

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

ZJAWISKO NADPLASTYCZNOŚCI W WYBRANYCH CERAMIKACH TLENKOWYCH

Marek Boniecki

2008

Zeszyt 58



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

sekretarz naukowy:
tel. (022) 835 44 16
fax: (022) 834 90 03
e-mail: andrzej.jelenski@itme.edu.pl

Ośrodek Informacji Naukowej
i Technicznej (OINTE)
tel.: (4822) 835 30 41-9 w. 129
e-mail: ointe@itme.edu.pl
<http://sp.itme.edu.pl/ds3/>

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych wydaje trzy czasopisma naukowe, których tematyka dotyczy inżynierii materiałowej, elektroniki i fizyki ciała, stałego, a w szczególności technologii otrzymywania nowoczesnych materiałów, ich obróbki, miernictwa oraz wykorzystania dla potrzeb elektroniki i innych dziedzin gospodarki:

- * **Materiały Elektroniczne** – zawierające artykuły problemowe, teksty wystąpień pracowników ITME na konferencjach, Biuletyn PTWK
- * **Prace ITME** – zawierające monografie, rozprawy doktorskie i habilitacyjne pracowników ITME
- * stale aktualizowane **katalogi i karty katalogowe technologii, materiałów, wyrobów i usług** oferowanych przez Instytut i opartych o wyniki prowadzonych prac badawczych.

Informacje można uzyskać:
tel. (4822) 834 97 30;
fax: (4822) 834 90 03,
komertel/fax 39120764,
e-mail: itme@itme.edu.pl

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Marek Boniecki

**ZJAWISKO NADPLASTYCZNOŚCI
W WYBRANYCH CERAMIKACH
TLENKOWYCH**

WARSZAWA 2008

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)
doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)
prof. dr hab. inż. Zdzisław JANKIEWICZ, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK,
doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI,
prof. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK,
prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI
mgr Anna WAGA (sekretarz redakcji)

recenzent: prof. dr hab. Jacek Jagielski

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: ointe@itme.edu.pl
<http://www.itme.edu.pl/external-lib/index.htm>

| | | |
|------|---------------------------------------|-----------------------------|
| tel. | (0 22) 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454 | - redaktor naczelny |
| | (0 22) 835 30 41 w. 138 | - z-ca redaktora naczelnego |
| | (0 22) 835 30 41 w. 129 | - sekretarz redakcji |

PL ISSN 0209 - 0066

Spis treści

| | |
|---|-----|
| 1. WSTĘP | 11 |
| 2. NATURA ZJAWISKA DEFORMACJI NADPLASTYCZNEJ | 12 |
| 3. MECHANIZMY PEŁZANIA | 16 |
| 3.1. Mechanizmy dyfuzyjne kontrolowane przez dyfuzję defektów punktowych pomiędzy źródłami i upływami tych defektów | 16 |
| Mechanizmy dyfuzyjne kontrolowane przez emisję/absorpcję defektów punktowych w źródłach i upływach tych defektów | 18 |
| 3.3. Mechanizmy związane z ruchem dyslokacji wewnątrz ziaren | 19 |
| 4. TECHNIKI POMIAROWE STOSOWANE DO WYZNACZANIA PARAMETRÓW PŁYNIĘCIA NADPLASTYCZNEGO | 19 |
| 5. PRZEGLĄD WYNIKÓW POMIARÓW PŁYNIĘCIA NADPLASTYCZNEGO DLA WYBRANYCH MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH | 25 |
| 5.1. Ceramika cyrkonowa ZrO_2 | 25 |
| 5.2. Wpływ niektórych tlenków na własności nadplastyczne ceramiki cyrkonowej..... | 41 |
| 5.3. Ceramika korundowa Al_2O_3 | 48 |
| 5.4. Wpływ niektórych tlenków na własności nadplastyczne ceramiki korundowej | 55 |
| 5.5. Spinel $MgAl_2O_4$ | 67 |
| 5.6. Kompozyty z udziałem ZrO_2 , Al_2O_3 i $MgAl_2O_4$ | 69 |
| 6. ZASTOSOWANIE METOD DEFORMACJI NADPLASTYCZNEJ | 85 |
| 6.1. Formowanie złożonych kształtów..... | 86 |
| 6.2. Eliminowanie wad materiałowych powstałych w procesie technologicznym otrzymywania tworzywa ceramicznego..... | 88 |
| 6.3. Łączenie ze sobą kształtek ceramicznych..... | 90 |
| 7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE | 103 |

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania p. doc.dr. Zdzisławowi Librantowi za wsparcie oraz cenne uwagi, wskazówki i konsultacje na wszystkich etapach wykonywania pracy habilitacyjnej. Dziękuję również tym wszystkim koleżankom i kolegom z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych, których pomoc umożliwiła mi przygotowanie próbek, przeprowadzenie pomiarów i badań oraz redagowanie pracy.

Marek Boniecki

Lista oznaczeń – alfabet łaciński

| | |
|--------------|--|
| A | stała zależna od gęstości i ruchliwości dyslokacji lub stężenia domieszek |
| A_0 | bezwymiarowa stała dla płynięcia nadplastycznego |
| A_1 | stała płynięcia nadplastycznego składnika 1 kompozytu |
| A_2 | stała płynięcia nadplastycznego składnika 2 kompozytu |
| b | wektor Burgersa |
| B | szerokość belki na zginanie |
| b_{gd} | wektor Burgersa na granicy ziarna |
| BOP | wielkość, która charakteryzuje siłę wiązania kowalencyjnego |
| c | długość pęknięcia w materiale naprężonym |
| c_0 | długość pęknięcia w materiale nie naprężonym |
| C_1 | stała zależna od wykładnika naprężeniowego n dla próbki na zginanie czteropunktowe |
| C_2 | stała od wysokości próbki W, odstępów podpór L1 i L2 i n dla zginania czteropunktowego |
| d | wielkość ziarna |
| d_0 | początkowa wielkość ziaren |
| D | współczynnik dyfuzji |
| D_a | współczynnik dyfuzji dla anionów |
| D_c | współczynnik dyfuzji dla kationów |
| D_{gb} | współczynnik dyfuzji po granicach ziaren |
| D_1 | współczynnik dyfuzji objętościowej |
| $D_{Al(gb)}$ | współczynnik dyfuzji po granicach ziaren dla Al^{3+} |
| $D_{Zr(gb)}$ | współczynnik dyfuzji po granicach ziaren dla Zr^{4+} |
| D_0 | stała dyfuzji |
| E | moduł Younga |
| f | Φ/d^3 |
| G | moduł ścinania |
| h | wysokość próbki na ściskanie lub rozciąganie |
| h_0 | początkowa wysokość próbki na ściskanie lub rozciąganie |
| HV | twardość Vickersa |
| k | stała Boltzmanna |
| K | współczynnik umocnienia |
| K_{1c} | odporność na kruche pękanie |

| | |
|-------------------|--|
| L | długość próbki przeznaczonej do testu na zginanie czteropunktowe |
| L ₁ | odstęp podpór górnych w teście zginania czteropunktowego |
| L ₂ | odstęp podpór dolnych w teście zginania czteropunktowego |
| L _f | wielkość ziaren ceramiki po teście odkształcania nadplastycznego |
| m | wskazniki czułości na szybkość odkształcania |
| M | gęstość aktywnych źródeł dyslokacji |
| n | wykładnik naprężeniowy |
| n ₁ | wykładnik naprężeniowy dla składnika 1 kompozytu |
| n ₂ | wykładnik naprężeniowy dla składnika 2 kompozytu |
| n _u | wykładnik umocnienia |
| N | liczba dyslokacji na granicy ziarna |
| NC | efektywny ładunek jonów, który charakteryzuje siłę wiązania jonowego między anionem i kationem |
| p, p _u | wykładnik potęgowy przy wielkości ziarna |
| P | obciążenie |
| Q | energia aktywacji procesu dyfuzji |
| R | stała gazowa |
| R _{ef} | efektywny promień jonowy kationu |
| R _{Zr} | promień jonowy Zr ⁴⁺ |
| R _M | promień jonowy domieszki (obcego kationu) |
| S ₀ | przekrój początkowy próbki |
| t | czas |
| T | temperatura |
| V | zawartość obj. ZrO ₂ |
| V ₁ | zawartość objętościowa składnika 1 (Al ₂ O ₃) w kompozycie Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ |
| V ₂ | zawartość objętościowa składnika 2 (ZrO ₂) w kompozycie |
| W | wysokość belki na zginanie |
| z | zawartość molowa domieszki (obcego tlenu) |

Lista oznaczeń – alfabet grecki

| | |
|----------------|---------------------------------------|
| α | wartościowość anionów |
| α _r | współczynnik rozszerzalności cieplnej |
| β | wartościowość kationów |
| δ | grubość granicy ziarna |

