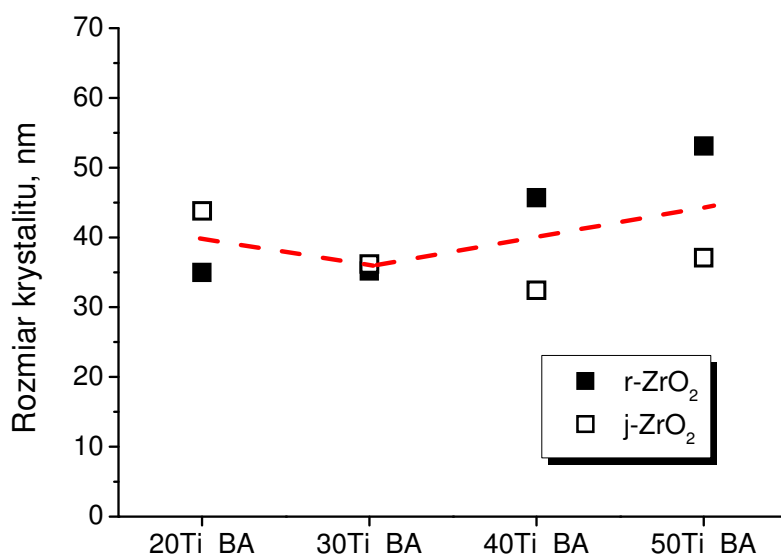


Rys. 9.5. Rozmiar krystalitów TiB₂, w kierunku prostopadłym do płaszczyzny krystalograficznej (011), w funkcji udziału objętościowego dwuborku tytanu w danym proszku kompozytowym nie poddanym mieleniu. Pomiary wykonano na podstawie poszerzenia połówkowego piku dyfrakcji rentgenowskiej.

Średnie wielkości krystalitów TiB₂ w omawianych proszkach kompozytowych znajdowały się w przedziale 69-83 nm (Rys. 9.5). Wraz ze wzrostem udziału objętościowego TiB₂, dała się zauważyć tendencja do zmniejszania się rozmiaru jego monokrystalicznych ziaren. Zachowanie to można tłumaczyć na gruncie teorii zarodkowania i wzrostu kryształów. Mianowicie, gdy ilość zarodków krystalizacji rośnie, co jest oczekiwane w trakcie zarodkowania TiB₂ z mieszanin o coraz większym stężeniu jego prekursorów, to przy stałym tempie wzrostu krystalitów, w procesie syntezy proszku kompozytowego, powinno finalnie uzyskiwać się drobniejsze krystality dwuborku tytanu.

Krystality roztworów stałych ZrO₂ posiadały średni rozmiar w zakresie 32-46 nm. Pomiędzy proszkami 20Ti_Ba i 30Ti_BA obserwowano zmniejszanie się średniej wielkości ziaren monokrystalicznych, a następnie ich wzrost – w sekwencji proszków 30Ti_BA – 50Ti_BA (Rys. 9.6). W oparciu o prezentowane wyniki badań, nie można jednoznacznie stwierdzić przyczyn takiego zachowania. Być może tendencja wzrostowa związana jest z działaniem resztkowego TiO₂ rozpuszczającego się osnowie cyrkoniowej i promującym wzrost jej kryształów – podobny wpływ obserwowano w spiekach tetragonalnego dwutlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem wap-

nia [138]. Odcinek malejący powiązany może być natomiast z przewagą, nad opisanym wyżej procesem, wpływu wtrąceń TiB_2 , hamujących, na zasadzie blokowania dyfuzyjnego ruchu granic, wzrost stykających się ze sobą ziaren ZrO_2 , zachodzący w trakcie wysokotemperaturowego procesu otrzymywania proszku kompozytowego.

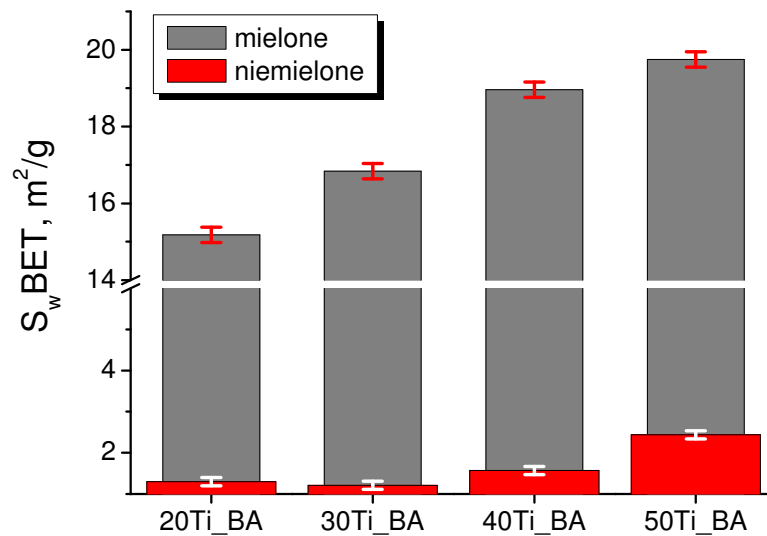


Rys. 9.6. Rozmiar krystalitów regularnego (r) i jednoskośnego (j) roztworu stałego ZrO_2 w danych, niemielonych proszkach kompozytowych, zmierzony w kierunku prostopadłym do płaszczyzn krystalograficznych odpowiednio: (111) oraz $(11\bar{1})$. Pomiary wykonano na podstawie poszerzenia połówkowego pików dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego odpowiadających podanym płaszczyznom krystalograficznym.

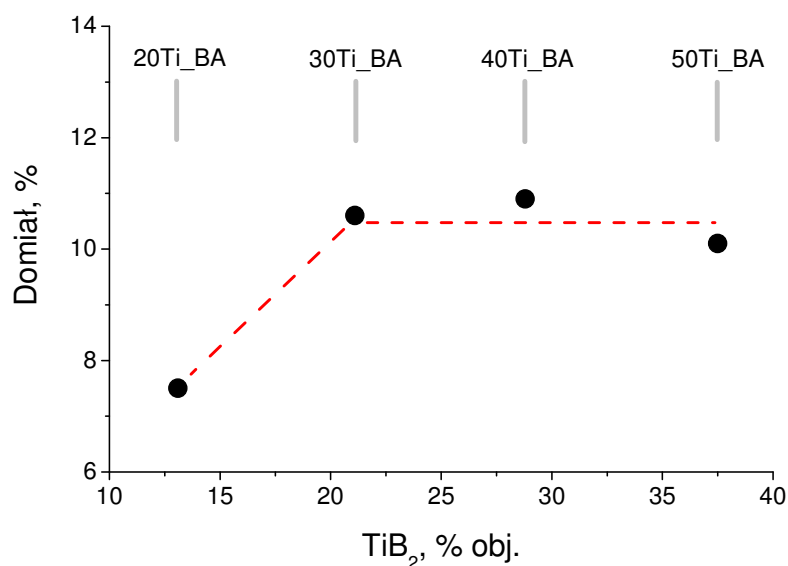
9.3. Zachowanie się proszków kompozytowych w trakcie mielenia

Powierzchnia właściwa proszków kompozytowych bezpośrednio po ich syntezie wynosiła $1,3 \pm 0,1 - 2,4 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Rosła ona w sekwencji proszków 20Ti_BA do 50Ti_BA (Rys. 9.7). Wzrost ten można wiązać z rosnącym wydzielaniem gazowego tlenku węgla, w trakcie otrzymywania proszków kompozytowych z mieszanin o coraz większej zawartości prekursorów TiB_2 . Następstwem tego było utrudnianie agregacji ziaren na drodze spiekania. Proces agregacji hamowany był też przez coraz większą ilość ziaren TiB_2 , których udział objętościowy, jak opisano wyżej, również zwiększał się w sekwencji proszków 20Ti_BA – 50Ti_BA. Zastosowanie 6-cio go-

dzinnego mielenia w kulowym młynie mieszadłowym spowodowało wzrost rozwinięcia powierzchni swobodnych ziaren proszków do wartości zawierających się w przedziale $15,2 \pm 0,2 - 19,8 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$.



Rys. 9.7. Powierzchnia właściwa proszków kompozytowych 20Ti_BA – 50Ti_BA przed i po 6-cio godzinnym mieleniu w kulowym młynie mieszadłowym.



Rys. 9.8. Domiał mielników 3Y-TZP po 6-cio godzinnym mieleniu w kulowym młynie mieszadłowym jako funkcja zawartości TiB₂ w proszkach kompozytowych.

Domiał medium mielącego wynosił 7,5-10,9% masy wsadu młyna. Rósł on początkowo wraz ze wzrostem zawartości TiB_2 w proszkach kompozytowych (układy 20Ti_BA i 30Ti_BA) a następnie stabilizował się na wartości $10,5\pm 0,4\%$, co jest zobrazowane na Rys. 9.8. Takie zachowanie mogło być związane z faktem, że duża część bardzo abrazyjnych ziaren TiB_2 była niejako okludowana w agregatach fazy tlenkowej i tym samym izolowana od mielników w trakcie mielenia, co jest specyfiką wysokotemperaturowej krystalizacji dwuborku tytanu *in situ* pośród ziaren ZrO_2 ulegających agregacji w warunkach otrzymywania proszku kompozytowego,.

9.4. Właściwości surowych wyprasek proszków kompozytowych

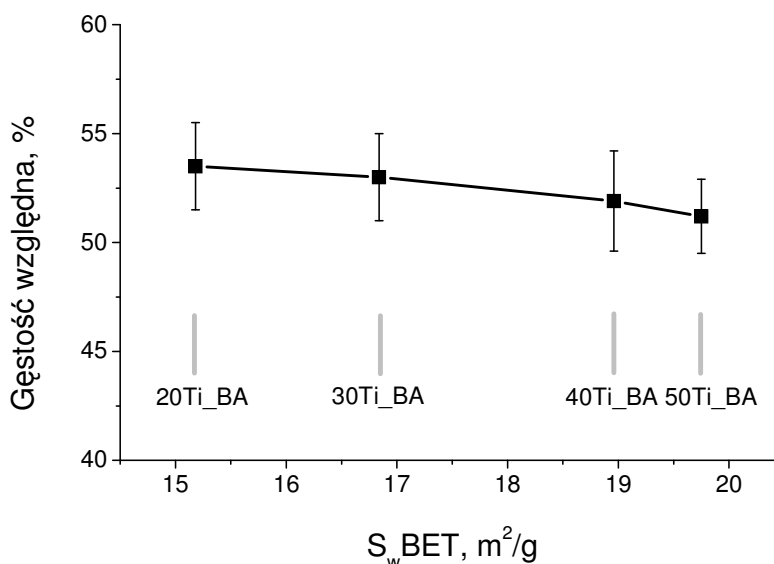
W Tabeli 9.2 zestawiono dane obrazujące stopień zagęszczenia surowych wyprasek powstałych z granulatów proszków kompozytowych 20Ti_BA – 50Ti_BA podczas formowania ich w prasie izostaticznej pod ciśnieniem 300 MPa. Gęstości względne są zbliżone do siebie, pozostając w przedziale 51,2-53,5%. Jednocześnie można zaobserwować lekką tendencję spadkową stopnia zagęszczenia wyprasek w sekwencji proszków 20Ti_BA – 50Ti_BA. Fakt ten wynika z rosnącej powierzchni właściwej proszków, a tym samym rosnącej liczbie kontaktów między cząstkami proszku utrudniającej prasowanie. Wzrost ten implikuje wzrost spadków ciśnienia prasującego w objętości wypraski związany z tarciem cząstek w kontaktach, utrudnia załamywanie mostków pomiędzy aglomeratami i ostatecznie zmniejsza ich upakowanie (Rys. 9.9).

Tabela 9.2. Zagęszczenie wyprasek danych proszków kompozytowych po prasowaniu izostaticznym pod ciśnieniem 300 MPa. Gęstości teoretyczne oszacowano w oparciu o ilościowy skład fazowy danych proszków i gęstości rentgenowskie faz składowych.

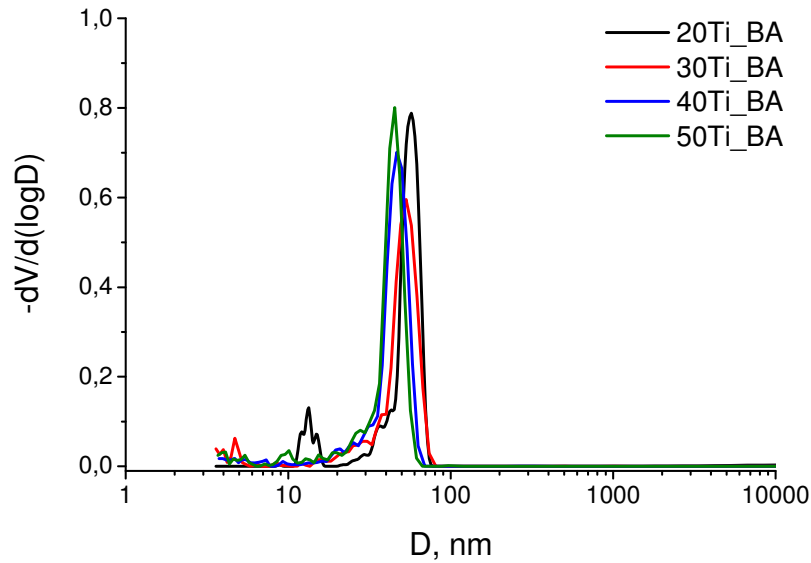
Typ proszku	Geometryczna gęstość pozorną, g/cm^3	Gęstość teoretyczna, g/cm^3	Gęstość względna, %
20Ti_BA	$3,05\pm 0,11$	5,70	$53,5\pm 2,0$
30Ti_BA	$2,98\pm 0,11$	5,62	$53,0\pm 2,0$
40Ti_BA	$2,88\pm 0,13$	5,55	$51,9\pm 2,3$
50Ti_BA	$2,77\pm 0,09$	5,41	$51,2\pm 1,7$

Porogramy przedstawione na Rys. 9.10 potwierdzają, że obrazy rozkładu wielkości porów otwartych w wypraskach powstałych z omawianych proszków kompozytowych były podobne do siebie. Główną populację porów stanowiły puste przestrzenie międzyaglomeratowe. Najczęściej rejestrowane średnice tych porów mieściły się w przedziale od 45 do 57 nm (Rys. 9.10). Przy czym, modalna wielkość porów malała w sekwencji wyprasek powstałych z proszków 20Ti_BA – 50Ti_BA, co koreluje z rosnącymi powierzchniami właściwymi proszków, obserwowanymi w tej sekwencji (Rys. 9.7). Im większa powierzchnia właściwa danego proszku tym mniejsze rozmiary mają cząstki tego proszku (aglomeraty), które nie ulegają mechanicznemu zniszczeniu w trakcie prasowania proszku. Mniejsze aglomeraty tworzą po zaprasowaniu układ geometryczny o statystycznie mniejszych porach występujących pomiędzy nimi.

Otwarta porowatość wewnątrzaglomeratowa stanowiła margines globalnej porowatości otwartej wyprasek. W wypraskach proszków 20Ti_BA i 30Ti_BA wykryto pory wewnątrzaglomeratowe o modalnych wielkościach średnic zastępczych wynoszących odpowiednio 13,5 i 4,6 nm. Śladowe ilości takich pustek, o średnicy ~10 nm, występowały również w wyprasce 50Ti_BA.



Rys. 9.9. Gęstość względna wyprasek serii 20Ti_BA – 50Ti_BA po prasowaniu izostatycznym pod ciśnieniem 300 MPa w funkcji powierzchni właściwych BET proszków kompozytowych użytych do formowania.



