WPŁYW ZAWARTOŚCI TLENU W ATMOSFERZE SPIEKANIA NA PRZEMIANĘ C-T NIESTABILIZOWANYCH ZIAREN DWUTLENKU CYRKONU ROZPROSZONYCH W KORUNDOWEJ MATRYCY- CZĘŚĆ II

Henryk Tomaszewski

Zbadano wpływ zawartości tlenu w atmosferze spiekania ceramiki korundowo-cyrkonowej na skład fazowy niestabilizowanych ziaren ZrO_2 i własności mechaniczne spieków. Pojawienie się metastabilnej odmiany regularnej dwutlenku cyrkonu przypisano znacznej niestechiometrii tlenowej. Oceniono wartości krytyczne stężenia wakancji tlenowych dla obu metastabilnych odmian tego tlenku.

WSTĘP

Przedstawione w części pierwszej [1] obserwacje wykazały, iż spiekanie ceramiki korundowo-cyrkonowej w warunkach wysokiego niedostatku tlenowego prowadzi do pojawienia się metastabilnej odmiany regularnej ZrO_2 . Efektem spiekania tej samej ceramiki w atmosferze powietrza, a zatem pełnego dostatku tlenu jest odmiana tetragonalna z 16.5% udziałem odmiany jednoskośnej.

Powyższe rezultaty pozwoliły na postawienie hipotezy, iż istnieje krytyczna zawartość tlenu w atmosferze spiekania, przy której ma miejsce niskotemperaturowa przemiana odmiany regularnej ZrO₂ w tetragonalną. Dla udowodnienia powyższej hipotezy, przeprowadzono spiekania przedmiotowej ceramiki w atmosferach o ciśnieniu parcjalnym tlenu wzrastającym od wartości 2.80×10⁻⁵Pa do 1.07×10⁺⁴Pa (opis sposobu przeprowadzenia eksperymentów zawarto w części pierwszej [1]).

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Jak widać z Tabeli 1, w przedziale ciśnień 2.80×10^{-5} - 2.80×10^{-2} Pa odmiana regularna pozostaje jedyną odmianą, w której krystalizuje dwutlenek cyrkonu. Wzrostowi ciśnienia parcjalnego tlenu w tym przedziale towarzyszą jednak zmiany struktury tej fazy. Wyraźnie wzrasta wartość parametru sieciowego "a" (patrz Tabela 2), a tym samym objętość komórki jednostkowej. Powyższe obserwacje wydają się być spójne z wyrażoną wcześniej opinią, iż obecność metastabilnej fazy regularnej jest wynikiem niestechiometrii tlenowej, bowiem wzrost zawartości tlenu w atmosferze spiekania oznacza mniejsze stężenie wakancji tlenowych, a tym samym przyrost objętości komórki jednostkowej ZrO₂.

Ciśnienie	Odmiany ZrO ₂ %			
parcjalne	A MORE RESULTING	all water a select ready units	lavalidateven toma	
tlenu, Pa	Jednoskośna	Tetragonalna	Regularna	
2.80x10 ⁻⁵	Materialy monokrys	aliczne do techniki laste	100	
2.80x10 ⁻⁴	Budanie ontvozne krys	tatow denkowych i YA	100	
2.80x10 ⁻³	 obserwacje wykaz 	e w częśc <u>i</u> pierwszej	100	
2.80x10 ⁻²	The path 20 years of the path	olawiceib.sio.metage	100	
1.40x10 ⁻¹	osfenzin pavjázistal (B. 88	20.6	79.4	
1.80x10 ⁻¹	ślady	100	station d <u>onin jest de</u>	
1.07x10 ^o	5.6	94.4	valvartose tlenu w	
1.00x10 ⁺¹		93.0	va przemiana odu	
0.85x10+2	8.0	92.0	and Vraiotin for	
1.39x10+3	8.4	91.6	(opis spōsobu prze	
1.07x10+4	10.6	89.4	-	
2.10x10+4	16.5	83.5	Instytur Technolog	

 Tabela 1.
 Skład fazowy dwutlenku cyrkonu w tworzywie korundowo-cyrkonowym (mierzony z powierzchni swobodnej) jako funkcja zawartości tlenu w atmosferze spiekania.

Potwierdzeniem powyższych obserwacji są zmiany szerokości linii interferencyjnych tej fazy(Rys.1).W wyniku wzrostu stopnia zapełnienia luk tlenowych, poprawia się jakość struktury fazy regularnej, na co wskazują również kształty linii interferencyjnych dla wysokich wskaźników oraz malejący rozrzut stałej sieci (patrz Tabela 2) od wartości 0.0016 dla ciśnienia parcjalnego 2.80×10⁻⁵Pa do wartości 0.0002 dla ciśnienia 2.80×10⁻²Pa.