- δ_a grubość granicy ziarna dla anionów
- δ_{Al} grubość granicy ziarna dla Al^{3+}
- δ_c grubość granicy ziarna dla kationów
- δ_u ugięcie próbki w teście zginania czteropunktowego
- δ_{Zr} grubość granicy ziarna dla Zr^{4+}
- ε odkształcenie
- ρ gęstość
- ρ_d gęstość dyslokacji na granicy ziarna
- σ naprężenie
- σ_y wytrzymałość materiału
- σ_u naprężenie w teście zginania czteropunktowego
- σ_w naprężenie własne w materiale
- Φ współczynnik zależny od liczby dyslokacji na granicy ziarna
- ψ współczynnik geometryczny zależny od kształtu pęknięcia i sposobu obciążenia próbki

ZJAWISKO NADPLASTYCZNOŚCI W WYBRANYCH CERAMIKACH TLENKOWYCH

Marek Boniecki

W rozprawie omówiono zjawisko odkształcania nadplastycznego materiałów ceramicznych na przykładzie ceramiki cyrkonowej ZrO_2 stabilizowanej Y_2O_3 , korundowej Al_2O_3 , spinelowej $MgAl_2O_4$, kompozytów z udziałem wymienionych składników oraz ceramik cyrkonowej i korundowej domieszkowanych różnymi tlenkami o zawartości nie przekraczającej 2% mol. Udowodniono, że dyfuzja kationów matrycy po granicach ziaren jest podstawowym mechanizmem towarzyszącym poślizgowi po granicach ziaren odpowiedzialnemu za odkształcanie nadplastyczne badanych ceramik (dla naprężeń mniejszych od granicznych, przy których istotny staje się ruch dyslokacji wewnątrz ziaren). Szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki została opisana za pomocą równania Coble'a w funkcji przyłożonego naprężenia, temperatury i wielkości ziaren uzupełnionego o czynnik modyfikujący wyprowadzony przy założeniu, że granice ziaren są dyskretnym źródłem i wpływem luk. Stwierdzono, że odkształcanie nadplastyczne kompozytów ceramicznych nie podlega regule mieszanin gdyż nieznaczne nawet ilości domieszek kationów obcych faz w ceramice korundowej i cyrkonowej wpływają istotnie na szybkość dyfuzji kationów matrycy po granicach ziaren. Przedstawiono też możliwości praktycznych zastosowań zjawiska odkształcania nadplastycznego tworzyw ceramicznych, a w szczególności do łączenia elementów wykonanych z ceramiki konstrukcyjnej nienadplastycznej za pomocą cienkich nadplastycznych przekładek.

1. WSTĘP

Zjawisko nadplastyczności znane od dawna w materiałach metalicznych [1-2] zostało odkryte w ceramice w połowie lat osiemdziesiątych [3-4]. Odkrycie to otworzyło nowe możliwości w zakresie obróbki mechanicznej ceramiki, która jak powszechnie wiadomo jest w temperaturze pokojowej materiałem bardzo twardym i kruchym. Otrzymanie docelowego pod względem kształtu i wymiaru elementu ceramicznego wymaga w związku z tym znacznego nakładu pracy i kosztów związanych z dużym zużyciem obrabianego materiału i zastosowanych narzędzi.

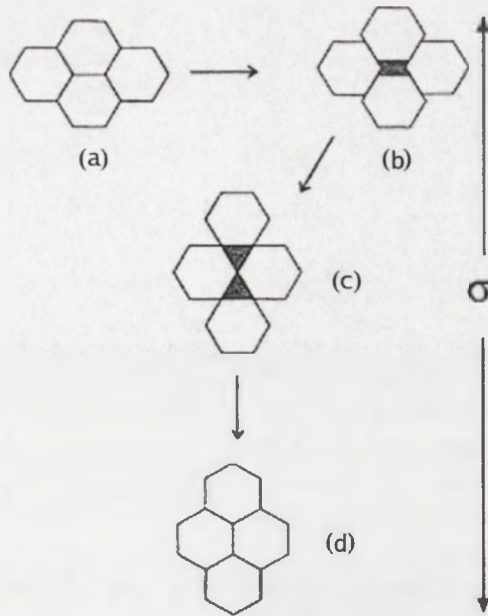
¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: Marek.Boniecki@itme.edu.pl

Wyjściem z sytuacji mogłoby być wykorzystanie zjawiska nadplastyczności do formowania skomplikowanych kształtów wyrobów. Metoda ta nie znalazła dotychczas zastosowania w skali przemysłowej z powodu m.in. wad (porów) pojawiających się w trakcie nadplastycznego formowania, które pogarszają właściwości mechaniczne formowanego detalu. Materiały ceramiczne, w których zjawisko nadplastyczności jest najczęściej obserwowane to: tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru, tlenek glinu, spinel $MgAl_2O_4$ oraz kompozycje na bazie wcześniej wymienionych składników. Podstawowym warunkiem zaistnienia omawianego zjawiska w ceramice jest to, aby ziarna były małe; najlepiej jeśli ich rozmiary nie przekraczają $1\ \mu m$. Wymienione materiały są też najbardziej popularnymi materiałami konstrukcyjnymi, a także funkcjonalnymi i dlatego wybrano je jako przedmiot badań w niniejszej pracy. Przedstawiono też kilka teorii na temat mechanizmów nadplastyczności. Następnie, na podstawie wyników badań własnych oraz zaczerpniętych z literatury potwierdzono tezę, że głównym mechanizmem odpowiedzialnym za nadplastyczne zachowanie się omawianych tworzyw ceramicznych jest poślizg po granicach ziaren wspomagany dyfuzją (głównie po granicach ziaren). Przedstawiono również obszary możliwych zastosowań zjawiska nadplastyczności, tj. wymienione powyżej formowanie skomplikowanych kształtów, a także łączenie ze sobą kształtek ceramicznych oraz polepszanie własności mechanicznych tworzyw przez usuwanie wad materiałowych pod wpływem naprężenia ściskającego.

2. NATURA ZJAWISKA DEFORMACJI NADPLASTYCZNEJ

Zjawisko nadplastyczności można zdefiniować jako zdolność materiału polikrystalicznego do bardzo znacznego wydłużenia się w sposób izotropowy przed ostatecznym zniszczeniem [1-2] z szybkością odkształcania większą niż $10^{-5}\ s^{-1}$. Zjawisko to zachodzi w temperaturach $T > 0.5T_m$ (gdzie T_m - temperatura topnienia w K) dla wielkości ziaren $d < 10\ \mu m$ dla metali i $d < 1\ \mu m$ dla ceramik. Za główny mechanizm odpowiedzialny za odkształcanie nadplastyczne w materiałach ceramicznych uważa się aktualnie poślizg po granicach ziaren oznaczany jako GBS (*grain boundary sliding*) [1-2, 5]. Ilustrację GBS przedstawiono modelowo na Rys.1 [5].

Zgodnie z tym modelem grupa czterech heksagonalnych ziaren poddana działaniu naprężenia rozciągającego σ ulega takiemu przemieszczeniu, że w stanie końcowym (d) para ziaren stykających się ze sobą w stanie początkowym (a) zostaje rozdzielona, a para ziaren rozdzielonych zostaje połączona. Cała struktura wydłuża się w kierunku działania naprężenia bez zmiany kształtu i wielkości ziaren. W stanach pośrednich (b) i (c) pomiędzy ziarnami powstają pustki. Wskutek przemieszczania się materii wewnątrz ziaren, ziarna obracają się i dopasowują do siebie tak, że osiągnany jest stan końcowy (d).

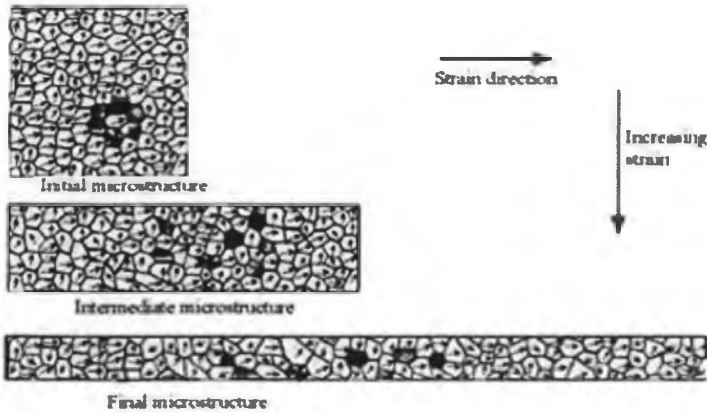


Rys. 1. Modelowa prezentacja mechanizmu GBS: (a) stan początkowy, (b) i (c) stany pośrednie, (d) stan końcowy [5].