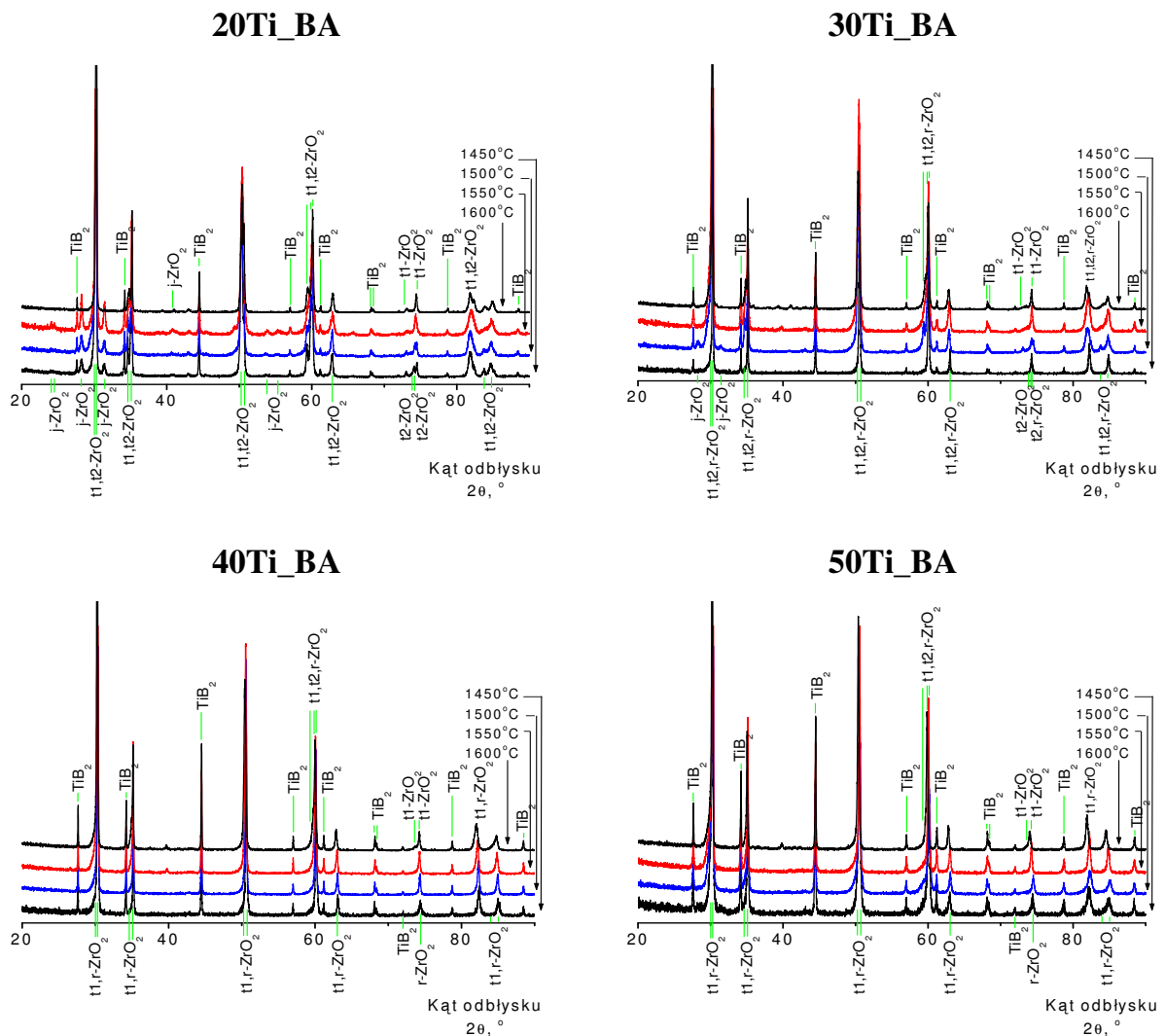
Rys. 9.10. Częstość występowania porów o średnicach (D) w wypraskach proszków serii 20Ti_BA – 50Ti_BA formowanych pod ciśnieniem 300 MPa metodą prasowania izostatycznego na zimno. Funkcja $-dV/d(\log D)$ jest ujemną pochodną sumarycznej objętości porów (V) o średnicach $\geq D$, znormalizowanej do 1 grama substancji, po logarytmie z D .

9.5. Skład fazowy spieków

W składzie fazowym kompozytów serii 20Ti_BA – 50Ti_BA spiekanych w temperaturach z zakresu 1450-1600°C stwierdzono obecność TiB_2 oraz trzech odmian polimorficznych roztworów stałych ZrO_2 , o symetrii jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej (Rys. 9.11 i Tabela 9.3).

Niezależnie od temperatury spiekania udział objętościowy TiB_2 zwiększał się liniowo w sekwencji serii 20Ti_BA – 50Ti_BA. Rejestrowane różnice w zawartości dwuborku tytanu pomiędzy materiałami spiekanyymi w tej samej temperaturze były minimalne. Wynikały one raczej ze skończonej dokładności metody pomiarowej niż z realnych różnic w składzie fazowym (Rys.9.12). W związku z powyższym dla każdej populacji kompozytów otrzymanej z proszku o tej samej zawartości TiB_2 wyliczono średni udział objętościowy dwuborku tytanu, który wynosił $12,1 \pm 0,6 - 35,8 \pm 1,8\%$ obj. (Tabela 9.4). Zestawienie zawartości TiB_2 w proszkach kompozytowych z średnimi udziałami tej fazy dla danej klasy spieków pozwala stwierdzić, że udział dwuborku tytanu w spiekach korelował

liniowo z jego zawartością w proszkach kompozytowych (Rys. 9.13). Współczynnik kierunkowy prostej opisującej powyższą funkcję wynosi 0,931, co jest równoważne stwierdzeniu, że w spiekach było średnio o ~7% mniej TiB_2 niż w odpowiadających im proszkach kompozytowych. Różnica ta wynika w oczywisty sposób z rozcieńczenia układu domiałem materiału mielników 3Y-TZP, wynoszącym ok. 7,5-10,5% wag. (Rys. 9.8).



Rys. 9.11. Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów serii 20Ti_BA – 50Ti_BA spiekanych w temperaturach 1450-1600°C. Symbole: j-ZrO₂, t1,t2-ZrO₂, r-ZrO₂ oznaczają roztwory stałe ZrO₂ o jednoskośnej (j), tetragonalnej (t1, t2) i regularnej (r) symetrii krystalicznej.

Udział objętościowy jednoskośnego roztworu stałego ZrO₂ (j-ZrO₂) w sumarycznej objętości faz składowych kompozytów wykazywał tendencję malejącą wraz ze wzrostem nominalnego (obliczonego) stężenia molowego Y₂O₃ w ich osnowie tlenkowej.

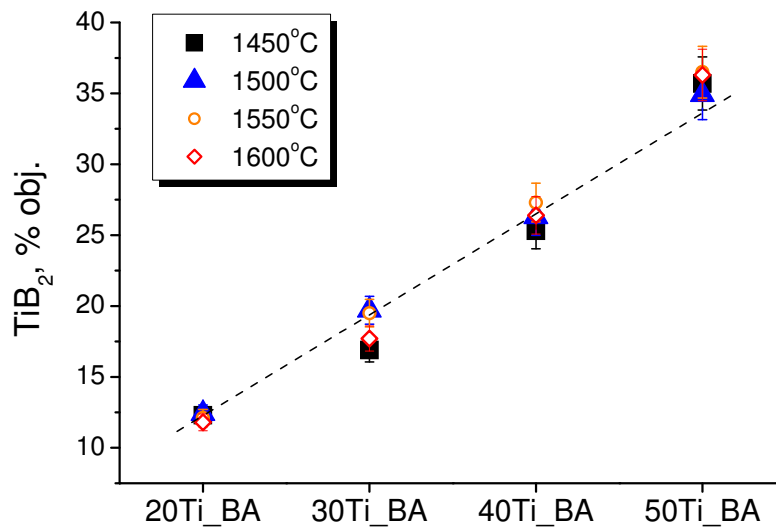
W spiekach serii 40Ti_BA i 50Ti_BA nie wykryto fazy jednoskośnej (Rys. 9.14). Warto przypomnieć, że względne wzbogacenie fazy tlenkowej omawianych materiałów w Y_2O_3 , zgodne z sekwencją 20Ti_BA – 50Ti_BA, było związane ze specyficzną techniką otrzymywania proszków kompozytowych w drodze krystalizacji *in situ* cząstek TiB_2 w oparciu o reakcję chemiczną TiO_2 zawartego w roztworach stałych ZrO_2 i $ZrTiO_4$, przy stałej ilości moli Y_2O_3 w wyjściowej mieszaninie prekursorów (Tabela 6.1). Maksymalna zawartość j- ZrO_2 w spiekach nie przekraczała 12% obj., była zatem znacznie mniejsza niż minimalna zawartość tej fazy w proszkach kompozytowych (~22% obj.).

Tabela 9.3. Skład fazowy kompozytów serii 20Ti_BA – 50Ti_BA spiekanych w temperaturach z zakresu od 1450 do 1600 °C. Symbol j- ZrO_2 oznacza roztwór stały ZrO_2 o jednoskośnej symetrii komórki elementarnej, a oznaczenie t+r- ZrO_2 odpowiada sumie tetragonalnych (t1 i t2) roztworów stałych ZrO_2 i odmiany regularnej.

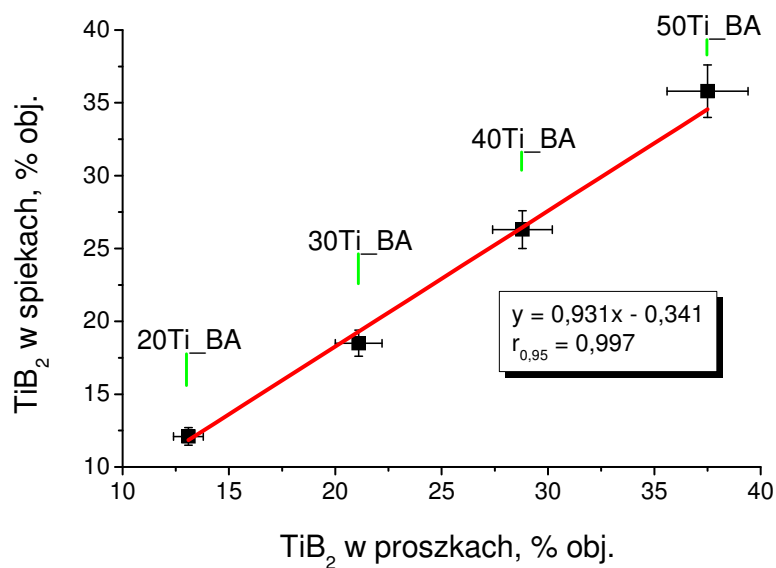
Temp. spiekania, °C	20Ti_BA			30Ti_BA		
	TiB ₂	j-ZrO ₂	t+r-ZrO ₂	TiB ₂	j-ZrO ₂	t+r-ZrO ₂
	% obj.					
1450	12,3±0,6	6,8±0,3	81,0±4,1	16,9±0,8	0	83,1±4,2
1500	12,4±0,6	8,2±0,4	79,5±4,0	19,7±1,0	4,2±0,2	76,1±3,8
1550	12,1±0,6	12,0±0,6	75,9±3,8	19,5±1,0	0	80,5±4,0
1600	11,8±0,6	0	88,2±4,4	17,7±0,9	0	82,3±4,1
Temp. spiekania, °C	40Ti_BA			50Ti_BA		
	TiB ₂	j-ZrO ₂	t+r-ZrO ₂	TiB ₂	j-ZrO ₂	t+r-ZrO ₂
	% obj.					
1450	25,3±1,3	0	74,7±3,7	35,7±1,8	0	64,3±3,2
1500	26,3±1,3	0	73,7±3,7	34,9±1,8	0	65,1±3,3
1550	27,3±1,4	0	72,7±3,6	36,5±1,8	0	63,5±3,2
1600	26,4±1,3	0	73,6±3,7	36,3±1,8	0	63,7±3,2

Tabela 9.4. Średni udział objętościowy TiB_2 w spiekach proszków serii 20Ti_BA – 50Ti_BA.

Seria	Średni udział TiB_2 w spiekach, % obj.
20Ti_BA	12,1±0,6
30Ti_BA	18,5±0,9
40Ti_BA	26,3±1,3
50Ti_BA	35,8±1,8



Rys. 9.12. Udział objętościowy TiB₂ w kompozytach serii 20Ti_BA – 50Ti_BA spiekanych w temperaturach 1450-1600°C.

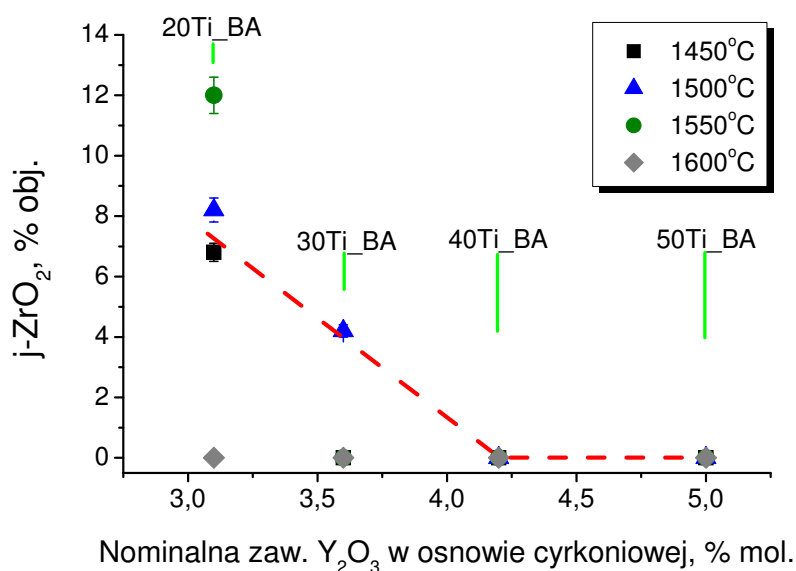


Rys. 9.13. Zależność pomiędzy udziałem objętościowym TiB₂ w proszkach 20Ti_BA – 50Ti_BA, a średnim udziałem TiB₂ w spiekach z tych proszków.

Znaczne zmniejszenie się zawartości fazy jednoskośnej w zagęszczonych materiałach, w porównaniu do jej udziału w proszkach kompozytowych, sugeruje działanie w spiekach mechanizmów stabilizacji wyżsymetrycznych odmian polimorficznych

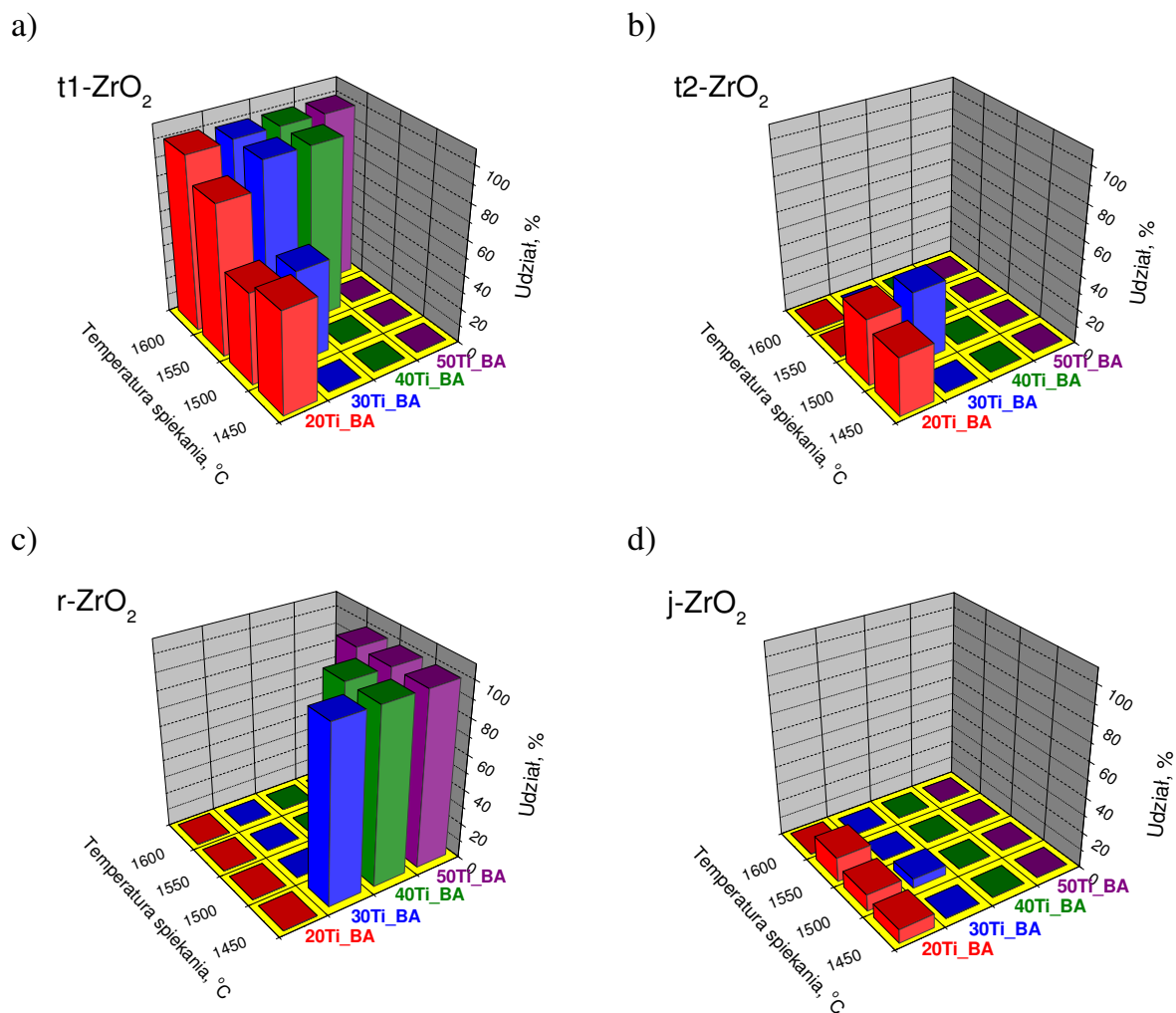
ZrO₂, takich jak np. pojawienie się dodatkowych wakancji tlenowych powodowane spiekaniem w próżni. Analogiczny efekt obserwowano również w materiałach serii 2,5Yko i 2,5Yba, opisanych w Rozdziale 8.

Jak już wspomniano, oprócz fazy jednoskośnej roztworów stałych ZrO₂ w osnowie tlenkowej kompozytów stwierdzono fazę regularną i dwie fazy tetragonalne, różniące się stosunkiem parametrów sieciowych „a” do „c”. Im ten stosunek jest bliższy jedności tym faza ma komórkę elementarną bardziej zniekształconą w kierunku symetrii regularnej, a tym samym charakteryzuje się mniejszą tetragonalnością. Faza oznaczona na Rys. 9.11 jako t1-ZrO₂ wykazywała większą tetragonalność niż faza t2-ZrO₂. Sumaryczna zawartość faz tetragonalnych w osnowie tlenkowej spieków rosła w kierunku wysokich temperatur spiekania. Jednocześnie granica temperaturowa występowania tych faz była tym niższa im niższe było oznaczenie danego materiału w typoszeregu 20Ti_BA – 50Ti_BA (Rys. 9.15a, b). Faza t2-ZrO₂ występowała wyłącznie w trzech spiekach: 20Ti_BA/1450°C, 20Ti_BA/1500°C i 30Ti_BA/1500°C, w ilości 33,6-41,7% sumarycznej objętości faz cyrkonowych.