Tabela 2. Zmiany parametrów sieciowych odmiany regularnej ZrO_2w funkcji zawartości tlenu w atmosferze spiekania ceramiki korundowo-cyrkonowej.

Ciśnienie parcjalne	Parametr	Objętość komórki
tlenu, Pa	sieciowy, a, Å	elementarnej, Å ³
2.80×10 ⁻⁵	5.1249±0.0016	134.604±0.129
2.80×10 ⁻⁴	5.1298±0.0011	134.989±0.089
2.80×10-3	5.1319±0.0008	135.155±0.063
2.80×10 ⁻²	5.1463±0.0002	136.302±0.017
1.40×10-1	5.1414±0.0032	135.908±0.253



Rys.1 Średnia szerokość linii interferencyjnych odmiany regularnej ZrO_2 tworzywa korundowo-cyrkonowego w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze spiekania.

Z chwilą obniżenia się stężenia wakancji tlenowych poniżej wartości krytycznej dla odmiany regularnej, odmiana ta współistnieje z odmianą tetragonalną. Sytuacja taka ma miejsce w spiekach wypalanych w atmosferze o ciśnieniu parcjalnym tlenu równym 1.40×10^{-1} Pa. Przy ciśnieniu parcjalnym tlenu równym 1.80×10^{-1} Pa faza tetragonalna jest już jedyną obecną fazą, zaś od ciśnienia 1.07×10^{0} Pa towarzyszyć jej zaczyna odmiana jednoskośna, co świadczy o przekroczeniu kolejnego krytycznego, tym razem dla tej odmiany, steżenia wakancji.

Ciśnienie parcjalne	Parametr siec	ciowy, Å	Stosunek c/a	Objętość komórki
tlenu, Pa	a	с		jedn. Å ³
1.40×10 ⁻¹	3.60661±	5.18793 ±	1.43845 ±	67.48272 ±
- panielpo	0.00059	0.00087	0.00048	0.03363
1.80×10 ⁻¹	3.60265 ±	5.19391 ±	1.44169 ±	67.41220 ±
2 5 6 19 400	0.00021	0.00039	0.00019	0.01289
$1.07 \times 10^{\circ}$	3.60275 ±	5.19365 ±	1.44158 ±	67.41252 ±
2.80x103	0.00017	0.00039	0.00018	0.01128
1.00×10+1	3.60271 ±	5.19382 ±	1.44164 ±	67.41031 ±
1.40-10-1	0.00016	0.00041	0.00018	0.01109
0.85×10+2	3.59981 ±	5.19848 ±	1.44410 ±	67.3653 ±
1.07×102	0.00156	0.00038	0.00017	0.0107
1.39×10+3	3.60409 ±	5.19299 ±	1.44086 ±	67.4543 ±
0.95-10-1	0.00188	0.00049	0.00021	0.01340
1.07×10+4	3.60409 ±	5.19006 ±	1.44005 ±	67.4162 ±
L.JYKIU II	0.00042	0.00070	0.00036	0.0249
2.10×10+4	3.60159 ±	5.19340 ±	1.44197 ±	67.3665 ±
O twore white to	0.00092	0.00016	0.00173	0.0552

Tabela 3. Zmiany parametrów sieciowych odmiany tetragonalnej ZrO_2 tworzywa korundowo-cyrkonowego w funkcji zawartości tlenu w atmosferze spiekania.

http://rcin.org.pl

W miarę dalszego wzrostu udziału tlenu w atmosferze spiekania wzrasta udział fazy jednoskośnej, kosztem tetragonalnej, aż do wartości 16.5% w przypadku spieków wypalanych w powietrzu.

Podobnie jak w przypadku odmiany regularnej, wzrastający udział tlenu w atmosferze wpływa na parametry struktury odmiany tetragonalnej (Tabela 3) i jednoskośnej (Tabela 4).