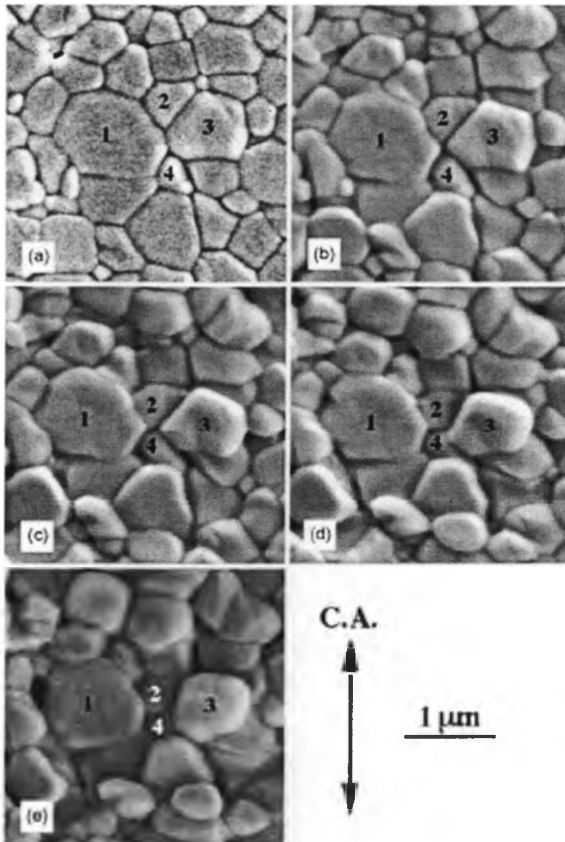
Fig. 1. Model of the GBS mechanism: (a) initial state, (b) and (c) intermediate state, (d) final state [5].

W wyniku procesu odkształcania nadplastycznego kształt i wielkość ziaren nie zmienia się zasadniczo (Rys. 2) [1]. Zmieniają się za to sąsiedzi poszczególnych ziaren. Ten charakter odkształcania nadplastycznego potwierdzają badania wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego na próbkach z ceramiki cyrkonowej stabilizowanej 2 % mol Y_2O_3 [6]. Na Rys. 3 [6] pokazano kolejne etapy odkształcania nadplastycznego próbki i towarzyszące im zmiany położenia względem siebie wybranych ziaren.

Na Rys. 4 pokazano z kolei zmianę mikrostruktury materiału w czasie odkształcania plastycznego [1]. Ziarna wydłużają się w kierunku odkształcania, co powoduje, że materiał staje się anizotropowy. Położenia ziaren względem siebie nie zmieniają się. Odkształcaniu plastycznemu towarzyszy proces umocnienia się materiału, czyli wzrost naprężenia płynięcia w miarę zwiększania odkształcania oraz powstawanie tzw. szyjki (to ostatnie prowadzi do zniszczenia materiału) czego nie obserwuje się przy odkształcaniu nadplastycznym.

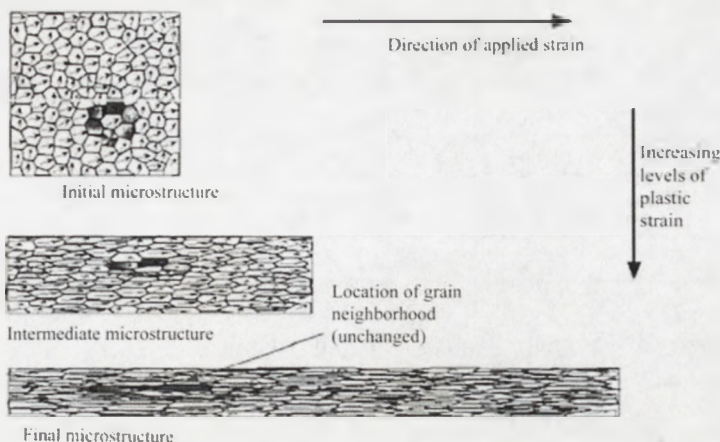


Rys. 2. Zmiana mikrostruktury materiału w czasie odkształcenia nadplastycznego [1].
 Fig. 2. Changes in material microstructures during superplastic deformation [1].



Rys. 3. Zmiana położenia sąsiadujących ze sobą ziaren 1 - 4 w kolejnych etapach odkształcenia nadplastycznego próbki z ceramiki cyrkonowej w temperaturze 1573 K pod wpływem stałego naprężenia ściskającego 100 MPa [6]. Kolejne zdjęcia odpowiadają odpowiednio następującym odkształceniom: (a) 0%, (b) 14%, (c) 28%, (d) 42%, (e) 56%. Strzałka oznaczona literami C.A. (*Compression Axis*) wskazuje kierunek ściskania.

Fig.3. Neighbour switching event in grain group 1 - 4 during compression test of tetragonal zirconia polycrystals at 1573 K under the stress 100MPa [6]. The micrographs show the successive steps of the process at following strains: (a) 0%, (b) 14%, (c) 28%, (d) 42%, (e) 56%. The arrow points out the compression axis.



Rys. 4. Zmiana mikrostruktury materiału w czasie odkształcania plastycznego [1].

Fig. 4. Changes in material microstructures during plastic deformation [1].

Naprężenie towarzyszące procesom płynięcia plastycznego i nadplastycznego materiału można opisać następującym równaniem [1]:

$$\sigma = K \varepsilon^{n_u} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^m d^{p_u} \quad (1)$$

gdzie: σ oznacza - naprężenie, K - współczynnik umocnienia, ε - odkształcenie materiału, $d\varepsilon/dt$ - szybkość odkształcania, n_u - wykładnik umocnienia, m - wskaźnik czułości na szybkość odkształcania, d - wielkość ziarna, p_u - wykładnik potęgowy przy wielkości ziarna.

Dla materiałów plastycznych np. niektórych metali i stopów, n_u przybiera wartości 0.14 - 0.54 a $m \leq 0.2$ [7] (na temat p_u nie znaleziono danych). Z kolei dla materiałów nadplastycznych $n_u \approx 0$, $m > 0.3$ [7], Równanie (1) (w uproszczonej postaci: $\sigma = B(d\varepsilon/dt)^m$) stosowane jest głównie do przedstawiania nadplastycznego płynięcia w metalach i stopach [1-2]. Dla opisu tego zjawiska w ceramikach nadplastycznych przyjęło się używać równanie (2) (stosowane przy analizie pełzania [8-9]):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{A_0 D G b}{k T} \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (2)$$

gdzie: A_0 jest bezwymiarową stałą, $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ - współczynnikiem dyfuzji (D_0 - stałą dyfuzji, Q - energią aktywacji, R - stałą gazową, T - temperaturą bezwzględną), G - modułem ścinania, b - wektorem Burgersa, k - stałą Boltzmanna, $n = m^{-1}$ nazywany jest wykładnikiem naprężeniowym, a $p = p_u/m$ - wykładnik potęgowy przy wielkości ziarna.

Równanie (2) uwzględnia istotną rolę procesów dyfuzyjnych w czasie odkształcania materiałów ceramicznych w podwyższonych temperaturach.

Wartości współczynników p i n dla różnych mechanizmów pełzania w materiałach polikrystalicznych podaje Tab. 1.

Tabela 1. Wartości współczynników p i n dla różnych mechanizmów pełzania [8-12].

Table 1. Values of parameters p and n for various creep mechanisms [8-12].

| Lp. | Mechanizm | p | n |
|-----|--|--------|----------|
| I | Mechanizmy dyfuzyjne kontrolowane przez dyfuzję defektów punktowych pomiędzy źródłami i upływami tych defektów: | | |
| | 1. pełzanie Nabarro-Herringa (dyfuzja przez objętość ziaren) 2. pełzanie Coble'a (dyfuzja wzdłuż granic ziaren) | 2 3 | 1 1 |
| II | Mechanizmy dyfuzyjne kontrolowane przez emisję/absorpcję defektów punktowych w źródłach i upływach tych defektów | 1 | 2 |
| III | Mechanizmy płynięcia w obecności fazy szklistej otaczającej ziarna | 1 | 1 |
| IV | Mechanizmy wspinania się i poślizgu dyslokacji w objętości ziaren | 0 | ≥ 3 |

Mechanizmy wymienione w Tab. 1 towarzyszą poślizgowi po granicach ziaren (GBS) i odpowiadają za tzw. akomodację procesu GBS (*accommodation*) tzn. powodują, że materiał zachowuje ciągłość w trakcie odkształcania. Dzieje się to poprzez przemieszczanie się materii wewnątrz ziaren (Rys. 1) w wyniku czego dopasowują się one do siebie (Rys. 3). Jeżeli procesy akomodacji są niewystarczające to wówczas w materiale tworzą się wady jak np. pory, szczeliny (głównie w tzw. punktach potrójnych, czy też na granicach międzyziarnowych) co prowadzi w efekcie do jego zniszczenia [1]. Wśród badaczy zajmujących się zjawiskiem nadplastyczności panuje na ogół zgodność co do mechanizmu GBS, natomiast występują spory dotyczące roli wymienionych w Tab.1 mechanizmów akomodacji [13-14]. Bardziej szczegółowe omówienie wymienionych w Tab. 1 mechanizmów pełzania w materiałach ceramicznych i wynikające stąd wartości stałej A_0 oraz współczynników n i p równania (2) przedstawiono w Rozdz. 3.