Rys. 9.14. Udział jednoskośnego roztworu stałego ZrO₂ w kompozytach 20Ti_BA – 50Ti_BA, spiekanych w zakresie temperatur od 1450 do 1600°C, w funkcji nominalnego stężenia tlenku stabilizatora (Y₂O₃) w osnowie cyrkonowej tych materiałów.

Występowanie regularnej odmiany roztworów stałych ZrO_2 było komplementarne do występowania faz tetragonalnych. Jednocześnie, obecność fazy regularnej wykluczała obecność faz tetragonalnych w danej próbce – Rys. 9.15. Regularne roztwory stałe znaleziono, zatem, w 6 spiekach 50Ti_BA/1450-1550°C, 40Ti_BA/1450-1500°C oraz 30Ti_BA/1450°C.



Rys. 9.15. Względny udział odmian polimorficznych roztworów stałych ZrO_2 w osnowie cyrkoniowej kompozytów 20Ti_BA – 50Ti_BA w funkcji temperatury spiekania materiałów.

Z przedstawionego obrazu składu fazowego osnowy tlenkowej badanych kompozytów wynika, że odmiana t2-ZrO₂, o niskiej tetragonalności, występuje w obszarze pośrednim pomiędzy fazą tetragonalną (t1) i regularną, co jest argumentem za tym, że również w tej serii spieków ma ona charakter fazy t'-ZrO₂ nieprzemienialnej w odmianę jednoskośną. Przy czym jako obszar rozumie się przede wszystkim temperaturę spiekania i całościowy skład fazowy oraz chemiczny spieku, a w szczególności ilość

resztkowego tlenku tytanu zawartego w roztworze stałym ZrO_2 . Ilość, ta jak to wspomniano w Rozdziale 9.1, może rosnać w sekwencji materiałów 20Ti_BA – 50Ti_BA, osiągając nominalnie 8,8% mol. Jednakże wpływ TiO_2 na stabilność odmiany tetragonalnej i regularnej dwutlenku cyrkonu nie jest do końca jasny w przypadku omawianych spieków. Jak podają źródła literaturowe [136-137] TiO_2 może destabilizować fazę regularną – co jest zbieżne z pomiarami składu fazowego spieków zagęszczanych w najwyższych ze stosowanych temperatur (1550-1600°C). Przeciwny efekt obserwowano jednak w kompozytach spiekanych w niższych temperaturach, i to tym silniejszy im większe było nominalne stężenie resztkowego TiO_2 w danym materiale. Brak jednoskośnej odmiany polimorficznej ZrO_2 w spiekach 20Ti_BA/1600°C i 30Ti_BA/1550, mimo występowania tej fazy w materiałach tych serii spiekanych w niższych temperaturach (Rys. 9.14, 9.15d), sugeruję dodatkowo, że TiO_2 może w pewnych warunkach stabilizować fazę tetragonalną ZrO_2 . Przy czym przez słowo „stabilizacja” rozumie się jako obniżenie temperatury przemiany fazowej $t \rightarrow j$ ZrO_2 poniżej pokojowej. Zjawisko takie jest możliwe, biorąc pod uwagę zmianę stopnia utlenienia tytanu z +4 na +3, która może potencjalnie zachodzić w wysokich temperaturach, przy dużej niestechiometrii podsieci tlenowej roztworu stałego, czemu sprzyjała atmosfera próżni, w której zagęszczano powyższe materiały.

9.6. Mikrostruktura spieków

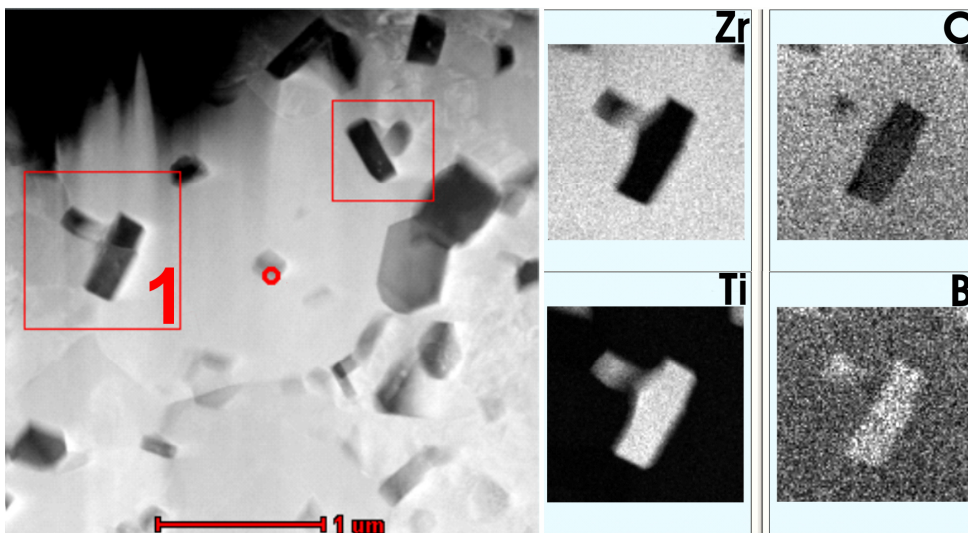
Mapy pierwiastków wchodzących w skład typowego wtrącenia o prostokątnym przekroju, zarejestrowane w trakcie oględzin spieku 20Ti_BA/1500°C w elektronowym mikroskopie transmisyjnym potwierdziły, że wtrącenie to zawierało bor i tytan i nie zawierało cyrkonu ani tlenu (Rys. 9.16). Jest to niezależny od pomiarów składu fazowego dowód, że wtrącenia zawarte w omawianych materiałach są ziarnami TiB_2 .

Wtrącenia TiB_2 były jednorodnie rozproszony w osnowie tlenkowej kompozytów, co obrazują mikrofotografie pokazane na Rys. 9.17a-h. W oparciu o wspomniane zdjęcia mikrostruktur materiałów spiekanych w 1500 i 1550°C wykonano obliczenia średniej średnicy zastępczej ziaren wtrąceń D oraz średniego odchylenia tejże wielkości σ_D . Posłużono się w tym celu zależnościami podanymi przez Sałykova [139]:

$$D = \frac{\pi}{2} \cdot (\overline{1/d})^{-1} \quad (9.1)$$

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot \bar{d} \cdot D - D^2} \quad (9.2)$$

gdzie: $\overline{1/d}$ jest średnią arytmetyczną odwrotności kołowych średnic zastępczych przekrojów ziaren TiB_2 wyliczoną z populacji 180-380 ziaren występujących na pojedynczej mikrofotografii, a \bar{d} oznacza średnią arytmetyczną kołowych średnic zastępczych przekrojów powyższych ziaren.

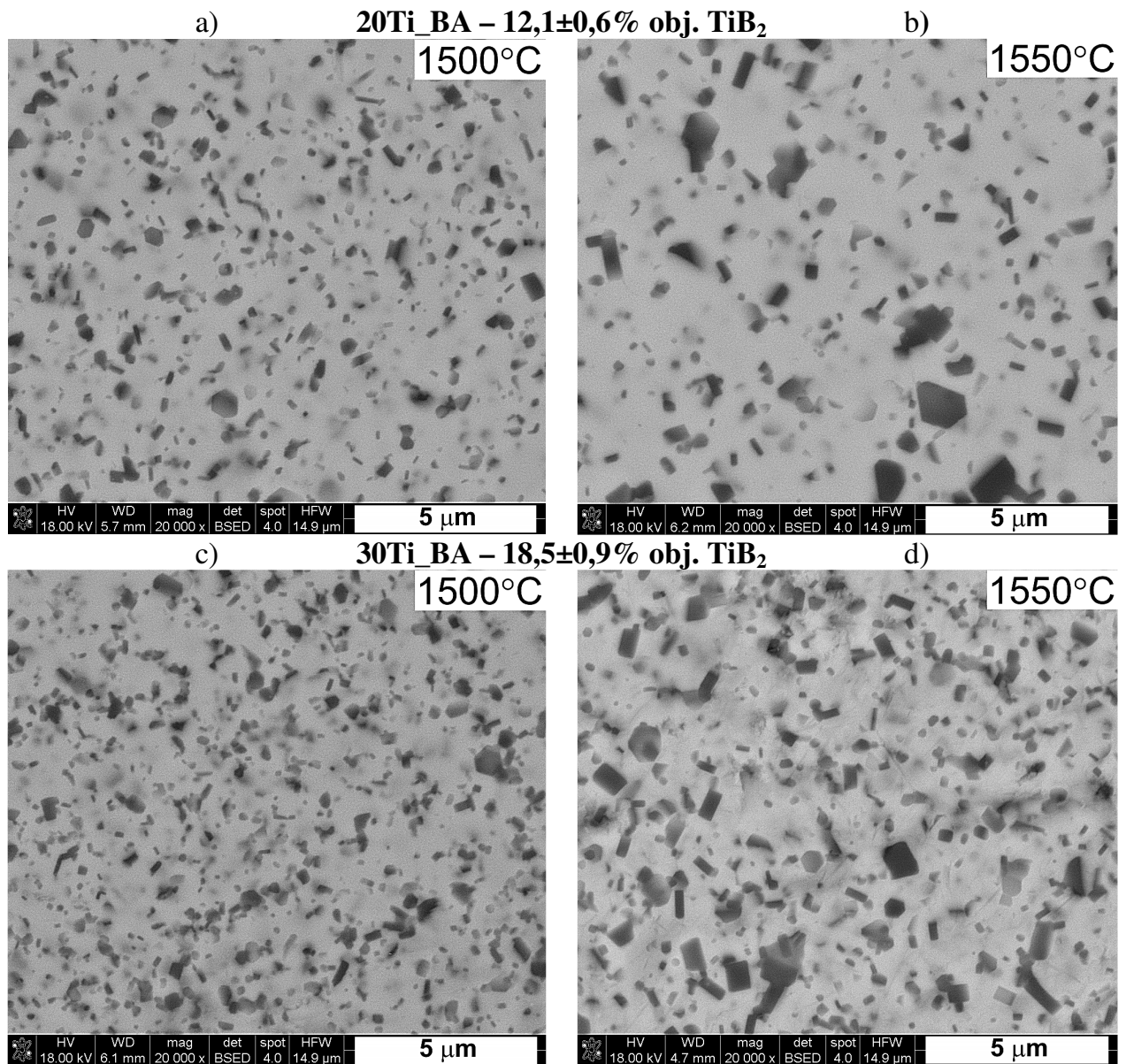


Rys. 9.16. Mapy pierwiastków występujących w obszarze „1” w kompozycie 20Ti_BA spiekany w 1500°C. Dane zebrano za pomocą sondy EDS w trakcie oględzin materiału z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego, pracującego w trybie skaningowym (STEM).

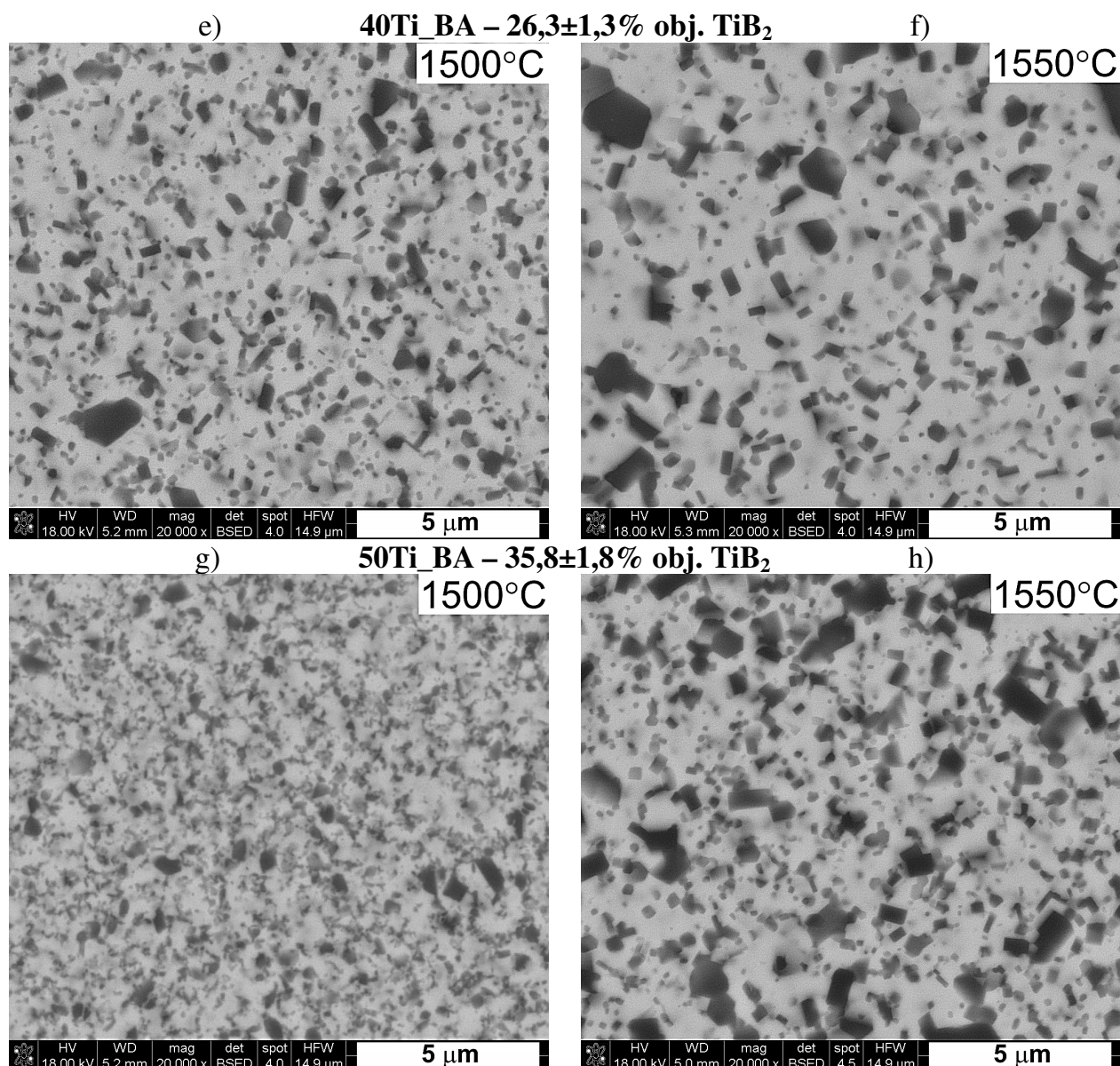
Średnie średnice zastępcza wtrąceń w spiekach zagęszczanych w 1500°C zawierały się w przedziale 0,30-0,35 μm , wykazując dość dużą stałość w funkcji ilości TiB_2 w materiale (Rys. 9.18a). Zwiększenie temperatury spiekania spowodowało wzrost średniej wielkości ziaren TiB_2 , prawdopodobnie mechanizmem koalescencji. W kompozytach spiekanych w 1550°C zarejestrowano ziarna wtrąceń o średnich rozmiarach z zakresu 0,36-0,42 μm . W podanym zakresie temperatur spiekania największe przyrosty przeciętnego rozmiaru cząstek dwuborku tytanu zarejestrowano w kompozytach zawierających ok. 12% i 36 obj. TiB_2 (seria 20Ti_BA i 50Ti_BA). Przyrosty

te wynosił odpowiednio 0,08 i 0,07 μm , podczas gdy zmiany rejestrowane dla pozostałych materiałów nie przekraczały 0,02-0,04 μm .

Wraz ze wzrostem temperatury spiekania rosły także wartości odchyłeń średnic średnic zastępczych σ_D , co jest zobrazowane na Rys. 9.18b. Omawiane parametry są związane z szerokościami rozkładów wielkości cząstek dwuborku tytanu w danym kompozycie. Opisany trend σ_D wiąże się z coraz większym prawdopodobieństwem znalezienia na przypadkowo wybranym obszarze przekroju danego materiału ziarna o średnicy znacznie różniącej się od średniej – co jest łatwo dostrzegalne na Rys. 9.17a-h w przedziale ziaren stosunkowo dużych, o średnicach przekrojów z zakresu ok. 0,7-2 μm .



Rys. 9.17. Mikrofotografie SEM BSE kompozytów spiekanych w temperaturach 1500-1550 °C.

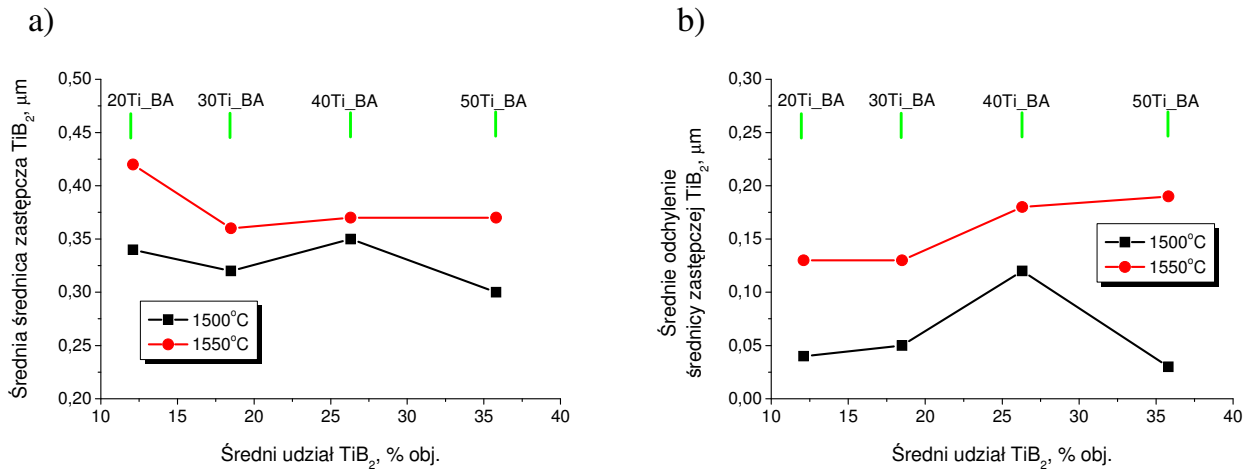


Rys. 9.17 cd. Mikrofotografie SEM BSE kompozytów spiekanych w temperaturach 1500-1550°C.