Ciśnienie parcjalne	Parametry sieciowe, Å			Objętość komórki
tlenu, Pa	a	b	С	jedn., Å ³
$1.07 \times 10^{\circ}$	5.13253±	5.173439±	5.30255±	138.998211±
	0.00408	0.0033	0.00425	0.3288
1.00×10+1	5.13438±	5.169571±	5.30112±	139.01133±
	0.00795	0.01005	0.00498	0.63725
0.85×10+2	5.13476±	5.18789 ±	5.29819±	139.43745±
	0.00277	0.00433	0.00303	0.28696
1.39×10+3	5.13435±	5.17513 ±	5.30798±	139.26798±
	0.00565	0.00893	0.00443	0.529168
2.10×10+4	5.15450±	5.30900 ±	5.18390±	140.00612±
	0.00110	0.00110	0.00110	0.14850

Tabela 4. Zmiany parametrów sieciowych odmiany jednoskośnej $ZrO_2tworzywa$ korundowo-cyrkonowego w funkcji zawartości tlenu w atmosferze spiekania.

Wyraźnie wzrasta, jak widać (Tabela 3), stosunek parametrów sieciowych c/a, będący miernikiem tetragonalności struktury, wskazujący jednocześnie na jej uporządkowywanie w wyniku wzrastającego zapełnienia węzłów sieci tlenem.

O uporządkowywaniu struktury fazy jednoskośnej świadczy również, wzrastająca z udziałem tlenu w atmosferze spiekania, objętość jej komórki jednostkowej (Tabela 4).

Obserwowane zmiany składu fazowego dwutlenku cyrkonu badanej ceramiki wraz ze zmianą udziału tlenu w atmosferze spiekania doskonale ilustrują Rys.2 i Rys.3.

Dla stworzenia pełnego modelu stanu, w jakim znajdują się składniki ceramiki korundowo-cyrkonowej wypalanej w warunkach zmieniającego się niedostatku tlenowego istotne są również informacje o α-tlenku glinowym. Struktura tego tlenku nie ulega zmianie przy zmianach defektu tlenowego, zatem parametry komórki jednostkowej tlenku gliňowego mogą dostarczyć informacji o naprężeniach ściskających, występujących w otoczeniu ziaren tlenku, zaś zmiany szerokości linii interferencyjnych o ich jednorodności.

http://rcin.org.pl

Wpływ zawartości tlenu ...







Rys.3 Zmiany profili rentgenowskich ceramiki korundowo-cyrkonowej w zakresie 27-33[•] 20 w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze spiekania (zapis natężenia refleksów w skali logarytmicznej); C(111)-refleks (111) fazy regularnej ZrO₂, T(101)-refleks (101) fazy tetragonalnej ZrO₂, M(111) i M(111)- refleksy (111) i (111) fazy jednoskośnej ZrO₂.

27

Wpływ zawartości tlenu ...



Rys.4 Zmiany objętości komórki elementarnej α -Al₂O₃ tworzywa korundowo-cyrkonowego w funkcji zawartości tlenu w atmosferze spiekania.

Tabela 5. Zmiana objętości komórki jednostkowej i średniej szerokości połówkowej linii interferencyjnych α -Al₂O₃ w spiekach korundowo-cyrkonowych w funkcji zawartości tlenu w atmosferze spiekania.

Ciśnienie parcjalne	Zmiana objętości	Średnia szerokość
tlenu, Pa	komórki jednost.	linii interferencyjnych, rad
all a second second	ΔV/V, %	No
2.80x10 ⁻⁴	0.225	0.00269
2.80x10 ⁻³	0.182	0.00219
2.80x10 ⁻²	0.183	0.00219
1.40x10 ⁻¹	0.002	0.00135
1.80x10 ⁻¹	0.000	0.00147
1.07x10 ⁰	0.005	0.00162
1.00x10 ⁺¹	0.022	0.00153
1.39x10 ⁺³	0.001	0.00177
1.39x10+3	0.003	0.00164
20	http://rcin.org.pl	

Podobnie, jak to przedstawiono wcześniej [1], największe naprężenie ściskające, dające w efekcie kompresję komórki jednostkowej (Rys.4) obserwuje się w próbkach zawierających fazę regularną ZrO₂. Wielkość tej kompresji kształtuje się na poziomie 0.225% (Tabela 5). W przypadku pozostałych próbek, zawierających fazę tetragonalną, objętość komórki jednostkowej α -Al₂O₃ wraca do wartości bliskiej dla wzorca tj. tworzywa korundowego bez udziału ZrO₂.Pojawienie się fazy tetragonalnej dwutlenku cyrkonu prowadzi, jak widać, do relaksacji obecnych naprężeń. Szczególnym przykładem jest próbka wypalana w atmosferze o ciśnieniu parcjalnym tlenu równym 1.40×10⁻¹, gdzie fazie regularnej towarzyszy faza tetragonalna w 20% udziale.