3. MECHANIZMY PEŁZANIA

3.1 Mechanizmy dyfuzyjne kontrolowane przez dyfuzję defektów punktowych pomiędzy źródłami i upływami tych defektów

Dyfuzja występująca w materiałach poddanych jednocześnie działaniu wysokiej temperatury i obciążeniom mechanicznym wywołuje wspomniane wyżej zjawisko

pełzania (tzn. zjawisko powolnego, trwałego odkształcenia się materiału przy obciążeniach znacznie niższych od granicy plastyczności oznaczonej w temperaturze pokojowej [12]). Najprostszym i zarazem najczęściej spotykanym w praktyce mechanizmem dyfuzji jest mechanizm lukowy [12, 15]. Źródłami i upływami luk są dyslokacje występujące na granicy ziaren [12, 16]. Jeśli luki przemieszczają się wewnątrz ziaren to odkształcanie to nosi nazwę pełzania Nabarro-Herringa i opisane jest wyrażeniem [10-12]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 9.3 \frac{D_l G b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{G}\right), \quad (3)$$

w którym D_l oznacza współczynnik dyfuzji objętościowej, zaś pozostałe oznaczenia zdefiniowano uprzednio ($A_0 = 9.3$, $p = 2$, a $n = 1$).

Jeśli luki przemieszczają się po granicach ziaren to odkształcanie nosi nazwę pełzania Coble'a i opisywane jest przez wyrażeniem [10-12]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 33.4 \frac{D_{gb} G b}{kT} \left(\frac{\delta}{b}\right) \left(\frac{b}{d}\right)^3 \left(\frac{\sigma}{G}\right), \quad (4)$$

gdzie: D_{gb} oznacza współczynnik dyfuzji po granicach ziaren, δ - grubość granicy ziarna, $A_0 = 33.4$, $p = 3$, a $n = 1$.

W praktyce pełzanie Nabarro-Herringa i Coble'a występują równolegle i niezależnie. Dlatego szybkość odkształcania jest sumą wyrażen (3) i (4):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 9.3 \frac{D_l G b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{G}\right) \left[1 + 3.6 \frac{D_{gb}}{D_l} \left(\frac{\delta}{d}\right) \right]. \quad (5)$$

Sytuacja jest bardziej złożona w kryształach jonowych, a więc i w ceramice gdzie w procesie dyfuzji biorą udział dwie grupy jonów: kationy (np. jony metali) i aniony (np. tlen). Uwzględniając udział obu typów jonów w dyfuzji objętościowej i po granicach ziaren otrzymuje się zależność [10-11]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 9.3 \left(\frac{G b}{kT}\right) \left(\frac{b}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{G}\right) \left[\frac{\frac{1}{\alpha} (D_{c(l)} + 3.6 D_{c(gb)} \delta_c / d)}{1 + \frac{\beta (D_{c(l)} + 3.6 D_{c(gb)} \delta_c / d)}{\alpha (D_{a(l)} + 3.6 D_{a(gb)} \delta_a / d)}} \right], \quad (6)$$

gdzie: D_c i D_a oznaczają odpowiednio współczynniki dyfuzji kationów i anionów, δ_c i δ_a - odpowiednio grubości granic ziaren dla kationów i anionów, β i α odpowiednio wartościowości kationów i anionów.

W praktyce równanie (6) upraszcza się ze względu na duże różnice w wartościach poszczególnych współczynników dyfuzji [11-12]. Dla przypadku polikrystalicznych tlenków metali szybkość pełzania dyfuzyjnego kontrolowana jest przez jon o najniższym w danym zakresie temperatur współczynniku dyfuzji, dyfundujący po najszybszej drodze dyfuzji. W miarę wzrostu temperatury szybkość pełzania jest kontrolowana kolejno przez: $D_{c(gb)} \rightarrow D_{c(l)} \rightarrow D_{a(gb)} \rightarrow D_{a(l)}$ [12]. Taka sama sytuacja występuje przy wzroście wielkości ziaren.

Równania (3-4) są słuszne przy założeniu, że granice ziaren są ciągłym i idealnym źródłem i upływem luk. Okazuje się jednak, że dyslokacje granic ziarnowych są tzw. dyskretnym (nieciągłym) źródłem i upływem luk [16]. W tej sytuacji jak wykazano w pracy [16] wyrażenie na pełzanie Coble'a (4) powinno być mnożone przez czynnik Φ :

$$\Phi = \frac{N^2}{N^2 + 0.5} \quad , \quad (7)$$

gdzie: N jest liczbą dyslokacji na granicy pojedynczego ziarna określoną wzorem [16]:

$$N = \rho_d d = \frac{\sigma d}{2Gb_{gd}} \quad , \quad (8)$$

w którym ρ_d oznacza gęstość dyslokacji na granicy ziarna, b_{gb} - wektor Burgersa na granicy ziarna.

Dla pełzania Nabarro-Herringa autorzy pracy [16] udowodnili, że granica ziarna jest ciągłym źródłem i upływem luk dyfundujących przez objętość ziaren niezależnie od wartości liczby N i w związku z tym czynnik korygujący równanie (3) jest bliski 1.

3.2. Mechanizmy dyfuzyjne kontrolowane przez emisję/absorpcję defektów punktowych w źródłach i upływach tych defektów

Zstępowanie i wspinanie się dyslokacji na granicach ziaren powoduje odpowiednio generację i anihilację luk [12]. W związku z tym ruchliwość tych dyslokacji, a co za tym idzie szybkość ich zstępowania lub wspinania się wpływa na szybkość emisji i absorpcji luk. W konsekwencji jeśli szybkość emisji/absorpcji luk jest znacznie mniejsza od szybkości dyfuzji między źródłami i upływami, to ta pierwsza kontroluje szybkość pełzania. W pracach [12, 16] wykazano, że zależność określającą szybkość odkształcania można przedstawić w postaci:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{AD\sigma^2}{kTdG}, \quad (9)$$

gdzie: A jest stałą zależną od gęstości i ruchliwości dyslokacji czy stężenia domieszek ($p = 1$, a $n = 2$).

Sytuacja opisana zależnością (9) występuje gdy struktura ziaren jest doskonała, a granice ziarnowe odznaczają się małą gęstością dyslokacji, lub gdy atomy (jony) domieszek gromadzące się na granicach ziarnowych utrudniają ruch dyslokacji.

3.3. Mechanizmy związane z ruchem dyslokacji wewnątrz ziaren

W literaturze wyróżniono przykładowo następujące zależności na szybkość pełzania kontrolowaną przez wspinięcie się dyslokacji wewnątrz ziaren [10-11]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{0.14}{b^{1.5} M^{0.5}} \frac{D_l G b}{kT} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{4.5}, \quad (10)$$

gdzie: M oznacza gęstość aktywnych źródeł dyslokacji, a D_l - współczynnik dyfuzji objętościowej dla wolniejszego jonu oraz:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0.22 \frac{D_l G b}{kT} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^3, \quad (11)$$

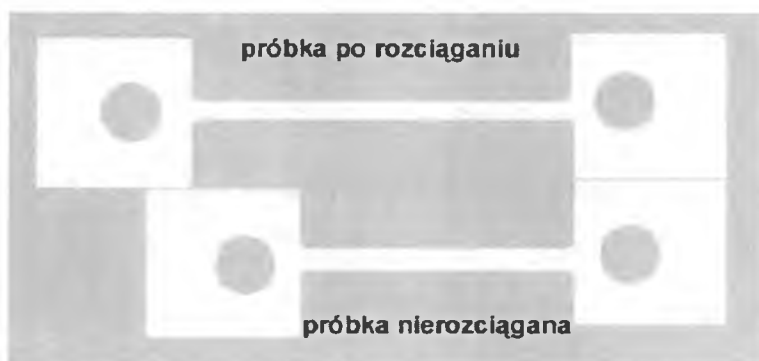
W tym przypadku $p = 0$, zaś n przyjmuje wartości od 3 do 4.5. Ogólnie można stwierdzić, że mechanizm wspinięcia się, a także poślizgu dyslokacji wewnątrz ziaren staje się istotny w materiałach ceramicznych w wysokich temperaturach przy dużych naprężeniach i dużych ziarnach ($d > 10 \mu\text{m}$).