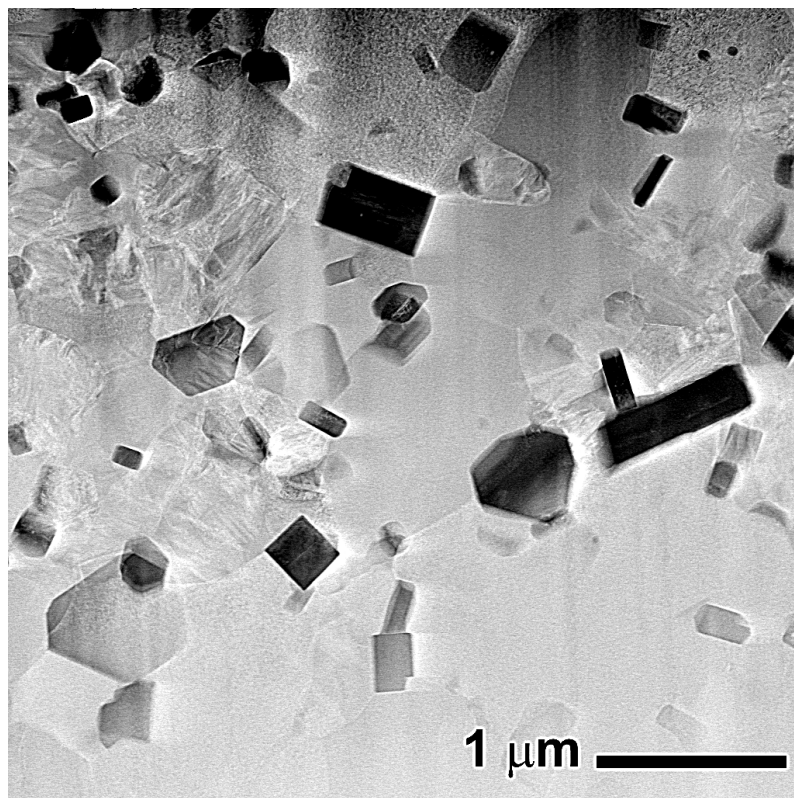
Obiektywne trudności w opracowaniu warunków trawienia termicznego spieków nie pozwoliły w należyty sposób uwidocznić granic międzyziarnowych osnowy tlenkowej i dokonać ilościowej analizy wielkości jej ziaren. Jednakże, mikrofotografie cienkiej folii wykonanej z materiału 20Ti_BA/1500°C oraz przełamu kompozytu 30Ti_BA/1550°C (Rys. 9.19 i 9.20) – wskazują, że wielkości przekrojów ziaren roztworów stałych ZrO₂ wynosiły ~0,5-2 μm. Zdjęcie z Rys. 9.19 ujawnia, że dość charakterystyczną właściwością mniejszych ziaren osnowy, o średnicach przekrojów 0,5-1 μm, była specyficzna tekstura, wynikająca najpewniej ze

zbliżniaczeń w strukturze ziaren, co jest typowe dla jednoskośnej odmiany polimorficznej ZrO_2 .

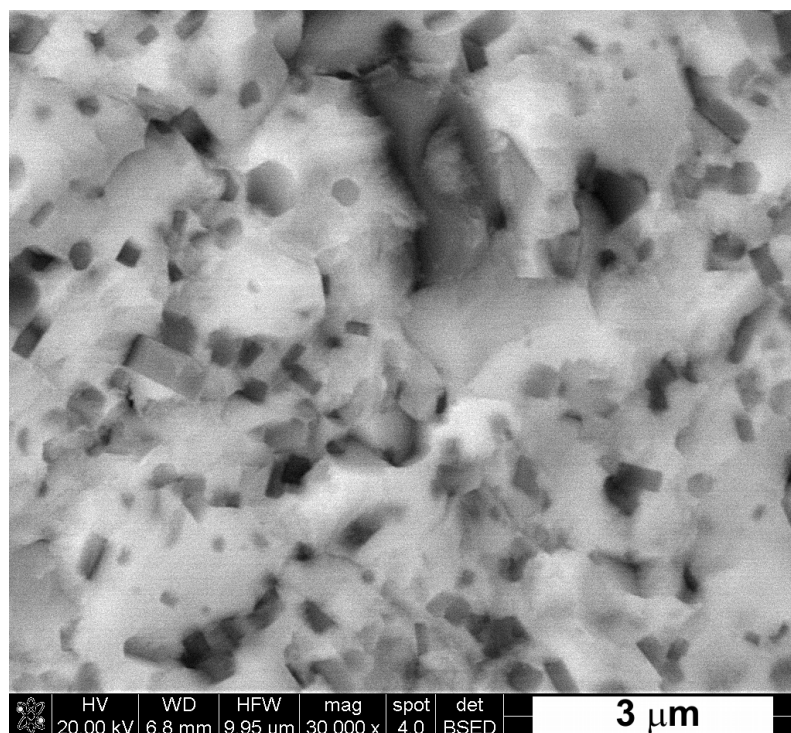
Ziarna TiB_2 występowały zarówno między ziarnami osnowy tlenkowej, jak i w ich wnętrzach (Rys. 9.19 i 9.20).



Rys. 9.18. Ilościowa charakterystyka wielkości cząstek TiB_2 w kompozytach serii 20Ti_BA-50Ti_BA w funkcji zawartości dwuborku tytanu i wybranych temperatur spiekania – a) średnia średnica zastępcza (D); b) średnie odchylenie średnicy zastępczej (σ_D).



Rys. 9.19. Mikrofotografia STEM kompozytu 20Ti_BA spiekane w 1500°C.



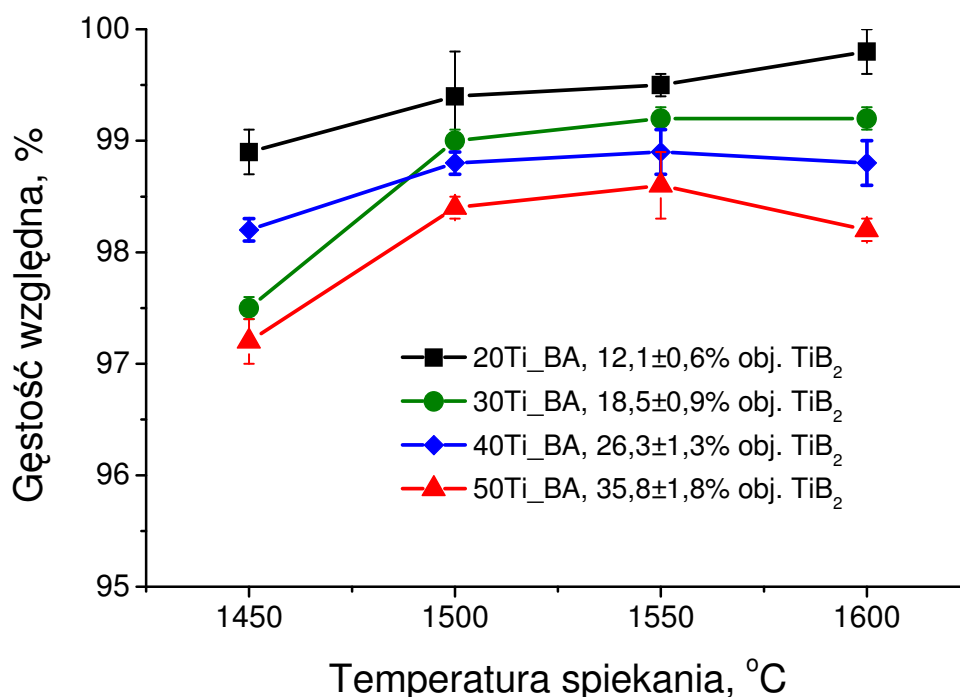
Rys. 9.20. Mikrofotografia SEM BSE kompozytu 30Ti_BA spiekaneego w 1550°C.

9.7. Zagęszczenie spieków

Dane pokazane na Rys. 9.21 pozwalają stwierdzić, że gęstości względne kompozytów serii 20Ti_BA – 50Ti_BA, spiekanych swobodnie w próżni przez 2 godziny w temperaturach 1450-1600°C, oscyływały w granicach od 97,2±0,2 do 99,8±0,2% wartości teoretycznych, wyznaczonych na podstawie składu fazowego i gęstości rentgenowskich faz wchodzących w skład danego materiału. Wszystkie spieki nie wykazywały nasiąkliwości. Wyjątkiem od tej reguły był kompozyt 50Ti_BA, spiekany w najniższej z wybranych temperatur, który pokazał 0,1% nasiąkliwości. Minimalną temperaturą spiekania pozwalającą osiągnąć ponad 98% gęstości teoretycznej było 1500°C. Powyżej tej temperatury widoczna była ogólna tendencja wzrostu maksymalnego zagęszczenia odwrotnie proporcjonalna do średniego udziału wtrąceń TiB₂ w kompozycie. Oznacza to, że najlepiej zagęściły się materiały zawierające ok. 12% obj. wtrąceń, a najslabiej materiały zawierające ok. 36% obj. TiB₂. Zachowanie takie jest bardzo często obserwowane w grupie materiałów kompozytowych, gdzie wtrącenia są fazą interną w trakcie spiekania, blo-

kującą dyfuzyjny ruch granic międzyziarnowych i zmniejszającą kinetykę zagęszczenia, a przez to finalną gęstość materiału obserwowaną po danym czasie konsolidacji w stałej temperaturze.

Powyżej 1500°C występowały stosunkowo niewielkie zmiany zagęszczenia kompozytów. Ich przebieg zależał od zawartości wtrąceń. Kompozyty posiadające średnio $12,1 \pm 0,6$ obj. TiB_2 wykazywały słabo rosnącą zależność temperaturową zagęszczenia – gęstość względna spieków z 1500°C wynosiła $99,4 \pm 0,4\%$, a z 1600°C była na poziomie $99,8 \pm 0,2\%$. Materiały o większym udziale TiB_2 pokazały maksimum gęstości względnej w 1550°C. Wartości te wynosiły, w sekwencji rosnącej średniego udziału wtrąceń, odpowiednio: $99,2 \pm 0,1\%$, $98,9 \pm 0,2\%$ oraz $98,6 \pm 0,3\%$. Powyżej tej temperatury, w omawianej grupie materiałów, nie było wzrostu zagęszczenia (spiek 30Ti_BA) lub następował niewielki jego spadek, wynoszący bezwzględnie 0,1 i 0,4% (odpowiednio kompozyty 40Ti_BA i 50Ti_BA).

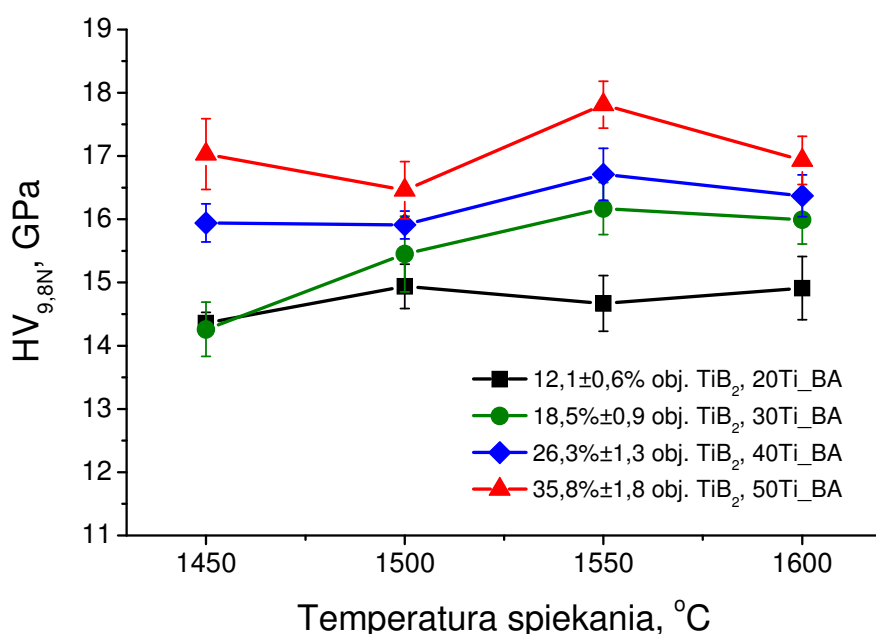


Rys. 9.21. Zagęszczenie kompozytów 20Ti_BA – 50Ti_BA w funkcji temperatury spiekania swobodnego w próżni, trwającego w podanych temperaturach 2 godziny. Podano również średnią zawartość TiB_2 odpowiadającą danej serii materiałów.

9.8. Właściwości mechaniczne spieków

Twardości Vickersa, odpowiadające sile wciskającej wgłębnik wynoszącej 9,8N, mieściły się w granicach $14,26 \pm 0,43$ – $17,81 \pm 0,37$ GPa. Rosły one generalnie wraz ze wzrostem ilości TiB_2 w spiekach (Rys. 9.22). Jednocześnie stwierdzono wyraźną zależność twardości mierzonych w danej serii materiałów (o tym samym średnim udziale objętościowym wtrąceń) od temperatury konsolidacji proszków. Maksima twardości przypadły w zakresie temperatur spiekania wynoszących 1500-1550°C. Przy czym im większa była zawartość wtrąceń w kompozytach tym wyższa była temperatura spiekania potrzebna do uzyskania maksymalnej twardości. I tak, materiał serii 20Ti_BA zawierający średnio 12,1% obj. wtrąceń osiągnął maksymalną twardość już w 1500°C, natomiast spieki 30Ti_BA – 50Ti_BA zawierające średnio od 18,5 do 35,8% obj. dwuborku tytanu pokazały maksymalne wartości przy 1550°C. Warto podkreślić, że maksima twardości były wysokie. Wynosiły one, w sekwencji rosnącego średniego udziału objętościowego TiB_2 , odpowiednio: $14,94 \pm 0,35$ GPa, $16,17 \pm 0,41$ GPa, $16,71 \pm 0,41$ GPa oraz $17,81 \pm 0,37$ GPa,. Dla porównania – typowa twardość Vickersa gęstego 3Y-TZP nie przekracza 12 GPa [19]. Ponadto, maksymalne twardości Vickersa materiałów 20Ti_BA – 50Ti_BA były większe od twardości zmierzonych przez Vleguelsa i Van der Biesta [19] dla kompozytów o porównywalnej zawartości TiB_2 , otrzymanych metoda fizycznego mieszania proszków i ich prasowania na gorąco w temperaturze 1450°C. HV_{49N} otrzymanych przez nich kompozytów zawierających 10-40% obj. TiB_2 mieściła się w zakresie 12-13,2 GPa. Do ostatecznego porównania potrzebne byłoby przeprowadzenie pomiarów przy tych samych siłach działających na piramidkę Vickersa – typowy jest bowiem spadek twardości mierzonej metodami wgłębnikowymi w funkcji siły działającej na wgłębnik. Z powyższego porównania widać jednak wyraźnie, że kompozyty otrzymane w niniejszej pracy, z użyciem oryginalnej techniki wytwarzania proszków kompozytowych, charakteryzowały się wysoką twardością. Jako, że trudno oczekiwać jakiś znaczących różnic w porowatości całkowitej porównywanych grup materiałów (Vleguels i wsp. [19] sugerują prawie całkowite zagęszczenie spieków), wysoka twardość kompozytów 20Ti_BA – 50Ti_BA była najpewniej wynikiem

znacznie mniejszej średniej wielkości ziaren TiB_2 – ok. 0,3-0,4 μm (Rys. 9.18a) – w porównaniu do 5-10 μm w kompozytach otrzymanych przez Vleguelsa i wsp [19]. Drobne wtrącenia, jednorodnie rozproszone w osnowie kompozytu efektywniej blokują trwałe odkształcenie materiału, które w materiałach kruchych odbywa się głównie przez mikropęknięcie. Zwiększenie sumarycznej powierzchni granic międzyziarnowych ($\text{ZrO}_2/\text{TiB}_2$) w przypadku kompozytów ziarnistych z drobnokrystalicznymi wtrąceniami jest równoznaczne z podwyższeniem efektywnej energii pęknięcia po granicach ziaren $\text{ZrO}_2/\text{TiB}_2$.