Ciśnienie	Stężenie	Skład fazowy ZrO ₂ , %		
parcjalne	wakancji O,			
tlenu, Pa	%	Jednoskośna	Tetragonalna	Regularna
2,80×10-5	14,85	1000-11-5 (g	Salest States	100
2,80×10-4	13,65		and the second second	100
2,80×10-3	12,90	-	-	100
2,80×10-2	9,13	a 1	Charles - March	100
1,40×10 ⁻¹	5,25	alarg- alasad	20,6	79,4
1,80×10 ⁻¹	3,12	ślady	100	-
1,07×10°	0,45	5,6	94,4	-
1,00×10+1	0,145	7,0	93,0	Sector-Sector
0,85×10+2	0,05	8,0	92,0	-
1,39×10+3	0	8,4	91,6	-
1,07×10+4	0	10,6	89,4	
2,10×10+4	0	16,5	83,5	-

Tabela 6. Stężenie wakancji tlenowych w podsieci tlenowej ZrO_2 tworzywa korundowo-cyrkonowego w funkcji zawartości tlenu w atmosferze spiekania.

Decydującym potwierdzeniem hipotezy o roli wakancji tlenowych i ich stężenia w zachowaniu w stanie metastabilnym odmiany regularnej, czy też tetragonalnej dwutlenku cyrkonu są rezultaty pomiarów grawimetrycznych. Wielkości przyrostu masy próbek spiekanych w atmosferach o zmieniającym się ciśnieniu parcjalnym tlenu, w wyniku wielogodzinnego utleniania, przeliczone na stężenie wakancji tlenowych przedstawiono w Tabeli 6.

Jak widać, odmiana regularna jest jedyną obecną fazą dwutlenku cyrkonu, gdy stężenie wakancji tlenowych mieści się w granicach 14.85-9.13%, co ma miejsce przy ciśnieniu parcjalnym tlenu w zakresie 2.80×10^{-5} - 2.80×10^{-2} Pa. Gdy udział tlenu w atmosferze spiekania wzrasta do poziomu 1.40×10^{-1} Pa, a stężenie wakancji tlenowych obecnych w ziarnach ZrO₂ maleje do wartości 5.25%, odmiana regularna współistnieje z odmianą tetragonalną.

Całkowite przejście do odmiany tetragonalnej ma miejsce przy stężeniu wakancji tlenowych równym 3.12% i wartość ta wydaje się być wartością krytyczną stężenia wakancji dla tej odmiany, bowiem pojawia się już w śladowych ilościach odmiana jednoskośna.

W wyniku dalszego wzrostu udziału tlenu w atmosferze spiekania i spadku stężenia wakancji, ilość tej odmiany wzrasta do wartości 16.5% w przypadku próbek spiekanych w atmosferze powietrza. Udział ten, jak wykazano wcześniej [2], jest wynikiem rozkładu wielkości ziaren dwutlenku cyrkonu w badanym tworzywie korundowo-cyrkonowym i wielkości krytycznej wtrącenia ZrO₂ ocenianej na D_{cr}=1.4µm (patrz Rys.3 [1]).

Uzyskane wyniki są potwierdzeniem hipotezy Kountourosa [3], iż stężenie wakancji tlenowych w ziarnach dwutlenku cyrkonu jest głównie odpowiedzialne za metastabilność faz cyrkonowych i są spójne z diagramem fazowym układu Zr-O opracowanym przez Ruh i Garretta [4], a przedstawionym na Rys.1 [1].

Usunięcie przyczyny obecności odmiany regularnej tj. obniżenie stężenia wakancji tlenowych w wyniku dotlenienia próbek z tą odmianą, prowadzi do zaniku tej fazy i jej przemiany w odmianę tetragonalną i jednoskośną (Rys.5).

Jak to również wykazano wcześniej [2], przemianie odmiany tetragonalnej w jednoskośną towarzyszy pojawianie się mikrospękań, których ilość i długość są zależne od udziału tej fazy, a te z kolei rzutują na własności mechaniczne ceramiki.

Jak widać z Tabeli 7, w przypadku próbek, w których jedynymi fazami dwutlenku cyrkonu pozostają metastabilna odmiana regularna lub tetragonalna, krytyczny współczynnik intensywności naprężeń i wytrzymałość na zginanie pozostają na niezmienionym poziomie.

Z chwilą pojawienia się odmiany jednoskośnej obserwowany jest wyraźny ich spadek.