4. TECHNIKI POMIAROWE STOSOWANE DO WYZNACZANIA PARAMETRÓW PŁYNIĘCIA NADPLASTYCZNEGO

Stosowane są trzy metody pomiaru płynięcia nadplastycznego. Polegają one na przeprowadzeniu następujących testów:

- a) na rozciąganie [17],
- b) na zginanie [18,19],
- c) na ściskanie [20].

Kształty i wymiary próbek stosowanych przez autora w badaniach nadplastyczności przedstawiono na Rys.5-6.



Rys. 5. Fotografie próbek na rozciąganie. Środkowa część podlegająca rozciąganiu miała długość początkową 20 mm i przekrój $1 \times 2 \text{ mm}^2$. Części w kształcie kwadratu o wymiarach $12 \times 12 \text{ mm}^2$, w których mocowano przetyczki z SiC, miały grubość 3 mm. Średnica otworów wynosiła $\sim 3.5 \text{ mm}$.

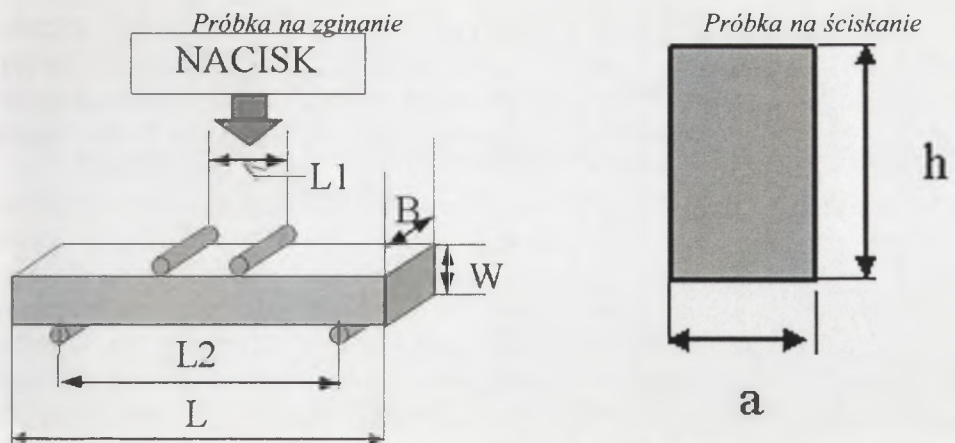
Fig. 5. Photos of samples for tensile test. The middle part of the samples was initially 20 mm length and cross section of $1 \times 2 \text{ mm}^2$. Square parts are of $12 \times 12 \text{ mm}^2$ and 3 mm thick with holes of 3.5 mm diameters for mounting SiC pins.

Zalety i wady stosowania poszczególnych testów przedstawiono w Tab. 2-4.

Tabela 2. Zalety i wady testu na rozciąganie.

Table 2. Advantages and disadvantages of tensile tests.

| | |
|--------|---|
| zalety | <ul style="list-style-type: none"> • możliwość osiągnięcia wydłużeń osiągających w przypadku stopów metalicznych 8000% [1], a w przypadku ceramiki 1050% [21] • po przeprowadzeniu testu fragmenty takiej próbki można analizować za pomocą mikroskopów elektronowych w celu ustalenia mechanizmów odkształcania nadplastycznego |
| wady | <ul style="list-style-type: none"> • skomplikowany kształt utrudniający wykonanie, szczególnie w przypadku kruchej ceramiki • stosunkowo duże wymiary próbek (co powoduje znaczne zużycie materiału przy ich wykonaniu) • konieczność precyzyjnego mocowania próbek co może prowadzić do ich zniszczenia przed właściwym testem, a jednocześnie jest kłopotliwe ze względu na konieczność zakładania pieca na układ pomiarowy • zmniejszanie się przekroju próbki w trakcie testu |



$L = 30 \text{ mm}$, $L1 = 10 \text{ mm}$, $L2 = 20 \text{ mm}$,
 $B = 4 \text{ mm}$, $W = 1 \text{ mm}$

$a = 2.5 \text{ mm}$, $h = 5 \text{ mm}$

Rys. 6. Wymiary próbek stosowanych w testach na zginanie i ściskanie.

Fig. 6. Dimensions of samples for bending and compression tests used by author.

Tabela 3. Zalety i wady testu na zginanie.

Table 3. Advantages and disadvantages of bendig tests.

| | |
|--------|---|
| zalety | <ul style="list-style-type: none"> • prosty kształt próbek • łatwy montaż do testu • stosowanie niewielkich obciążeń w teście |
| wady | <ul style="list-style-type: none"> • niewielkie odkształcenia nie przekraczające 2% • brak możliwości przeprowadzenia badań mikrostrukturalnych na próbkach po teście |

Tabela 4. Zalety i wady testu na ściskanie.

Table 4. Advantages and disadvantages of compression tests.

| | |
|--------|--|
| zalety | <ul style="list-style-type: none"> • prosty kształt i niewielkie rozmiary próbek • łatwy montaż do testu • możliwość stosowania dużych naprężeń, • możliwość przeprowadzenia badań mikrostrukturalnych na próbkach po teście |
| wady | <ul style="list-style-type: none"> • ograniczenie odkształcenia do ~50% • zwiększanie się przekroju próbki w trakcie testu |

W literaturze światowej najwięcej danych opublikowano dla testu na ściskanie, nieco mniej dla rozciągania i zdecydowanie mniej dla zginania. W niniejszej pracy te proporcje dla danych autora są inne: przeważają wyniki dla zginania, w następnej kolejności są wyniki otrzymane dla ściskania oraz jest też niewielka liczba danych dla rozciągania.

Po osiągnięciu założonej temperatury pomiar odkształcania nadplastycznego realizuje się przy stałym, zadanym obciążeniu rejestrując zmianę odkształcania w czasie lub przy stałej szybkości odkształcania rejestrując zmianę obciążenia. Istotne dla tego ostatniego sposobu jest osiągnięcie stanu, w którym następuje płynięcie materiału próbki z zadaną szybkością odkształcania przy stałym poziomie obciążenia. W praktyce częściej stosuje się pierwszą metodę czyli stałe obciążenie. Funkcję tę realizuje obecnie większość współczesnych uniwersalnych maszyn wytrzymałościowych.

W przypadku ściskania i rozciągania odkształcania są na tyle duże, że zmienia się przekrój badanej próbki zwiększa się dla ściskania i zmniejsza dla rozciągania. Ponieważ test przeprowadza się pod stałym obciążeniem to w funkcji czasu naprężenie maleje dla ściskania, a rośnie dla rozciągania. W związku z tym odpowiednio maleje lub rośnie szybkość odkształcania w funkcji czasu i wielkości odkształcania. Dla poprawnego wyznaczenia zależności $de/dt = f(\sigma)$ zastosowano procedurę zaproponowaną w pracy [20]. Odkształcenie ε definiuje się jako funkcję logarymiczną:

$$\varepsilon(t) = \ln \frac{h(t)}{h_0} , \quad (12)$$

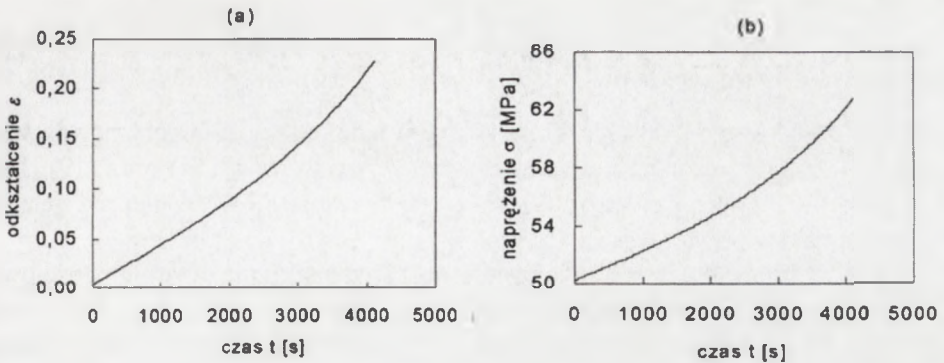
gdzie: $h(t)$ oznacza zmieniającą się w trakcie odkształcania wysokość próbki, h_0 - wysokość początkową próbki.

Naprężenie z kolei definiuje się jako funkcję wykładniczą:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{\varepsilon(t)} , \quad (13)$$

gdzie: $\sigma_0 = P/S_0$ (P - obciążenie, S_0 - przekrój początkowy próbki).