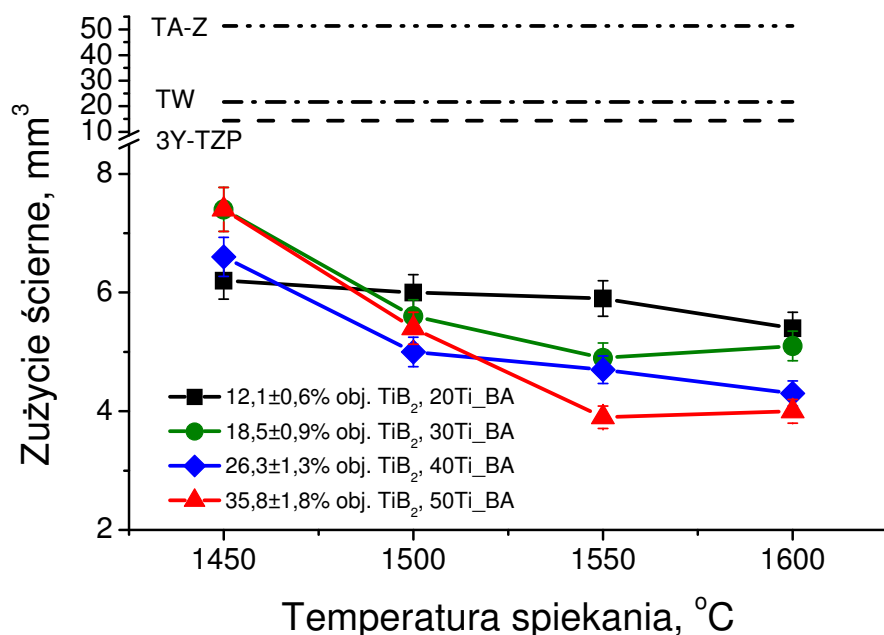
Rys. 9.22. Twardość Vickersa ($F = 9,8\text{N}$) kompozytów serii 20Ti_BA – 50Ti_BA w funkcji temperatury spiekania oraz średniego udziału objętościowego TiB_2 w materiale.

Rys. 9.23 prezentuje zużycie ściernie, zmierzone za pomocą testu nawiązującego do normy ASTM G 6585 [133], kompozytów serii 20Ti_BA – 50 Ti_BA oraz materiałów odniesienia, którymi były 3Y-TZP i komercyjne tworzywa na bazie Al_2O_3 zawierające 10% obj. wtrąceń w postaci TiC (materiał „TW”) lub ZrO_2 (materiał „TA-Z”). Ostatnie dwa tworzywa są produkowane przez Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania w Krakowie i sprzedawane jako płytki wielostrzowe noży do obróbki skrawnej stali węglowej i żeliwa. W cytowanym teście miarą zużycia abrazyjnego,

wywołanego proszkiem ściernym SiC, jest objętość materiału ulegająca wytarciu w trakcie pomiaru przeprowadzanego w tych samych warunkach dla każdej z próbek.

W przypadku kompozytów zawierających średnio 12,1 i 26,3% obj. TiB_2 (20Ti_BA, 40Ti_BA) zużycie abrazyjne malało w funkcji temperatury spiekania. Natomiast materiały zawierające średnio 18,5 i 35,8% obj. (30Ti_BA, 50Ti_BA) wtrąceń wykazały minimum ścieralności dla temperatury spiekania wynoszącej 1550°C. Jednocześnie różnice pomiędzy spiekami o tej samej średniej zawartości TiB_2 zagęszczanymi w zakresie 1500-1600°C były bardzo niewielkie.

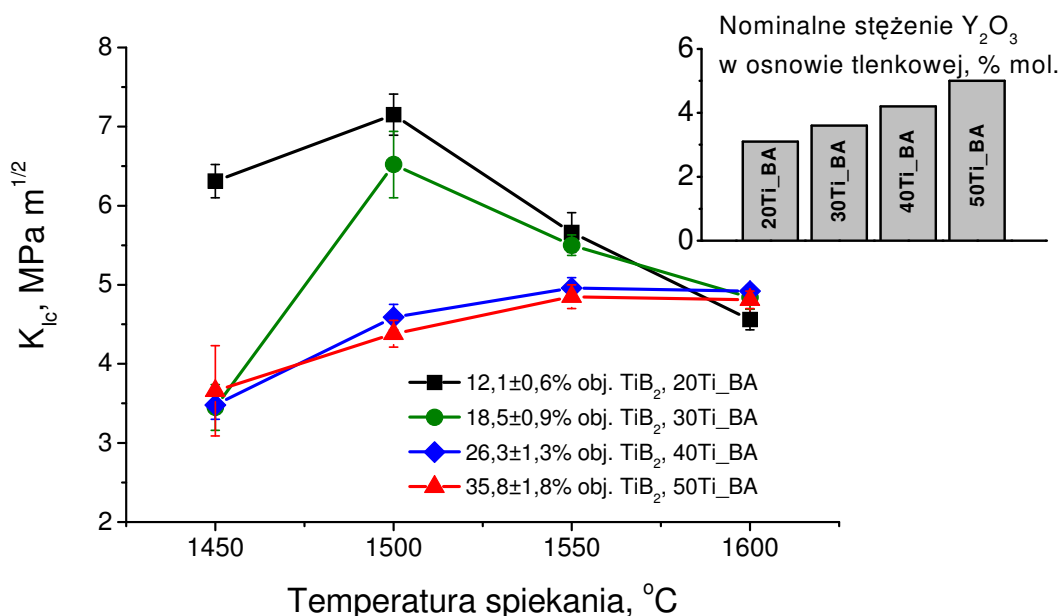
Począwszy od temperatury spiekania wynoszącej 1550°C występowała wyraźna tendencja do zmniejszania się zużycia ściernego wraz ze wzrostem udziału wtrąceń dwuborku tytanu.



Rys. 9.23. Zużycie ściernie kompozytów serii 20Ti_BA – 50Ti_BA w funkcji temperatury spiekania i zawartości TiB_2 . Mniejsze wartości wskazują na większą odporność abrazyjną materiału. Dla porównania podano zużycie ściernie materiału 3Y-TZP o gęstości względnej 99,5%, otrzymanego z komercyjnego proszku typu 3Y-E firmy Tosoh przez spiekanie swobodne w powietrzu w temperaturze 1500 °C, oraz komercyjnych kompozytów: $Al_2O_3/10\%TiC$ (TW) i $Al_2O_3/10\%ZrO_2$ (TA-Z) wyprodukowanych przez IZTW w Krakowie.

Kompozyty 20Ti_BA – 50 Ti_BA charakteryzowały się kilku lub kilkunastokrotnie mniejszym zużyciem ściernym niż materiały referencyjne. Materiał

50Ti_BA/1550°C, najlepszy w całej grupie, wykazał się zużyciem ściernym wynoszącym tylko $3,7 \pm 0,2 \text{ mm}^3$. Wartość ta była 3,7 razy mniejsza od ścieralności spieku 3Y-TZP, 5,5 razy mniejsza niż zużycie materiału TW oraz 13,1 razy mniejsza niż ścieralność TA-Z.



Rys. 9.24. Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} kompozytów serii 20Ti_BA – 50Ti_BA w funkcji temperatury spiekania oraz średniego udziału objętościowego TiB_2 w materiale. Wkladka pokazuje nominalne stężenie Y_2O_3 w cyrkoniowej osnowie kompozytów.

Zależność wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń, K_{Ic} , od temperatury spiekania omawianych kompozytów i średniego udziału objętościowego TiB_2 w tychże materiałach przedstawiona jest na Rys. 9.24.

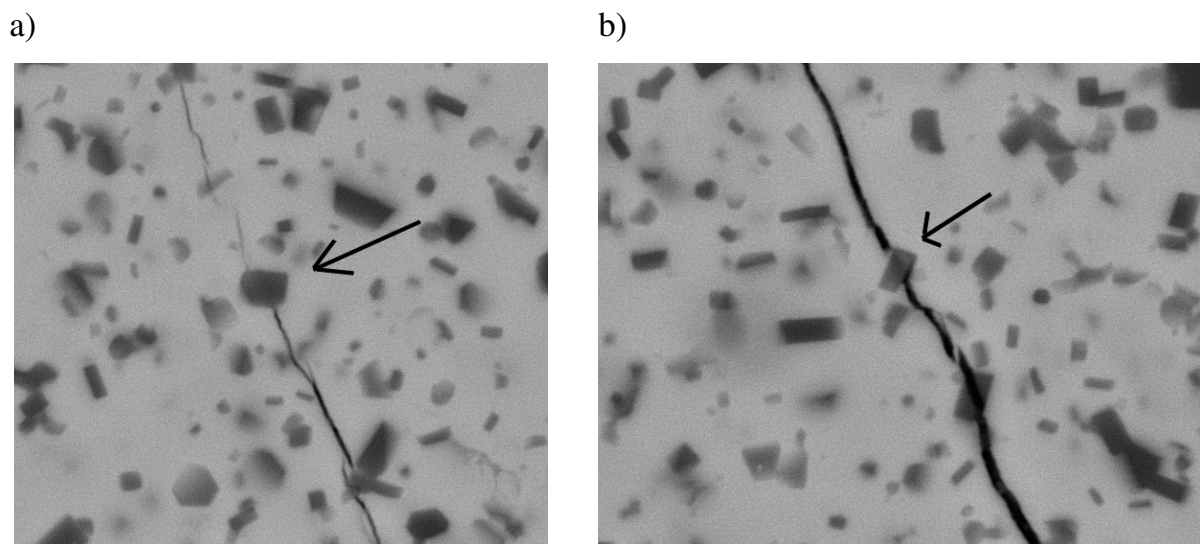
Spieki zawierające średnio 12,1 i 18,5% obj. TiB_2 wykazały maksymalne K_{Ic} odpowiadające temperaturze spiekania wynoszącej 1500°C. Zmierzono wartości wynoszące odpowiednio $7,15 \pm 0,26$ i $6,52 \pm 0,42 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Materiały o większej zawartości wtrąceń (średnio 26,3 i 35,8% obj.) były najbardziej odporne na kruche pękanie w przypadku ich spiekania w 1550°C. Współczynnik K_{Ic} tych kompozytów było jednak mniejszy niż kompozytów o mniejszej zawartości TiB_2 , wynosił on odpowiednio $4,96 \pm 0,13$ i $4,85 \pm 0,15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

W przypadku tworzyw spiekanych w zakresie 1500°C dał się zauważyć wyraźny podział na dwie klasy materiałów – kompozyty o dużym K_{Ic} i stosunkowo małym udziale wtrąceń (seria 20Ti_BA i 30Ti_BA) oraz spieki o małym K_{Ic} i dużej ilości wtrąceń (seria 40Ti_BA i 50Ti_BA). Obraz taki wynika ze wspólnego działania dwóch przeciwstawnych mechanizmów wpływających na transformacyjny przyczynek całkowitej energii pęknięcia materiału. Pierwszy z nich to rozrost ziaren ZrO_2 zwiększający zdolność fazy tetragonalnej ZrO_2 do przemiany umacniającej ($t \rightarrow j$), tym intensywniejszy im wyższa jest temperatura obróbki cieplnej. Mechanizm ten był eksponowany tylko w materiałach zawierających najmniej TiB_2 utrudniającego rozrost ziaren ZrO_2 w trakcie spiekania (seria 20Ti_BA i 30Ti_BA). Świadczy o tym obecność w ich osnowie fazy jednoskośnej ZrO_2 powstałej w trakcie chłodzenia kompozytów po spiekaniu (Rys. 9.15). Drugim czynnikiem jest zmiana składu chemicznego osnowy (zależna od ilości TiB_2), co wpływa na zawartość nieprzemienialnych faz dwutlenku cyrkonu. Mianowicie, nominalne stężenie molowe Y_2O_3 jako stabilizatora fazy tetragonalnej ZrO_2 rosło w osnowie wraz ze wzrostem zawartości TiB_2 w kompozycie (wkładka na Rys. 9.24). Zjawisko to powodowało pojawienie się w spiekach zawierających do 18,5% obj. TiB_2 prawdopodobnie całkowicie nieprzemienialnej fazy tetragonalnej t_2 , a w spiekach o wyższej zawartości TiB_2 regularnej odmiany polimorficznej dwutlenku cyrkonu (również niezdolnej do bezpośredniego przejścia reg. \rightarrow jedn.) (Rys 9.15). Warto przypomnieć, że „nieprzemienialność” oznacza niezdolność do przemiany w fazę jednoskośną a przez to brak możliwości wywołania umocnienia transformacyjnego.

Faza tetragonalna t_1 - ZrO_2 występująca w kompozytach spiekanych w najwyższych temperaturach (1550-1600°C) była prawdopodobnie również słabo przemienialna. Mógł za to częściowo odpowiadać resztkowy TiO_2 zawarty w roztworze stałym ZrO_2 , który może zwiększać stężenie wakancji w fazie tetragonalnej (czyli ją stabilizować) – rozważania zawarte w Rozdziale 9.5. Mechanizm ten tłumaczy również zbliżone wartości K_{Ic} materiałów konsolidowanych w 1600°C, wynoszące ok. 4,6-4,9 MPa·m^{1/2} niezależnie od zawartości TiB_2 a więc i nominalnego stężenia Y_2O_3 w osnowie kompozytów.

Spadek odporności na kruche pękanie kompozytów 20Ti_BA i 30Ti_BA spiekanych w zakresie 1500-1600°C wynikał bezpośrednio z opisanych wyżej czynników wpływających na zmniejszenie przemienialności tetragonalnego roztworu stałego ZrO₂.

Najniższe odporności na pękanie w grupie spieków 30Ti_BA – 50 Ti_BA rejestrowano dla materiałów spiekanych w 1450°C. Wyniki te są konsekwencją stosunkowo niskiego stopnia zagęszczenia materiałów uzyskiwanego w tej temperaturze (Rys. 9.21) i osłabienia przez to ogólnej odporności mechanicznej tych tworzyw. Od tej reguły odbiegał spiek 20Ti_BA/1450°C, który w tej temperaturze był już zagęszczony w 98,9% (Rys. 9.21).

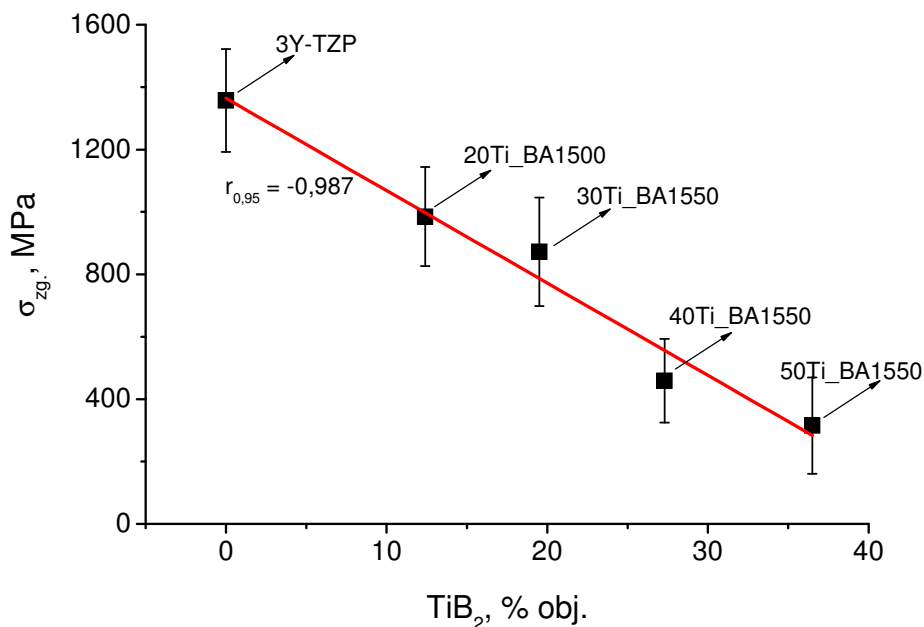


Rys. 9.25. Interakcja wtrąceń TiB₂ z pęknięciem wygenerowanym celowo w kompozycie 20Ti_BA/1550°C. Widoczne są: a) mostkowanie pęknięcia w obszarze wtrącenia wskazanego strzałką; b) odchylenie ścieżki pęknięcia ku obszarom położonym pod cienką płytką TiB₂. Poniżej widoczne transgranularne pęknięcie innego, płytkowego wtrącenia dwuborku tytanu.

Jak wspomniano, praktycznie takie same wartości K_{Ic} mierzone w grupie materiałów spiekanych w 1600°C, niezależnie od szerokiego spektrum udziału wtrąceń TiB₂ w omawianych kompozytach, sugerują, że same wtrącenia TiB₂ miały niewielki udział w generowaniu mechanizmów zwiększających ogólną energię pękania. Najprawdopodobniej odpowiada za to ich bardzo mały, submikronowy rozmiar (por. dane z Rys. 9.18). Mimo tego, zaobserwowano jednak mostkowanie pęknięcia przez niektóre wtrącenia TiB₂. (9.25a). Obraz pęknięcia przedstawiony

na Rys. 9.25b wskazuje ponadto na mechanizm odchylenia piegu pęknięcia przez płytkowe ziarna TiB_2 .

Dla kompozytów 30Ti_BA – 50Ti_BA spiekanych w temperaturze 1550°C oraz materiału 20Ti_BA konsolidowanego w 1500°C wyznaczono wytrzymałość mechaniczną w próbie trójpunktowego zginania. Dla porównania zbadano również spiek 3Y-TZP, bez wtrąceń TiB_2 , otrzymany z komercyjnego proszku typu 3Y-E firmy Tosoh. Materiał ten spieczono w powietrzu w temperaturze 1500°C , uzyskując $99,5\pm 0,3\%$ gęstości teoretycznej. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie, zestawione w funkcji udziału obj. TiB_2 w danym materiale, jednoznacznie wskazują na liniowy spadek mierzonych wartości wraz ze wzrostem ułamka objętościowego wtrąceń (Rys. 9.26). Niemniej jednak średnie wytrzymałości kompozytów zawierających do ok. 19% obj. wtrąceń (20Ti_BA i 30Ti_BA) były wysokie – odpowiednio 985 ± 159 i 872 ± 174 MPa, a maksymalne wartości wynosiły nawet 1110 MPa.



Rys. 9.26. Wytrzymałość na zginanie wybranych kompozytów w funkcji udziału objętościowego TiB_2 .