Rys.5 Zmiana składu fazowego ZrO_2 tworzywa korundowo-cyrkonowego w wyniku dotleniania:

- A. Próbka ceramiki po spiekaniu przy ciśnieniu parcjalnym tlenu równym 2,8×10⁻³Pa.
- B. Ta sama próbka po dodatkowym wygrzewaniu 1000 godzinnym w temperaturze 1273K w atmosferze powietrza.
 Oznaczenia: A(208)-refleks (208)α-tlenku glinowego, C(111) refleks (111) odmiany regularnej ZrO₂, T(101) refleks (101) odmiany tetragonalnej ZrO₂, M(111) i M(111) refleksy (111) i (111) odmiany jednoskośnej ZrO₂.

Wpływ zawartości tlenu ...

Ciśnienie parcjalne tlenu, Pa	Krytyczny wsp. intensywności naprężeń, K _{le} , MPa*m ^{1/2}	Wytrzymałość na zginanie, MPa	Skład fazowy dwutlenku cyrkonu
2.80×10 ⁻⁵	8.00±0.67	397.8±28.5	R
2.80×10 ⁻⁴	7.99±0.43	510.0±51.0	RA
2.80×10-3	8.17±0.30	429.0±30.0	R
2.80×10 ⁻²	7.89±0.10	478.0±56.0	R
1.40×10 ⁻¹	7.86±0.30	478.8±75.0	R+T
1.80×10 ⁻¹	7.80±0.24	454.8±63.0	T T
$1.07 \times 10^{\circ}$	6.80±0.24	382.5±33.0	T+J
1.00×10+1	6.32±0.25	378.0±56.0	T+J O
0.85×10+2	5.90±0.35	344.8±43.0	T+J
1.39×10+3	5.86±0.49	352.5±82.0	T+J
1.07×10+4	5.97±0.69	351.0±86.0	T+J
2.10×10+4	6.60±0.57	324.4±58.1	T+J

Tabela 7.Własności mechaniczne tworzywa korundowo-cyrkonowego w funkcjizawartości tlenu w atmosferze spiekania.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań wykazały, iż zawartość tlenu w atmosferze spiekania wyraźnie wpływa na skład fazowy niestabilizowanych ziaren ZrO₂ zdyspergowanych w korundowej matrycy i własności mechaniczne tworzywa korundowo-cyrkonowego.

W przypadku ceramiki spiekanej w atmosferze o ciśnieniu parcjalnym tlenu pomiędzy 2.80×10⁻⁵Pa a 2.80×10⁻²Pa dwutlenek cyrkonu występuje w metastabilnej odmianie regularnej. Pojawienie się zdolnej do przemiany odmiany regularnej jest wynikiem znacznego stężenia wakancji tlenowych w ziarnach dwutlenku cyrkonu. Stężenie wakancji równe ok.9% wydaje się być minimalnym krytycznym stężeniem dla tej odmiany.

Z chwilą obniżenia się udziału wakancji, w wyniku wzrostu udziału tlenu w atmosferze spiekania,poniżej tej granicy, odmianie regularnej zaczyna towarzyszyć odmiana tetragonalna tego tlenku. Jak wynika z badań, minimalne stężenie wakancji dla odmiany tetragonalnej zdaje się wynosić 3%.

Wzrost zawartości tlenu w atmosferze spiekania do poziomu 1.07×10°Pa i towarzyszący temu spadek stężenia wakancji tlenowych do poziomu ok.0.5% prowadzą do pojawienia się odmiany jednoskośnej, której ilość wzrasta z dalszym przyrostem tlenu w atmosferze spiekania.

Obecność tej fazy i towarzyszących jej mikrospękań, jak wykazano wcześniej [2], jest odpowiedzialna za pogorszenie własności mechanicznych tworzywa korundowo-cyrkonowego.

PODZIĘKOWANIE

Autor pragnie podziękować Komitetowi Badań Naukowych za sfinansowanie badań (grant nr 7.1013 91 01), w wyniku których powstała niniejsza praca.

BIBLIOGRAFIA

- Tomaszewski H. Wpływ zawartości tlenu w atmosferze spiekania na przemianę C-T niestabilizowanych ziaren dwutlenku cyrkonu rozproszonych w korundowej matrycy - część I, Materiały Elektroniczne, 1, 1994
- [2] Tomaszewski H., Toughening effects in Al₂O₃-ZrO₂ system, Ceramics Int., 14, 2, 1988, 117
- [3] Kountouros P., Petzow G., Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals, Proceedings of International Ceramic Conference AUSTCE-RAM92 - ZIRCONIA V,16-21 sierpnia, 1992, Melbourne, Australia, w druku.
- [4] Ruh R., Garrett H.J., Nonstoichiometry of ZrO₂ and its relation to tetragonalcubic inversion in ZrO₂, J.Amer.Ceram.Soc., 50, 1967, 257