Na podstawie zarejestrowanych danych doświadczalnych funkcję $\varepsilon = f(t)$ wyznaczano ze wzoru (12), a następnie obliczano jej pochodne po czasie dla wybranych wielkości odkształceń. Następnie ze wzoru (13) wyznaczano odpowiadające im wielkości σ . Na Rys. 7 pokazano jako przykład obliczone na podstawie opisanego powyżej algorytmu zależności odkształcania i naprężenia od czasu dla badanej przez autora ceramiki cyrkonowej typu 3Y-TZP. W końcowym etapie otrzymywano poszukiwaną zależność $de/dt = f(\sigma)$.



Rys. 7. Odształcenie ε (a) i napężenie σ (b) w funkcji czasu na przykładzie próbki rozciąganej w temperaturze 1553 K dla ceramiki cyrkonowej typu 3Y-TZP (wyniki własne [22]).

Fig. 7. Deformation ε (a) and stress σ (b) in function of time for 3Y-TZP sample in tension test at 1553 K (author's results [22]).

Z kolei dla próbek badanych na zginanie zastosowano procedurę zaproponowaną w [23]. Według [23] napężenie σ na rozciąganej powierzchni próbki (w strzałce ugięcia) wynosi:

$$\sigma = C_1 \sigma_0, \quad (14)$$

gdzie:

$$C_1 = \frac{2n+1}{3n}, \quad (15)$$

n jest wykładnikiem naprężeniowym w równaniu (2), zaś σ_0 można przedstawić w postaci zależności od wymiarów próbek i obciążenia P (Rys. 6):

$$\sigma_0 = \frac{3(L2-L1)P}{2BW^2}. \quad (16)$$

Z kolei odkształcenie ε na rozciąganej powierzchni wynosi :

$$\varepsilon = C_2 \delta_u, \quad (17)$$

gdzie: δ_u oznacza ugięcie próbki (w strzałce ugięcia), zaś C_2 można opisać równaniem:

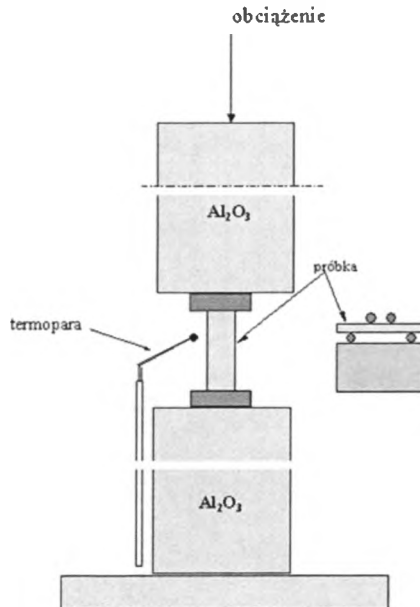
$$C_2 = \frac{2W(n+2)}{(L2-L1)[L2+L1(n+1)]}. \quad (18)$$

Tak więc szybkość odkształcania można przedstawić jako:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = C_2 \frac{d\delta_u}{dt} \quad (19)$$

W celu wykreślenia zależności $d\varepsilon/dt = f(\sigma)$ należy przyjąć z góry pewną wartość n , aby policzyć konkretne wartości σ i $d\varepsilon/dt$ ze wzorów (14) oraz (19). Jeśli otrzymana z tej zależności wartość n różni się znacznie od wcześniej przyjętej to obliczenia należy powtórzyć.

Autor realizował pomiary nadplastyczności na maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1446 (znajdującej się z Zakładzie Ceramiki i Złączy ITME w Warszawie) z zamontowanym piecem ze sterowaniem umożliwiającym utrzymanie żądanej temperatury w zakresie ± 1 K. Obciążenie do próbek przykładano za pomocą popychaczy (zginanie i ściskanie) oraz ciągaideł (rozciąganie) wykonanych z technicznej ceramiki korundowej. Elementy uchwytów bezpośrednio stykające się z próbkami (podpory dolne i górne przy zginaniu, przekładki przy ścisnaniu oraz przetyczki przy rozciąganiu) zostały wykonane z SiC. Pomiary wykonywano przy stałym, zadanym obciążeniu rejestrując zmianę odkształcenia w czasie na podstawie przesuwu głowicy maszyny. Następnie na podstawie pomiarów długości próbek przed i po teście na ściskanie czy rozciąganie obliczano poprawkę na odkształcenie.



Rys. 8. Schemat układu do badania zjawiska płynięcia nadplastycznego materiałów ceramicznych zamontowanego na maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1446. Na próbkę nasuwany jest piec umożliwiający pomiar odkształcenia w podwyższonej temperaturze.

Fig. 8. Scheme of the equipment for superplasticity measurements of ceramic samples mounted on universal testing machine ZWICK 1446. The furnace is put on it.

W przypadku zginania popełniany był niewielki błąd (na poziomie 1%) gdyż odkształcenie całego układu do przykładania obciążenia było ok. 100 razy mniejsze niż ugięcie próbki. Schemat układu pomiarowego dla próbek odkształcanych w układzie ściskania i zginania przedstawia Rys. 8.

5. PRZEGLĄD WYNIKÓW POMIARÓW PŁYNIĘCIA NADPLASTYCZNEGO DLA WYBRANYCH MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

Jak stwierdzono we Wstępie materiały ceramiczne, w których zjawisko nadplastyeczności jest najczęściej obserwowane to: tlenek cyrkonu w fazie tetragonalnej stabilizowany tlenkiem itru, tlenek glinu, spinel $MgAl_2O_4$ oraz kompozycje na bazie tych składników. W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki własne oraz dostępne z literatury dotyczące ww. materiałów. Badania własne były prowadzone przez autora na próbkach wykonanych w ITME. Otrzymywano je przez spiekanie wyprasowanych płytek z odpowiednich proszków w piecu w atmosferze powietrza (temperaturę i czas dobierano stosownie do rodzaju proszku jak i w celu otrzymania zróżnicowanego uziarnienia docelowych ceramicznych), a następnie przez cięcie i szlifowanie na odpowiedni wymiar (Rys. 5-6). Wybrane próbki z każdej grupy polerowano i trawiono termicznie w piecu próżniowym w temperaturze co najmniej 50 K niższej od temperatury spiekania w celu ujawnienia granic ziarnowych. Wytrawione powierzchnie fotografowano na mikroskopie skaningowym, a na otrzymanych zdjęciach wykonywano pomiary rozkładu wielkości ziaren za pomocą analizatora obrazu metodą cięciw.

5.1. Ceramika cyrkonowa ZrO_2

Ceramika cyrkonowa oraz kompozyty na jej bazie są obecnie najbardziej przebadaną grupą ceramicznych materiałów nadplastyecznych. Składa się na to wiele przyczyn, między innymi to, że jej poszczególne odmiany posiadają chyba najlepsze ze znanych ceramicznych właściwości nadplastyeczne, wysoką odporność na pękanie i wytrzymałość w temperaturze pokojowej oraz właściwości elektryczne pozwalające zastosować je np. w ogniwach paliwowych, w czujnikach tlenu, czy elementach grzejnych [24]. ZrO_2 występuje w trzech odmianach krystalograficznych [24]: jednoskośnej, tetragonalnej i kubicznej. Czysty ZrO_2 pozostaje w fazie jednoskośnej do temperatury ~ 1443 K powyżej której przechodzi w fazę tetragonalną, która jest stabilna do temperatury ~ 2643 K. Powyżej tej temperatury ZrO_2 przechodzi w odmianę kubiczną, która istnieje aż do temperatury topnienia tj. do ~ 2953 K. Wykonanie kształtek ze stabilnej w temperaturze pokojowej odmiany jednoskośnej

jest trudne ze względu na to, że temperatura spiekania dostępnego na rynku proszku jest zwykle większa od temperatury przejścia fazowego tj. 1443 K. Podczas studzenia takiej spieczonej ceramiki następuje przemiana z fazy tetragonalnej do jednoskośnej czemu towarzyszy wzrost objętości ziaren o $\sim 4\%$. Powstające wtedy naprężenia powodują liczne spękania w kształtce prowadzące do jej zniszczenia. Wyjściem z tej sytuacji jest zastosowanie do spiekania nanoproszków tj. o wielkości ziarna $d < 100\text{nm}$ [25], a także spiekanie pod ciśnieniem [26] w temperaturach niższych od 1443 K. Stabilne w temperaturze pokojowej fazy tetragonalną i kubiczną uzyskuje się dodając do ZrO_2 tzw. stabilizatory którymi są tlenki niektórych metali np. MgO , CaO , CeO_2 lub Y_2O_3 . Tlenki te tworzą w ceramice cyrkonowej roztwory stałe, w których w miejsce jonów cyrkonu wbudowują się kationy ww. tlenków. Blokują to całkowicie lub częściowo proces przemiany fazowej w trakcie studzenia materiału od temperatury spiekania. W Tab.5 przedstawiono przykładowe własności mechaniczne ceramik w funkcji zawartości Y_2O_3 .