Biorąc pod uwagę bardzo wysokie zagęszczenie badanych kompozytów, oscylujące w granicach $98,6\pm 0,3$ – $99,4\pm 0,4\%$ wartości teoretycznych, można przy-

jąć, że to właśnie wzrost udziału objętościowego TiB_2 odpowiadał w największym stopniu za spadek ich wytrzymałości mechanicznej. Mechanizm tego zjawiska związany był przede wszystkim z naprężeniami cieplnymi o charakterze rozciągającym, generowanymi w osnowie tlenkowej w trakcie chłodzenia materiału z temperatury spiekania do temperatury pokojowej. Powstawanie powyższych naprężeń wynikało z większego współczynnika rozszerzalności cieplnej ZrO_2 w stosunku do TiB_2 (Tabela 9.5). Rysunek 9.27 przedstawia mapy tzw. naprężeń maksymalnych w wybranych, rzeczywistych obszarach kompozytów 20Ti_BA/1550°C i 50Ti_BA/1550 (odpowiednio ok. 12 i 36% obj. TiB_2), obliczone za pomocą Metody Elementów Skończonych [140] w module Pro/MECHANICA pakietu Pro/ENGINEER autorstwa Parametric Technology Corporation, USA. Obliczenia wykonano zakładając dwuwymiarową geometrię wtrąceń i możliwość swobodnego odkształcania się układu w płaszczyźnie XY (Rys. 9.27), a także wykorzystując dane materiałowe zawarte w Tabeli 9.5. Z prezentowanych map naprężeń jednoznacznie wynika, że zasięg obszarów o wysokich wartościach naprężeń rozciągających, zobrazowanych kolorami od żółci do ciemnej czerwieni, a także zagęszczenie ich występowania rosną wraz ze wzrostem ilości wtrąceń TiB_2 . Oszacowanie wartości ekstremalnych tych naprężeń wykazało ponadto ich wzrost z 300 do 500 MPa odpowiadający wzrostowi udziału objętościowego TiB_2 z 12 do 36%.

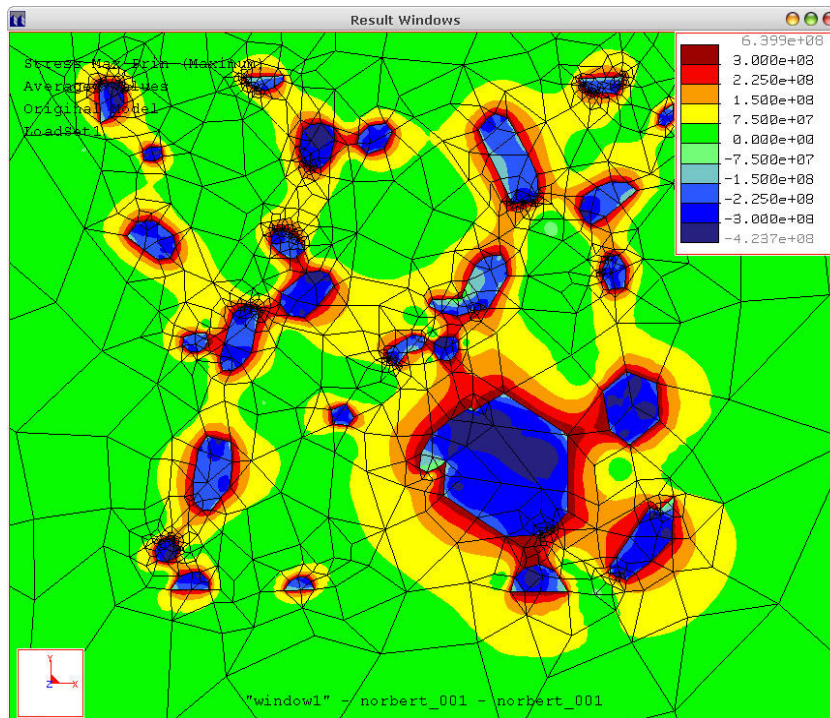
Tabela 9.5. Dane materiałowe użyte do obliczeń map naprężeń cieplnych z Rys. 9.27.

* Wartości zaczerpnięte z publikacji [29]. ** Zgodnie z danymi podawanymi przez Pampucha [60]. *** Wartości cytowane za publikacją [76].**** Według Dodd'a i współautorów [65].

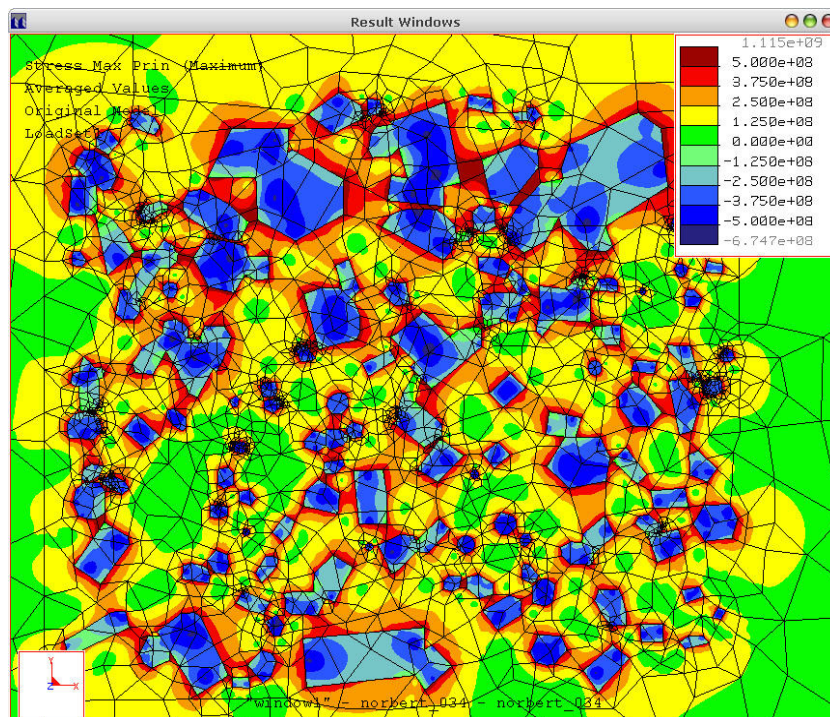
Wartość średnia danych dla monokryształu, według Riedla [76].

Materiał	Liniowy wsp. rozszerz. cieplnej, $\times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	Moduł Younga, GPa	Liczba Poissona
ZrO ₂	11 *	200 **	0,3 *
TiB ₂	8 #	560 ***	0,15 ****

a)



b)



Rys. 9.27. Mapy maksymalnych naprężeń wewnętrznych wynikających z niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej cyrkoniowej osnowy kompozytów i wtrąceń TiB_2 : a) 12% obj. wtrąceń TiB_2 – materiał 20Ti_BA/1550°C, b) 36% obj. wtrąceń TiB_2 – kompozyt 50Ti_BA/1550°C. Znak minus określa naprężenia ściskające, a plus naprężenia rozciągające. Kolory ciepłe powiązane są z naprężeniami rozciągającymi natomiast zimne, oprócz intensywnej zieleni, ze ściskającymi.

10. Badania aplikacyjne – zastosowanie kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂ jako materiału noży do obróbki skrawaniem stali i żeliwa

10.1. Cel i przedmiot badań

Ze względu na korzystne cechy mechaniczne kompozytów serii 20Ti_BA do 50Ti_BA, a w szczególności doskonałą odporność na ścieranie i wysoką twardość zdecydowano się wykonać dla wybranych materiałów badania własności skrawnych, polegające na ocenie ich trwałości w procesie toczenia stali i żeliwa szarego. Do badań wybrano następujące tworzywa: 20Ti_BA/1500°C oraz 30Ti_BA – 50Ti_BA/1550°C. Selekcji dokonano w oparciu o optymalne zagęszczenie spieków w temperaturze 1550°C i porównawcze zestawienie ich właściwości mechanicznych, w szczególności twardości i odporności abrazyjnej (Rozdział 9). Materiał 20Ti_BA spiekany w 1500°C został wybrany, ze względu na maksymalne K_{Ic} . Pozostałe właściwości tego tworzywa były również jednymi z najlepszych w serii 20Ti_BA.

Omawiane testy zostały przeprowadzone przez Instytucie Zaawansowanych Technologii Wytwarzania w Krakowie (IZTW).

Kompozyty poddano obróbce kształtującej nadając im kształt płytek wielostrzowych do obróbki skrawaniem, zgodny z wymaganiami normy ISO 1832.1991 [141], a mianowicie graniastosłupów o przekroju kwadratowym typ: SNGN 120408 T 02020. Wymieniony symbol literowo-cyfrowy oznacza, że były to płytki o przekroju kwadratowym o długości boku (wymiar nominalny) $l = 12,7$ mm, grubości $s = 4,76$ mm i promieniu zaokrąglenia krawędzi skrawającej $r = 0,8$ mm. Krawędzie skrawające wzmocniono fazami o szerokości nominalnej $b_\gamma = 0,20$ mm, wykonanymi pod kątem $\gamma_n = 20^\circ$ w stosunku do powierzchni natarcia. Badane płytki nie spełniały wymagań normy ISO 1832.1991 w zakresie długości krawędzi skrawającej $l = 12,7$ mm (były nieco mniejsze), co nie stanowiło przeszkody w realizacji badań. Z każdego z badanych materiałów wykonano po trzy płytki o długości boków $l \cong 11,7$ mm (Rys. 10.1).

W celach porównawczych do badań włączono płytki wykonane przez IZTW w gatunkach TA-Z ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) i TW ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$) (Tabela 10.1).



Rys. 10.1. Widok ogólny płytek wielostrzowych wykonanych z podanych kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂. Widoczne są sfazowania umacniające krawędzie próbek.

Tabela 10.1. Oznaczenia próbek uwzględniające skład fazowy.

Oznaczenie	Skład
20Ti_BA/1500°C	Y-ZrO ₂ /TiB ₂ – 12,4% obj. TiB ₂
30Ti_BA/1550°C	Y-ZrO ₂ /TiB ₂ – 19,5%obj. TiB ₂
40Ti_BA/1550°C	Y-ZrO ₂ /TiB ₂ – 27,3%obj. TiB ₂
50Ti_BA/1550°C	Y-ZrO ₂ /TiB ₂ – 36,5%obj. TiB ₂
TA-Z	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ , wytworzone w IZTW
TW	Al ₂ O ₃ /TiC, wytworzone w IZTW

10.2. Warunki realizacji prób

Rozpoznawcze próby porównawcze zrealizowano podczas toczenia wzdłużnego, w zakresie parametrów obróbki wykończeniowej, dla której bliższe szczegóły można scharakteryzować następująco:

10.2.1. Informacje o charakterze metodyczno-ogólnym

Dla złagodzenia ewentualnego wpływu różnic własności materiału obrabianego, np. ze zmianą wymiarów przedmiotu obrabianego (twardości, mikrostruktury itp.), poszczególne przejścia pomiędzy punktami pomiarowymi zużycia realizowano na przemian, testując różne płytki. Po każdym przejściu sprawdzano charakter zużycia i jego wielkość.

Ponieważ chropowatości obrabianych powierzchni (oceniane w sposób optyczny) nie wykazały istotnych różnic zarówno w grupie badanych płytek z kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂, jak i w przypadku płytek IZTW, oceny tej nie zamieszczono do zestawień tabelarycznych.

Pomiary zużycia krawędzi skrawających prowadzono za pomocą mikroskopu warsztatowego z działką elementarną 0,01 mm.

Próby realizowano bez stosowania chłodzenia.

Wraz ze zmianą średnicy toczenia, prędkość skrawania korygowano wg wskaźników elektronicznego tachometru typu DMT-21, z dokładnością pomiaru $\pm 0,20\%$.

10.2.2. Warunki obróbki

Badania testowe realizowano przy zachowaniu następujących warunków obróbki:

a) Obrabiarka

Tokarka numeryczna typu TZC-32 N Uniwersal, adaptowana do laboratoryjnych badań trwałościowych w IZTW, o mocy silnika napędu głównego $N = 50$ kW.

b) Narzędzie

Oprawka nożowa do płytek wielostrzowych, kwadratowych typu CSRNR 32-12, kształtująca następującą geometrię ostrza:

$$\chi_r = 75 \pm 1^\circ; \gamma_o = 7^\circ \pm 30'; \lambda_s = 0^\circ \pm 30'.$$

c) Materiał obrabiany

Toczenie realizowano przy obróbce:

- **stali gatunku 45**, o wymiarach wyjściowych wałków $\phi 100 \times 650$ mm. Po oskórowaniu i w trakcie prób twardość mieściła się w granicach 165 ± 6 HB;
- **żeliwa specjalnego stopowego** gat. GGL NiCuCr 1562 o twardości 121 ± 2 HB i wymiarach wyjściowych $\phi 130 / \phi 100 \times 300$ mm.

d) Parametry skrawania stosowane w próbach

Parametry i warunki realizacji prób kształtowały się następująco:

- materiał obrabiany: **stal 45 (165 ± 6 HB)**,
- prędkość skrawania: $v_c = 150$ m/min,
- głębokość skrawania: $a_p = 1,0$ mm,
- posuw: $f = 0,15$ mm/obr,
- skrawanie na sucho: (bez chłodzenia),
- kryterium zużycia: $VB_B = 0,30$ mm;

- materiał obrabiany: **żeliwo GGL NiCuCr 1562 (121 ± 2 HB)**,
- prędkość skrawania: $v_c = 150$ m/min,
- głębokość skrawania: $a_p = 1,0$ mm,
- posuw: $f = 0,10$ mm/obr,
- skrawanie na sucho: (bez chłodzenia),
- kryterium zużycia: $VB_B = 0,30$ mm.

10.3. Wyniki prób trwałościowych

Wyniki prób trwałościowych badanych płytek ostrzowych zestawiono w Tabelach 10.2 i 10.4. Dla każdego rodzaju płytek wykonano po trzy próby (w przypadku toczenia stali) i po 1 próbie (toczenie żeliwa specjalnego). Według założeń dokonano porównania dla kryterium zużycia ostrza skrawającego (ścierne zużycie mierzone na powierzchni przyłożenia) $VB_B = 0,30$ mm, co jest wartością preferowaną w tego typu badaniach, w tym zalecaną przez normę PN-EN-3685 [142].

10.3.1. Charakter zużycia ostrzy

Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych badań, przy uwzględnieniu ogólnego charakteru zużycia, zarówno podczas toczenia stali jak i żeliwa, stwierdzono następujące fakty:

- a) Występujące zużycie krawędzi skrawających to głównie zużycie typu ściernego o zbliżonej intensywności niezależnie od rodzaju badanej ceramiki.
- b) W czasie badań nie stwierdzono występowania zużycia typu katastroficznego jak również wykruszeń co potwierdza, że badane płytki wykazują stabilne i pozytywne cechy zużycia.
- c) Uzyskiwane trwałości T oraz charakter zużycia krawędzi badanych próbek podczas toczenia stali 45 jest bardzo zbliżony do ceramiki przyjętej jako wzorzec, tj. ceramiki TA-Z ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) – wykonanej i sprawdzonej w warunkach przemysłowych przez IZTW.
- d) Charakter zużycia badanych próbek kompozytowych podczas toczenia stali 45 jest również zbliżony do płytek gat. TW ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$) (IZTW); cechuje je jednak wyższa intensywność zużycia w czasie, co odzwierciedla się w uzyskiwanej średniej trwałości ostrza (Tabela 10.2).
- e) W zakresie toczenia żeliwa specjalnego GGLNiCuCr 1562 uzyskano wyraźnie zróżnicowane trwałości zarówno jeśli chodzi o płytki oznaczone jako 30Ti_BA/1550°C i 50Ti_BA/1550°C, jak i porównywanej z nimi płytki TA-Z (IZTW). Charakter zużycia wszystkich porównywanych płytek można określić jako jednoznacznie ścierny, bardzo równomierny o zróżnicowanej intensywności w czasie.

10.3.2. Porównanie średnich okresów trwałości przy toczeniu stali gatunku 45

Analizując uzyskane wyniki prób trwałościowych przy toczeniu stali 45 (Tabela 10.2), po przetestowaniu statystycznej istotności różnic wyników uzyskanych dla poszczególnych tworzyw ceramicznych (Tabela 10.3), można poczynić następujące obserwacje:

- a) Odnotowane zróżnicowania uzyskanych okresów trwałości w grupie płytek wykonanych z kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂ nie wykazywały cech jednoznacznej zależności trwałości od udziału TiB₂, aczkolwiek związku takiego nie należy pomijać.
- b) Najwyższe z uzyskanych trwałości przypisane były płytkom oznaczonym symbolami 30Ti_BA/1550°C (19,5% obj. TiB₂) i 50Ti_BA/1550°C (36,5% obj. TiB₂).
- c) Niższe trwałości, określane na poziomie istotności, prezentowały płytki 20Ti_BA/1500°C oraz 40Ti_BA/1550°C, zawierające w swym składzie odpowiednio 12,5 i 27,3% obj. TiB₂.
- d) Płytką referencyjną TA-Z (Al₂O₃/ZrO₂ prod. IZTW), o średniej trwałości T_{sr} wynoszącej 14,1 min w sposób istotny ustępowała płytkom 30Ti_BA/1550°C i 50Ti_BA/1550°C (T_{sr} = 16,1 i 16,3 min). Jej trwałość była jednocześnie statystycznie równorzędna trwałości płytek wykonanych z materiałów 20Ti_BA/1500°C i 40Ti_BA/1550°C (T_{sr} = 12,9 i 14,0 min).
- e) Płytką referencyjną TW (Al₂O₃/TiC prod. IZTW) przewyższała pod względem uzyskanej średniej trwałości (T_{sr} = 25,3 min) zarówno płytki z kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂, jak i płytkę IZTW gatunku TA-Z.