Tabela 5. Własności mechaniczne ceramiki ZrO_2 stabilizowanej Y_2O_3 w temperaturze pokojowej.

Table 5. Some mechanical properties of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 at room temperature.

| Y_2O_3 (% mol) | faza | d (μm) | σ_c (MPa) | K_{Ic} (MPa $m^{1/2}$) | E (GPa) | HV (GPa) | Litera- tura |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|------------------------------|--------------|---------------|------------------|
| 0 | m. | 0.133 | 234 (47) | 2.06 (0.04) | 199 (2) | - | [25] |
| 2 | 4.3% mol m. reszta t. | 0.8 | 1404 (76) | 4.07 (0.13) | - | 12.9 (0.1) | [27] |
| 3 | 0.3% mol m. reszta t. | 0.5 | 1457 (134) | 3.54 (0.12) | - | 13.3 (0.1) | [27] |
| 3 | t. | 0.47 (0.13) | 800 (79) | 5.10 (0.35) | 200 (4) | 13.4 (0.4) | [28] (własne) |
| 4 | t.> c. | 2.3 | 1077 (115) | 3.64 | - | 13.8 (0.1) | [27] |
| 6 | c.> t. | 2.6 | 326 (55) | 2.18 (0.17) | - | 13.7 (0.1) | [27] |
| 8 | c. | 11.2 | 211 (21) | 1.54 (0.05) | - | 14.1 (0.9) | [27] |

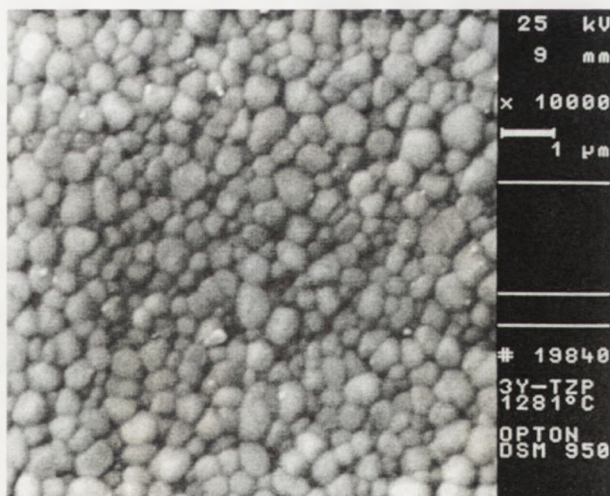
gdzie: m., t., c., - odpowiednio faza jednoskośna, tetragonalna i kubiczna, σ_c - wytrzymałość na zginanie czteropunktowe, K_{Ic} - odporność na kruche pękanie, E - moduł Younga, HV - twardość Vickersa. W nawiasach podana jest wartość odchylenia standardowego.

Ceramika omawiana w pracy [25] była spiekana w powietrzu w temperaturze 1373 K przez 10 h (szybkość grzania i chłodzenia wynosiła 5 K/min), z kolei ceramikę w [27] (w zakresie od 2-6% mol Y_2O_3) spiekano w temperaturze 1773 K,

a 8% mol Y_2O_3 w 1873 K przez 2h. Próbkę w pracy [27] zawierającą od 2-8% mol Y_2O_3 spiekano dodatkowo pod ciśnieniem 200 MPa przez $\frac{1}{2}$ h w argonie w temperaturze 1823 K. Ceramikę z pracy [28] spiekano w powietrzu w temperaturze 1773 K przez 2h.

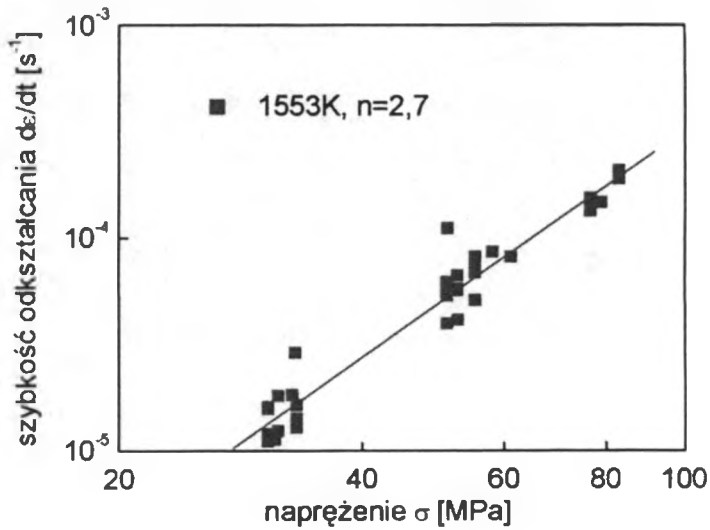
Z przedstawionych w Tab. 5 danych wynika, że najlepsze własności mechaniczne i jednocześnie najmniejsze ziarna posiadają ceramiki w fazie tetragonalnej stabilizowane 2-3% mol Y_2O_3 (to znaczne wzmocnienie materiału wynika z przemiany fazowej $t \rightarrow m$, która towarzyszy pękaniu materiału [24]). Inną przyczyną zainteresowania się właśnie powyższą ceramiką jest to, że wykazuje ona stosunkowo niewielki wzrost wielkości ziarna w trakcie odkształcania nadplastycznego w podwyższonych temperaturach w porównaniu np. z ceramiką ZrO_2 w fazie regularnej (8% mol Y_2O_3) [29-30] lub tetragonalną stabilizowaną 12% mol CeO_2 [29]. Dlatego też w literaturze światowej większość artykułów poświęconych nadplastyczności tworzyw ceramicznych dotyczy głównie ceramiki ZrO_2 stabilizowanej 2-3% mol Y_2O_3 .

Na Rys.10–14 przedstawiono wyniki pomiarów własnych autora dla ceramiki ZrO_2 stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 , które uzyskano w trakcie wykonywania projektu badawczego [22] (opublikowane w [31-32]). Ceramikę cyrkonową zwaną dalej 3Y-TZP otrzymano przez spiekanie wyprasowanych płytek z proszku ZrO_2 zawierającego 3% mol Y_2O_3 (innych domieszek w tym głównie Al_2O_3 było nie więcej niż 0.1% wag.) dostarczonego przez firmę Tosoh z Japonii, w temperaturze 1773 K przez 2 h w powietrzu. Obraz mikrostruktury otrzymanego materiału przedstawia zdjęcie wytrawionej termicznie wypolerowanej powierzchni wykonane mikroskopem skaningowym (Rys. 9). Oszacowana na podstawie zdjęć wielkość ziaren $d = 0.47 \pm 0.13 \mu m$.



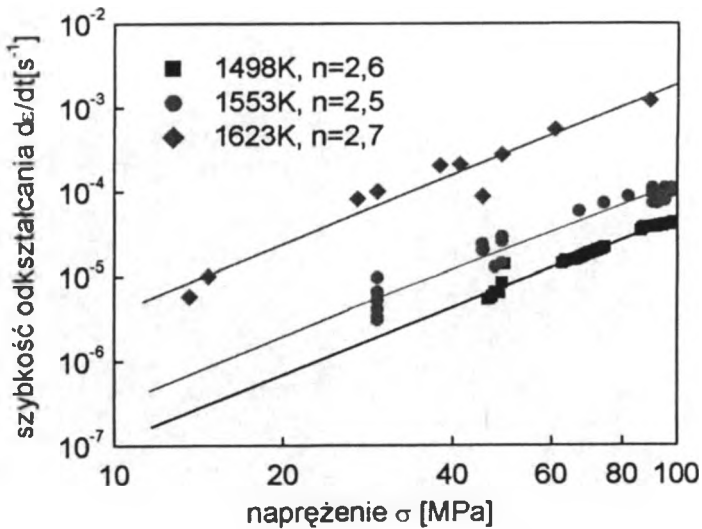
Rys. 9. Obraz mikrostruktury ceramiki 3Y-TZP [22].

Fig. 9. Microstructure of 3Y-TZP [22].