Tabela 10.2. Zestawienie wyników prób trwałościowych płytek wielostrzowych wykonanych z podanych materiałów. Toczenie stali.

Lp.	Materiał	Warunki prób	Końcowe zużycie VB_B [mm]	Trwałość $VB_B = 0,30$ T [min]	Trwałość średnia $T_{śr.}^{**}$ [min]
1	20Ti_BA/1500°C	stal 45 (165±6 HB) $v_c = 150$ m/min $a_p = 1,0$ mm $f = 0,15$ mm/obr skrawanie na sucho: (bez chłodzenia) kryterium zużycia $VB_B = 0,30$ mm	0,32	13,9	12,8±2,1
2			0,34	11,5	
3			0,30	13,0	
4	30Ti_BA/1550°C		0,37	15,8	16,1±0,5
5			0,31	16,4	
6			0,31	16,2	
7	40Ti_BA/1550°C		0,33	14,9	14,0±1,6
8			0,33	14,1	
9			0,30	13,0	
10	50Ti_BA/1550°C		0,31	17,0	16,3±1,3
11			0,33	16,4	
12			0,30	15,5	
13	TA-Z		0,31	14,4	14,1±1,8
14			0,33	12,9	
15			0,32	15,0	
16	TW		0,22*	37,0	31,4±9,9
17			0,30	32,0	
18			0,33	25,3	

* Jako kryterium zastosowano zużycie na powierzchni przyłożenia – $VB_N = 0,50$ mm.

** Obliczenia przedziału ufności dokonano na poziomie istotności $\alpha = 0,1$.

Tabela 10.3. Test istotności, t-Studenta, różnic wartości średnich okresów trwałości T_{sr} płytek wielostrzowych wykonanych z podanych materiałów, w próbie toczenia stali gat. 45. W tabeli porównano wartości współczynników „t” wyliczonych dla obserwacji w populacji wyników pomiarów zebranych dla danych materiałów.

Próbki	20Ti_BA /1500°C	30Ti_BA /1550°C	40Ti_BA /1550°C	50Ti_BA /1550°C	TA-Z	TW
20Ti_BA /1500°C		4,472	1,325	4,242	1,366	5,365
30Ti_BA /1550°C	$t > t_\alpha$		3,477	0,422	2,981	4,499
40Ti_BA /1550°C	$t < t_\alpha$	$t > t_\alpha$		3,253	0,118	5,057
50Ti_BA /1550°C	$t > t_\alpha$	$t < t_\alpha$	$t > t_\alpha$		2,876	4,414
TAZ	$t < t_\alpha$	$t > t_\alpha$	$t < t_\alpha$	$t > t_\alpha$		5,010
TW	$t > t_\alpha$	$t > t_\alpha$	$t > t_\alpha$	$t > t_\alpha$	$t > t_\alpha$	
Uwagi: $t_\alpha = 2,132$ (dla poziomu istotności $\alpha = 0,1$ oraz liczby stopni swobody $r = 4$) $t < t_\alpha$ – nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich $t > t_\alpha$ – są podstawy do odrzucenia hipotezy o równości średnich						

10.3.3. Próby testowe wybranych gatunków ceramiki podczas toczenia żeliwa specjalnego

Uzupełniające próby testowe płytek ceramicznych wykonano podczas toczenia tulei żeliwnych o wymiarach wyjściowych $\phi 130/\phi 100 \times 300$ mm. Było to żeliwo stopowe, specjalne (GGLNiCuCr 1562) o relatywnie niskiej twardości 121 ± 2 HB, które cechuje stosunkowo duża intensywność oddziaływania na płytki ceramiczne w sposób ścierny. Dlatego też stosowana w testach prędkość skrawania, dobierana w próbach

wstępnych, była niezbyt duże jak na obróbkę żeliwa. W przypadku niniejszych testów wynosiła ona 150 m/min.

Do testów wybrano – po badaniach toczenia stali 45 – dwa najlepsze gatunki z grupy płytek wykonanych z kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂, a mianowicie płytki z tworzyw: 30Ti_BA/1550°C i 50Ti_BA/1550°C.

W przeprowadzonych próbach o charakterze testowym wykonano po 1 powtórzeniu dla każdego rodzaju z porównywanych gatunków. Uzyskane wyniki oraz warunki w jakich realizowano próby przedstawiono w Tabeli 10.4.

Tabela 10.4. Zestawienie wyników prób trwałościowych płytek wielostrzowych wykonanych z podanych materiałów. Toczenie żeliwa specjalnego, gatunku GGLNiCuCr 1562.

Lp.	Materiał	Warunki prób	Czas pracy, min	Końcowe zużycie VB _B , mm	Trwałość VB _B = 0,30 T, min
1.	30Ti_BA/1550°C	Żeliwo: GGLNiCuCr1562 (121±2 HB) v _c = 150 m/min a _p = 1,0 mm f = 0,10 mm/obr. Kryterium zużycia: VB _B = 0,30 mm	13,5	0,33	12,5
2.	50Ti_BA/1550°C		17,0	0,30	17,0
3.	TA-Z		26,0	0,31	25,0

Testowe próby trwałościowe przeprowadzone w procesie skrawania żeliwa stopowego, specjalnego GGLNiCuCr 1562 można scharakteryzować następująco:

- W odróżnieniu od toczenia stali 45 uzyskane trwałości wykazywały zróżnicowanie i pomimo, że były to próby pojedyncze występujące różnice można uznać jako istotne.
- W grupie płytek wykonanych z kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂, w zakresie toczenia żeliwa specjalnego korzystniejsze cechy prezentował materiał zawierający w

swym składzie 36,5% obj. TiB_2 – 50Ti_BA/1550°C ($T = 17,0$ min). Był on wyraźnie lepszy niż spiek 30Ti_BA/1550°C ($T = 12,5$ min.).

- c) Płytko wieloostrowa wykonana z materiału referencyjnego TA-Z była trwalsza od dwu wymienionych powyżej. Jej trwałość wynosiła bowiem 25 minut.

10.4. Podsumowanie prób aplikacyjnych

W podsumowaniu należy stwierdzić, że nie wykryto monotonicznej korelacji pomiędzy odpornością na ścieranie danego materiału (zawartością TiB_2) a czasem pracy noża w trakcie toczenia stali gatunku 45. Jednakże kompozyt 50Ti_BA/1550°C o zawartości 36,5% obj. TiB_2 wykazywał bardzo korzystne cechy użytkowe w próbach toczenia, na sucho, tworzyw metalicznych. Było to najbardziej widoczne w kontekście wyników uzyskanych podczas badań w zakresie skrawania stali gatunku 45, w których ceramika ta wykazała się o 16% dłuższym czasem pracy niż komercyjny materiał $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ gatunku TA-Z. Podobnymi właściwościami charakteryzował się nóż tokarski oparty na tworzywie 30Ti_BA/1550°C (19,5% obj. TiB_2). Wymienione kompozyty Y-ZrO₂/TiB₂ ustępowały jednak ceramicie TA-Z w trakcie toczenia żeliwa specjalnego gatunku GGLNiCuCr 1562, a także były gorsze niż handlowe tworzywo TW ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$) w próbach toczenia stali 45.

11. Podsumowanie i wnioski końcowe

Z zaprezentowanych danych eksperymentalnych wypływają następujące obserwacje i wnioski:

1. Synteza proszku kompozytowego w układzie Y-ZrO₂/TiB₂ metodą polegającą na wytworzeniu krystalitów TiB₂ *in situ*, tj. w osnowie ziaren tlenkowych jest efektywna pod warunkiem zastosowania odpowiednich parametrów procesu, bazującego na karbotermicznej redukcji TiO₂ w obecności boru lub jego prekursora.
2. Optymalną temperaturą otrzymywania proszku kompozytowego jest 1300°C. Zwiększenie temperatury syntezy prowadzi do tworzenia drugorzędowych wtrąceń roztworów stałych Zr(C,B), a jej zmniejszenie do niekorzystnej segregacji faz itrowych w formie tlenku lub boranu itru.
3. Ze względu na podatność wtrąceń TiB₂ na utlenianie, syntezę prowadzić należy w próżni.
4. Zastosowanie pierwiastkowego nośnika atomów boru i wyżej wymienionych warunków procesu pozwala na otrzymanie proszku kompozytowego zawierającego TiB₂ jako jedyną fazę nietlenkową. W wyniku użycia tańszego prekursora boru – H₃BO₃ – otrzymuje się proszki kompozytowe zawierające prócz TiB₂ również TiC.
5. Zawartość TiB₂ w proszku kompozytowym można łatwo kontrolować poprzez zmianę ilości TiO₂ w mieszaninie reakcyjnej.
6. Wielkość ziaren TiB₂ w proszkach kompozytowych wynosi kilkadziesiąt do sto-kilkadziesiąt nanometrów. Jednakże wysoka temperatura otrzymywania proszku kompozytowego implikuje konieczność wprowadzenia etapu mielenia przed spiekaniem, w celu de-agregacji ziaren.
7. W wyniku spiekania proszków uzyskuje się kompozyty ziarniste o mikrostrukturze składającej się w większości z submikronowych ziaren TiB₂ lub innych faz nietlenkowych oraz ziaren ZrO₂ o wielkości maksymalnej ok. 1-2 μm.
8. Kompozyty Y-ZrO₂/TiB₂, serii 20T0_BA – 50Ti_BA, zawierające od 12,1±0,6 do 35,8±1,8% obj. wtrąceń charakteryzują się wysokimi zagęszczeniami względnymi, wynoszącymi od 97,2±0,2 do 99,8±0,2% oraz bardzo dobrymi parametrami.

trami mechanicznymi i użytkowymi, wyższymi lub zbliżonymi (wytrzymałość mechaniczna, K_{Ic}) do wartości charakterystycznych dla tworzyw TZP:

- a) $HV_{9,8N} - 14,26 \pm 0,43$ do $17,81 \pm 0,37$ GPa.
 - b) Kilku a nawet kilkunastokrotnie mniejsze zużycie ściernie niż materiały referencyjne – gęste spieki: 3Y-TZP, $Al_2O_3/10\%TiC$, $Al_2O_3/10\%ZrO_2$.
 - c) $K_{Ic} - 4,85 \pm 0,15$ do $7,15 \pm 0,26$ MPa·m^{1/2}
 - d) Maksymalna wytrzymałość na zginanie wynosząca 985 ± 159 MPa.
9. Wytrzymałość mechaniczna kompozytów Y-ZrO₂/TiB₂ maleje liniowo w funkcji zawartości TiB₂. Wynika to głównie ze wzrastającego, niekorzystnego wpływu rozciągających naprężeń cieplnych generowanych, w trakcie chłodzenia materiału po spiekaniu, przez ziarna TiB₂ o mniejszym od ZrO₂ średnim współczynniku rozszerzalności cieplnej. Minimalna wartość wytrzymałości na zginanie wynosi ok. 400 MPa dla kompozytu zawierającego 36,5% obj. TiB₂.
 10. Biorąc pod uwagę zagęszczenie oraz właściwości mechaniczne i użytkowe badanych kompozytów, optymalną temperaturą spiekania swobodnego w próżni jest 1500°C w przypadku materiałów zawierających ok. 12% obj. TiB₂, oraz 1550°C – dla tworzyw o większym jego udziale.
 11. Jak pokazały badania aplikacyjne, wybrane kompozyty serii 20Ti_BA – 50Ti_BA (zawierającej TiB₂ jako jedyną fazę nietlenkową) mogą być potencjalnie wykorzystane do konstrukcji noży tokarskich przeznaczonych do skrawania stali i żeliwa bez chłodzenia narzędzia. Szczególnie kompozyt 50Ti_BA/1550°C, o zawartości 36,5% obj. TiB₂, wykazuje bardzo korzystne cechy użytkowe, gdyż podczas toczenia stali gatunku 45 uzyskuje o 16% dłuższy czas pracy niż komercyjny Al_2O_3/ZrO_2 gatunku TA-Z (IZTW Kraków). Podobnymi właściwościami charakteryzuje się nóż tokarski oparty na tworzywie 30Ti_BA/1550°C (19,5% obj. TiB₂). Powyższe materiały ustępują jednak ceramice TA-Z w trakcie toczenia żeliwa specjalnego gatunku GGLNiCuCr 1562, a także są gorsze niż handlowe tworzywo Al_2O_3-TiC (gat. TW – IZTW Kraków) w próbach toczenia stali 45.

Bibliografia

1. Garvie R. C., Hannink R. H., Pascoe R. T., Ceramic steel?, *Nature*, 1975;**258**:703.
2. Claussen N., Rühle M., Heuer A. H. (Eds.), *Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics, v.12*, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
3. Rhule M. and Evans A. G., High toughness ceramics and composites. *Prog. Mater. Sci.*, 1989;**33**:85-167.
4. Hannink R. H. J., Kelly P. M. and Muddle B. C., Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000;**83**:461-487.
5. Kelly J. R., Denry I., Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dental Materials*, 2008;**24**:289-298.
6. Claussen N., Weiskopf K. and Rühle M., Tetragonal zirconia polycrystals reinforced with SiC whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986;**68**:288-92.
7. Lin G. Y., Lei T. C, Wang S. X. and Zhou Y., Microstructure and mechanical properties of SiC whisker reinforced ZrO₂ (2 mol% Y₂O₃) based composites, *Ceramics International*, 1996;**22**:199-205.
8. Ding Zh., Oberacker R. and Thummler F., Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) containing dispersed silicon carbide particles, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993;**12**:377-383.
9. Haberko K., Pędzich Z., Róg G., Bućko M. M. and Faryna M., The TZP matrix - WC particulate composites, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1995;**32**:593-601.
10. Pędzich Z., Haberko K., Piekarczyk J., Faryna M. and Lityńska L., Zirconia matrix - tungsten carbide particulate composites manufactured by hot-pressing technique, *Mater. Lett.*, 1998;**36**:70-75.
11. Pędzich Z., Haberko K., Babiarczyk J. and Faryna M., The TZP-chromium oxide and chromium carbide composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998;**18**:1939-1944.
12. Tsukuma K., Ueda K., Shimada M., Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al₂O₃ and Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985;**68** (1):C-4-C-5.
13. Zhan, G.-D. *et al.*, Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals containing dispersed TiC particles, *J. Mater. Sci.*, 1996;**31**:2903-2907.
14. Pyda, W., TiC inclusions synthesized in situ in the zirconia matrix. In Proceedings of the 2nd International Conference on Composite Science and Technology, ed. S. Adali, E. V. Morozov and V. E. Verijenko, Department of Mechanical Engineering, University of Natal, Durban, 1998, pp. 195-200.

15. Liu J., Li J., Wang H., Huang Y., In situ synthesis of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline powder containing dispersed titanium carbide by selective carbonisation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999;**82**:1611-1613.
16. Pyda W., Nanokompozyty cyrkoniowe otrzymane z proszku zawierającego TiC krystalizowany *in situ* i węgiel, *Materiały Ceramiczne*, 2002; **4**:151-158.
17. 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.
18. Pyda W., Microstructure and properties of zirconia-based nanocomposites derived from a powder containing TiC crystallised in situ and carbon, *Ceramics International*, 2004; **30**:333-342.
19. Vleugels J. and Van Der Biest O., ZrO₂-TiX Composites, *Key Engineering Materials*, 1997;**132-136**: 2064-2067.
20. Vleugels J. and Van Der Biest O., Development and characterisation of Y-TZP composites with TiB₂, TiN, TiC and TiCN, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999;**82(10)**: 2717-2720.
21. Basu B., Vleugels J. and Van Der Biest O., Toughness Optimisation of ZrO₂-TiB₂ composites, *Key Engineering Materials*, 2002;**206-213**:1177-1180.
22. Basu B., Vleugels J., Van der Biest O., Processing and mechanical properties of ZrO₂-TiB₂ composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005; **25**:3629-3637.
23. Basu B., Vleugels J., Van der Biest O., Development of ZrO₂-TiB₂ composites: role of residual stress and starting powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004; **356**:266-270.
24. Muraoka Y., Yoshinaka M., Hirota K., Yamaguchi O., Hot isostatic pressing of TiB₂-ZrO₂(2 mol% Y₂O₃) composite powders, *Materials Research Bulletin*, 1996;**31 (7)**:787-789.
25. Sternitzke M., Review: Structural Ceramic Nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997;**17**:1061-1082.
26. Subbarao E. C., Zirconia - an overview, w *Advances in Ceramics*, t.3, Science and Technology of Zirconia, wyd. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, American Ceramic Society, Columbus, 1981, s. 1-24.
27. Ohtaka O., Yamanaka T., Yagi T., New high-pressure and -temperature phase of ZrO₂ above 1000°C at 20 GPa, *Physical Review B*, 1994;**49**:9295.
28. Heuer A. H., Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987;**70 (10)**:689-698.
29. Park J., Lakes R. S., *Biomaterials*, 3rd Edition, Springer 2007, s. 145-148.
30. Wolten G. M., Diffusionless Phase Transformation in Zirconia and Hafnia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1963;**49 (9)**:418-422.
31. Bailey J. A., Monoclinic-Tetragonal Transformation and Associated Twinning in Thin Films of Zirconia, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 1964;**279 (10)**:395-412.

32. Kisi E. H., Howard C. J., Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation, *Key Engineering Materials*, 1998;**153-154**:1-36.
33. Kontouros P., Petzow G., Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals, w *Science and Technology of Zirconia V*, Technomic Publishing Co.Inc., S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink (wyd.), 1992.
34. Heuer A. H., Claussen N., Kriven W. M., Rühle M., Stability of Tetragonal Particles in Ceramics Matrices, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982;**65 (12)**:642-650.
35. Howard Ch. J., Kisi E. H., Ohtaka O., Crystal Structures of Two Orthorombic Zirconias, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991;**74 (9)**:2321-2323.
36. Haberko K., Pampuch R., Influence of Ytria Content on Phase Composition and Mechanical Properties of Y-PSZ, *Ceramics International*, 1983;**9 (1)**:8-12.
37. Haberko K., Pyda W., Preparation of Ca-stabilized ZrO₂ Micropowders by a Hydrothermal Method, w *Advances in Ceramics*, t.12, Science and Technology of Zirconia II, wyd. N. Claussen, M. Ruhle, A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984, 774-783.
38. Pyda W., Haberko K., CaO-containing tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ca-TZP), *Ceramics Int.*, 1987;**13**:113-118.
39. Porter D. L., Heuer A. H., Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia Mg-PSZ, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1979;**63**: 298.
40. Sheu T.-Z., Tien T.-Y., Chen J.-W., Cubic - to -Tetragonal (t') Transformation in Zirconia Containing Systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992;**75 (5)**:1108-1116.
41. Kim D. J., Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅ and HfO₂ Alloying on the Transformability of Y₂O₃ - stabilized Tetragonal ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990;**73 (1)**:115-120.
42. Yashima M., Noma T., Ishizawa N., Yoshimura M., Effect of Noncompositional Inhomogeneity on t→m Phase Transformation During Grinding of Various Rare-Earth-Doped Zirconias, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991;**74 (12)**:3011-3016.
43. Pyda W., Haberko K., Żurek M., Zirconia Stabilized with Mixtures of the Rare Earth Oxides, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1992;**10**:453-459.
44. Tani E., Yoshimura M., Somiya S., Determination of revised Phase Diagram of the ZrO₂-CeO₂ System by Hydrothermal Techniques, *First International Symposium on Hydrothermal Reactions* (wyd. S. Somiya), Association for Science Documents Information, Tokio, 1982.
45. Maschio S., Sbaizero O., Meriani S. And Bischoff E., Sintering aids for ceria-zirconia alloys, *J. Mater. Sci.*, 1992;**27**:2734-2738.
46. Mastelaro V. R., Brios V., de Souza, D. P. F., Silva, C. L., Structural studies of a ZrO₂-CeO₂ doped system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003;**23**:273-282.
47. Cheng Y., Thompson D. P., Nitrogen-Containing Tetragonal Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991;**74 (5)**:1135-1138.
48. Cheng Y., Thompson D. P., Role of Anion Vacancies in Nitrogen-Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993;**76 (3)**:683-688.

49. Chung T., Song H., Kim G., Kim D., Microstructure and Phase Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals Heat Treated in Nitrogen Atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997;**80** (10):2607-2612.
50. Tomaszewski H., Effect of Sintering Atmosphere on the Thermomechanical Properties of Al₂O₃ - ZrO₂ Ceramics, *Ceramics International*, (1989);**15**:141-146.
51. Tomaszewski H., Godwod K., Górecka J., Majewski J., Influence of Oxygen Content in a Sintering Atmosphere on the Phase Composition and Mechanical Properties of Al₂O₃ - 10 wt. % ZrO₂ Ceramics, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1988;**7**:778-780.
52. Haberko K., Pędzich Z., Piekarczyk J., Bućko M. M., Tetragonal Zirconia Polycrystals under Reducing Conditions, Third Euro - Ceramics t.1, Processing of Ceramics, Faenza Editrice Iberica, P. Duran, J. F. Fernandez (wyd.), Madryt, 1993, s. 967-971.
53. Kontouros P., Petzow G., Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals, w *Science and Technology of Zirconia V*, Technomic Publishing Co. Inc., S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink (wyd.), 1992.
54. Garvie R. C., The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect, *J. Phys. Chem.*, 1965;**69** (4): 1238-1243.
55. Garvie R. C., Stabilization of the Tetragonal Structure in zirconia Microcrystals, *J. Phys. Chem.*, 1978;**82** (2):218-224.
56. Pampuch R., Pyda W. and Haberko K., The Obtainment and Properties of Calcium-TZP, *Ceramics International*, 1988;**14**:245-249.
57. Badwal S. P. S., Stability of solid oxide fuel cell components, *Solid State Ionics*, 2001;**143**:39-46.
58. Voyer J., Gitzhofer F., Boulos M. I., Study of Performance of TBC under Thermal Cycling Conditions using an Acoustic Emission Rig, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1998;**7** (2):181-190.
59. Scott H. G., Phase relationships in the zirconia-yttria system, *J. Mater. Sci.*, 1975;**10** (9):1527-1535.
60. Pampuch R., *Budowa i właściwości materiałów ceramicznych*, Wydawnictwa AGH, Kraków 1995, s. 231-265.
61. Lee S-Y., Sintering behavior and mechanical properties of injection-molded zirconia powder, *Ceramics International*, 2004;**30**:579-584.
62. Lin J-D., Duh J-G., Fracture toughness and hardness of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 2002;**78**:253-261.
63. Murray J. L., PLiao . K. and Spear K. E.: The B-Ti (Boron-Titanium) system, *Bull. Alloy Phase Diag.*, 1986;**7** (6):550-554.
64. Rao J., Cruz R., Lawson K. V., Nicholls J. R., Carbon and titanium diboride multilayer coatings, *Diamond and Related Materials*, 2004;**13** (11-12):2221-2225.

65. Dodd S. P. i wsp., Ultrasonic determination of the temperature and hydrostatic pressure dependences of the elastic properties of ceramic titanium diboride, *Journal of Materials Science*, 2001;**36**:3989-3996.
66. Basu B. i wsp., Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials, *International Materials Reviews* 2006;**51 (6)**:352-374.
67. Munro R. G., Material Properties of Titanium Diboride, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2000;**105 (5)**:709-720.
68. Berger M., Larsson M. and Hogmark S., Evaluation of magnetron-sputtered TiB₂ intended for tribological applications, *Surf. Coat. Technol.*, 2000;**124 (2-3)**:253-261.
69. Castaing J. and Costa P., w *Boron and Refractory Borides*, edited by Matkovich V. I., Springer-Verlag, New York, 1977, s. 390.
70. Castaing J., Caudron R., Toupance G. and Costa P., Electronic structure of transition metal diborides, *Solid State Communications*, 1969;**7 (20)**:1453-1456.
71. Samsonov G. V. and Kovenskaya B. A., w *Boron and Refractory Borides*, edited by Matkovich V. I., Springer-Verlag, New York, 1977, s. 19.
72. Lie K., Brydson R. and Davock H., Band structure of TiB₂: Orientation-dependant EELS near-edge fine structure and the effect of the core hole at the B K edge, *Phys. Rev. B*, 1999;**59**:5361-5367.
73. Rao J. i wsp., Carbon and titanium diboride multilayer coatings, *Diamond & Related Materials*, 2004;**13**:2221-2225.
74. Mollica S. i wsp., Effect of aluminium ion implantation on the oxidation resistance of DC magnetron sputter-deposited TiB₂ thin films, *Surface and Coatings Technology*, 2004;**177-178**:185-197.
75. Feng C. F., Froyen L., Incorporation of Al into TiB₂ in Al matrix composites and Al-Ti-B master alloys, *Mater. Lett.*, 1997;**32 (4)**:275-279.
76. Riedel R., *Handbook of ceramic hard materials*, tom 2, s. 968-990; 2000, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH.
77. Shackelford J. F., Alexander W., *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2001.
78. Bengisu M., *Engineering ceramics*, s. 469-472; 2001, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag.
79. Vales Silva M., Nicholls J. R., Multilayer Coating Techniques to Optimise the Properties of TiB₂-Based Coatings, *Adv. Eng. Mater.*, 2000;**2**:666-671
80. Khanra A. K., Godkhindi M. M., Pathak L.C., Sintering behaviour of ultra-fine titanium diboride powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technique, *Materials Science and Engineering A*, 2007;**454-455**:281-287.
81. Subramanian C. i wsp., Synthesis and consolidation of titanium diboride, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2007;**25**:345-350.
82. Ge C. L, Ye R. C., Research on self propagating eutectic boriding, *J. Mater. Process. Technol.*, 2002;**124 (1-2)**:14-18.

83. Murthy T. S. R. Ch., Basu B., Balasubramaniam R., Suri A. K., Subramanian C. and Fotedar R. K., Processing and Properties of TiB₂ with MoSi₂ Sinter-additive: A first Report, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006;**89** (1):131-138.
84. Biswas K., Basu B., Suri A. K. and Chattopadhyay K., A TEM study on TiB₂-20%MoSi₂ composite: Microstructure development and densification mechanism, *Scripta Materialia*, 2006;**54** (7):1363-1368.
85. Shin H. Kang, Deug J. Kim, Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007;**27**:715-718.
86. Khanra A. K., Pathak L. C., Mishra S. K. and Godkhindi M. M., Effect of NaCl on the synthesis of TiB₂ powder by a self-propagating high-temperature synthesis technique, *Mater. Lett.*, 2004;**58** (5):733-738.
87. Bates S. E., Buhro W. E., Frey C. A., Sastry S. M. L. and Kelton K. F., Synthesis of titanium boride (TiB₂) nanocrystallites by solution-phase processing, *J. Mater. Res.*, 1995;**10** (10):2599-2612.
88. Axelbaum R. L. i wsp., Wet chemistry and combustion synthesis of nanoparticles of TiB₂, *Nanostructured Materials*, 1993;**2**:139-147.
89. Axelbaum R. L., DuFaux D. P., Frey C. A., Kelton K. F., Lawton S. A., Rosen L. J. and Sastry S. M. L., Gas-phase combustion synthesis of titanium boride (TiB₂) nanocrystallites, *J. Mater. Res.*, 1996;**11** (4):948-954.
90. Dufaux D P., Axelbaum R. L., Nanoscale Unagglomerated Nonoxide Particles from a Sodium Coflow Flame, *Combustion and Flame*, 1995;**100**:350-358.
91. Carlsson i wsp., Vapour-liquid-solid growth of TiB₂ whiskers, *Journal of Materials Science*, 2002;**37**:2917-2925.
92. Hwang A. Y. and Lee J. K., Preparation of TiB₂ powders by mechanical alloying, *Mater. Lett.*, 2002;**54**:1-7.
93. Welham N. J., Formation of TiB₂ from rutile by room temperature ball milling, *Minerals Engineering*, 1999;**12** (10):1213-1224.
94. Calka A., Oleszak D., Synthesis of TiB₂ by electric discharge assisted mechanical milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007;**440**:346-348.
95. Gu Y., Qian Y., Chen L. and Zhou F., A mild solvothermal route to nanocrystalline titanium diboride, *Journal of Alloys Compounds*, 2003;**352** (1-2):325-327.
96. Chen L., Gu Y., Qian Y., Shi L., Yang Z. and Ma J., A facile one-step route to nanocrystalline TiB₂ powders, *Mater. Res. Bull.*, 2004;**39** (4-5):609-613.
97. Baik S, Becher P. F., Effect of oxygen contamination on densification of TiB₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987;**70** (8):527-30.
98. Ferber M. K., Becher P. F. and Finch C. B., Effect of Microstructure on the Properties of TiB₂ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983;**66** (1):C-2-C-3.
99. Telle R., Meyer S., Petzow G. and Franz E. D., Sintering behaviour and phase reactions of TiB₂ with ZrO₂ additives, *Mater. Sci. Eng. A*, 1988;**105-106** (Part 1):125-129.

100. Wang W., Fu Z., Wang H. and Yuan R., Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002;**22** (7):1045-1049.
101. Torizuka S., Harada J. and Nishio H., *Ceram. Eng. Sci. Proceed.*, 1990;**11** (9-10):1454-1460.
102. Muraoka Y., Yoshinaka M., Hirota K. and Yamaguchi O., Hot isostatic pressing of TiB₂-ZrO₂ (2 mol% Y₂O₃) composite powders, *Mater. Res. Bull.*, 1996;**31** (7):787-792.
103. Bhaumik S. K., Diwakar C., Singh A. K. and Upadhyaya G. S., Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC composite under high pressure, *Mater. Sci. Eng. A*, 2000;**279** (1-2):275-281.
104. Baumgartner H. R. and Steiger R. A., Sintering and Properties of Titanium Diboride Made from Powder Synthesized in a Plasma-Arc Heater, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984;**67** (3):207-212.
105. Kang S. H. and Kim D. J., Kang E. S. and Baek S. S., Pressureless Sintering and Properties of Titanium Diboride Ceramics Containing Chromium and Iron, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001;**84** (4):893-895.
106. Graziani T. and Bellosi A., Sintering and Characterization of TiB₂-B₄C-ZrO₂ Composites, *Materials and Manufacturing Processes*, 1994;**9** (4):767-780.
107. Bellosi A. and Monteverde F., *Proc. Euro PM99*, Turin, Italy, November 1999, European Powder Metallurgy Association, 261-268.
108. Itoh H., Naka S., Matsudaira T. and Hamamoto H., Preparation of TiB₂ sintered compacts by hot pressing, *J. Mater. Sci.*, 1990;**25** (1):533-536.
109. Sanchez J. M., Barandika M. G., Sevillano J. G. and Castro F., Consolidation, microstructure and mechanical properties of newly developed TiB₂-Based materials, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992;**26** (6):957-962.
110. Torizuka S. and Kishi T., Effect of SiC and ZrO₂ on sinterability and mechanical properties of Titanium Nitride, Titanium Carbide and Titanium Diboride, *Materials Transactions, JIM*, 1996;**37** (4):782-787.
111. Torizuka S., Sato K., Harada J., Yamamoto H. and Nishio H., Microstructure and Sintering Mechanism of TiB₂-ZrO₂-SiC Composite, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1992;**100** (4):392-397.
112. Park J. H., Lee Y. H., Koh Y. H., Kim H. E. and Baek S. S., Effect of Hot-Pressing Temperature on Densification and Mechanical Properties of Titanium Diboride with Silicon Nitride as a Sintering Aid, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000;**83** (6):1542-1544.
113. Li L. H., Kim H. E. and Kang E. S., Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminium nitride as a sintering aid, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002;**22** (6):973-977.
114. Watanabe T., Shoubu K., Mechanical properties of Hot-Pressed TiB₂-ZrO₂ Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985;**68** (2):C-34-C-36.

115. McHale A. E., Scott R. S., Low-Temperature Phase Relationships in the System ZrO_2 - TiO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986;**69** (11):827-832.
116. Sarbu C., Vleugels J., Van der Biest O., Phase instability in ZrO_2 - TiB_2 composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007;**27**:2203-2208.
117. Faber K. T., Evans A. G., Crack deflection processes. II. Experiment, *Acta Metallurgica.*, 1983;**31**:565-576.
118. Basu B., Vleugels J., Van der Biest O., Microstructure-toughness-wear relationship for tetragonal zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004;**24**:2031-2040.
119. Allemann i wsp., Grain growth of differently doped zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995;**15** (10):951-958.
120. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K., *Thermo-chemical Properties of Inorganic Substances*, tom I, wydanie II, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1991.
121. Sidor J., Mechanical devices used for production of metallic, ceramic-metallic alloys or nanomaterials, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2007;**52**:407-414.
122. Strona internetowa
<http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=33&itemid=160&contentitemid=35>.
Dostęp z września 2009.
123. Rietveld H. M., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica.*, 1967;**22** (1):151-152.
124. Rietveld H. M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.*, 1969;**2** (2):65-71.
125. Scherrer P., *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 1918;**2**:98.
126. Einstein A., Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik*, 1905;**17**:549-560.
127. Washburn E. W., The Dynamics of Capillary Flow, *Physical Review*, 1921;**17** (3):273-283.
128. Niihara K., Morena R., Hasselman D. P. H., Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *Journal of Materials Science Letters*, 1982;**1**:13-16.
129. Niihara K., A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmquist crack in ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, 1983;**2**:221-223.
130. Ravichandran K. S., Elastic Properties of Two-Phase Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994;**77** (5):1178-1184.
131. Petersen K. E., Silicon as a Mechanical Material, *Proceedings of the IEEE*, 1982;**70** (5):420-457.
132. G. E. Hilmas i wsp., Microstructure and mechanical characterization of ZrC - Mo cermets produced by hot isostatic pressing, *Materials Science and Engineering A*, 2008;**497**:79-86.

133. Norma ASTM G 6585 „Dry Sand Test”.
134. PDF-2 release 2004 of the Powder Diffraction File, ICDD 2004.
135. Storms Z., *Tugoplavkije karbidy*, Moskwa 1970.
136. Coughanour L. W., Roth R. S., Marzullo S., Sennett F. E., Solid-state reactions and dielectric properties in the system magnesia-zirconia-titania and lime-zirconia-titania, *J. Res. Natl. Stand. (US)*, 1955;**54**:191.
137. Agrawal D. C., Gopalakrishnan R., Chakravorthy D., Phases and Microstructures in Zirconia-Calcia-Titania Multiphase Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989;**72**:912-915.
138. W. Pyda, *Proc. of the 9th CIMTEC – World Ceramic Congress and Forum on New Materials, Advances in Science and Technology 14*, P. Vincenzini Ed., Techna s.r.l, Italy, 1999, 25-32.
139. Sałytkow S. A., *Stereometriczeskaja Mietełurgia*, Moskwa, wyd. 3, 1970.
140. Łodygowski T., Kąkol W., *Metoda elementów skończonych w wybranych zagadnieniach mechaniki konstrukcji inżynierskich*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 1991.
141. Norma ISO 1832.1991.
142. Norma PN-EN-3685 wrzesień 1996, „Badania trwałości noży tokarskich punktowych”.