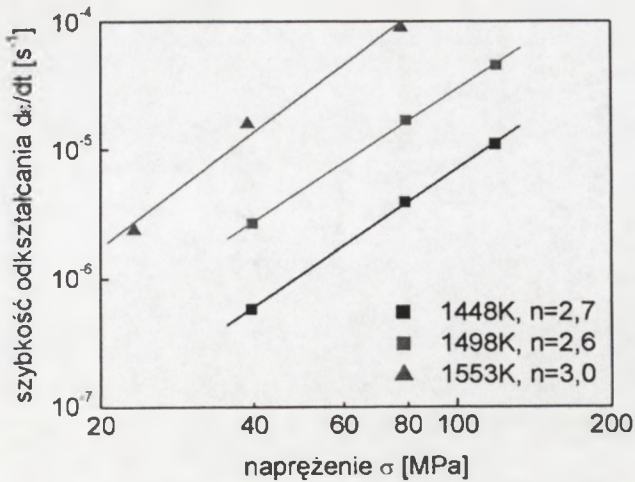
Rys. 10. Szybkość odkształcania $d\varepsilon/dt$ w funkcji naprężenia σ dla ceramiki 3Y-TZP (test na rozciąganie przeprowadzony w temperaturze 1553 K) [22].

Fig. 10. Strain rate $d\varepsilon/dt$ in function of stress σ for 3Y-TZP (tensile test at 1553 K) [22].



Rys. 11. Szybkość odkształcania $d\varepsilon/dt$ w funkcji naprężenia σ dla ceramiki 3Y-TZP (test na ściskanie przeprowadzony w trzech temperaturach) [22].

Fig. 11. Strain rate $d\varepsilon/dt$ in function of stress σ for 3Y-TZP (compression tests made at three temperatures) [22].



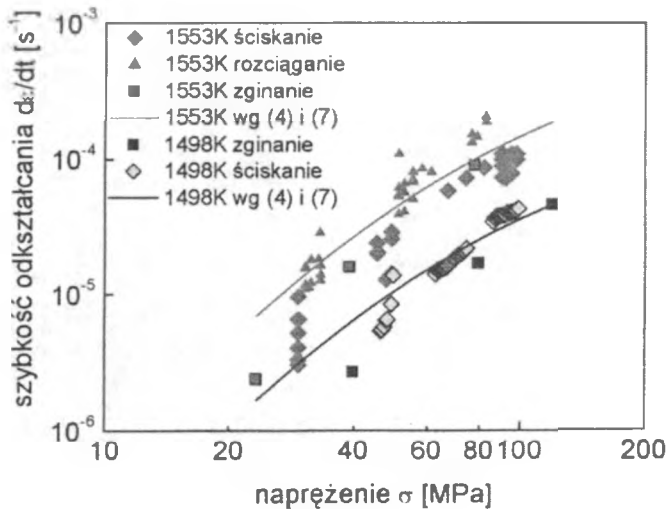
Rys. 12. Szybkość odkształcania $d\epsilon/dt$ w funkcji naprężenia σ dla ceramiki 3Y-TZP (test na zginanie przeprowadzony w trzech temperaturach) [22].

Fig. 12. Strain rate $d\epsilon/dt$ in function of stress σ for 3Y-TZP (bending tests made in three temperatures) [22].

Na wykresach (Rys. 10-12) przedstawiono wartości wykładnika naprężeniowego n (równanie (2)) wyliczone z nachylenia krzywych prowadzonych przez punkty doświadczalne w układzie współrzędnych logarytmicznych. Na Rys. 13 przedstawiono porównanie wartości szybkości odkształcania dla różnych sposobów obciążania próbek.

Z Rys. 13 wynika, że rodzaj obciążenia nie wpływa w istotny sposób na przebieg zależności $d\epsilon/dt = f(\sigma)$. Oceniono zmiany wielkości i kształtu ziaren w trakcie odkształcania nadplastycznego. W tym celu wykorzystano próbkę poddaną ścisłaniu w temperaturze 1553K przy ciśnieniu początkowym 100 MPa przez ~ 5400 s do momentu gdy odkształcenie osiągnęło $\sim 50\%$. Odkształconą próbkę szlifowano z jednego boku (równoległego do kierunku odkształcania) zdejmując warstwę ~ 0.2 mm, a następnie polerowano i wytrawiano termicznie w celu ujawnienia granic międzyziarnowych. Analiza zdjęć wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wykazała, że spłaszczenie ziaren w kierunku przykładanego obciążenia, liczone jako iloraz L_1/L_2 (gdzie L_1 i L_2 – rozmiary ziaren odpowiednio w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku przykładania obciążenia) wyniosło ~ 0.92 . Nie stwierdzono wzrostu wielkości ziaren.

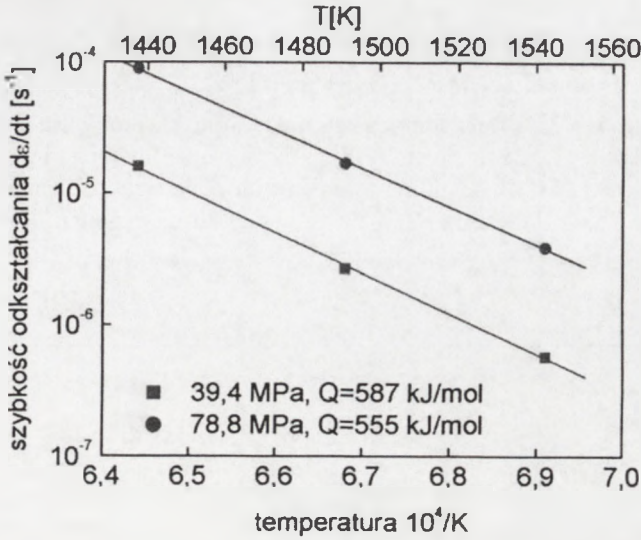
Jeśli metoda wyznaczania wartości doświadczalnych n oraz $\log A_T$ (gdzie A_T jest stałą dla danej temperatury i wielkości ziaren (równanie (2)) nie budzi zastrzeżeń, to otrzymywanie wiarygodnych wartości parametrów p (wykładnik potęgowy



Rys. 13. Porównanie wartości $d\epsilon/dt$ otrzymanych dla różnych sposobów obciążania próbek 3Y-TZP dla $T = 1498$ i 1553 K. Linie ciągłe zostały wyliczone na podstawie wzoru dla pełzania Coble'a (4) zmodyfikowanego o czynnik Φ (7) [22]. Szczegółowa dyskusja przeprowadzona jest w dalszej części pracy.

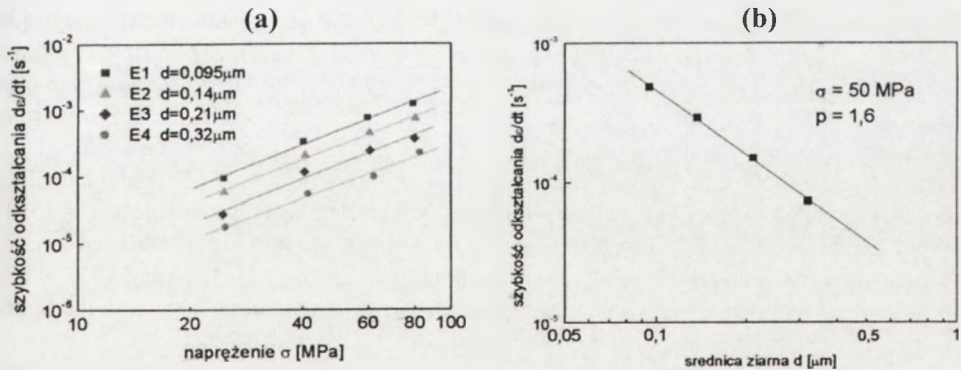
Fig. 13. Comparison of $d\epsilon/dt$ obtained by different methods at 1498 and 1553 K. Lines were calculated according to Coble equation (4) modified by factor Φ (7) [22]. It is discussed in further part of the work.

przy wielkości ziarna) oraz energii aktywacji Q nastęrcza pewne trudności. Przede wszystkim dlatego, że jak widać z Rys. 11-12 wykładniki potęgowe n wyznaczone dla poszczególnych temperatur oraz (co będzie omówione dalej) wielkości ziaren nie są sobie równe co oznacza, że krzywe $d\epsilon/dt = f(\sigma)$ nie są do siebie równoległe. Wynika z tego, że wartości tych parametrów będą zależały od tego dla jakiego naprężenia weźmiemy $d\epsilon/dt$. Dodatkowo w przypadku wyznaczania Q zależność $d\epsilon/dt$ od temperatury nie występuje tylko w funkcji $\exp(-Q/RT)$, ale również jako $1/T$ (równanie (2)). A więc wyznaczanie wartości Q jako parametru równania $\ln(d\epsilon/dt) = A_v - Q/R/T$ (co jest powszechnie przyjętą praktyką) jest już obarczone błędem. W przypadku wyznaczania parametru p dodatkową komplikacją może się okazać fakt, że zależność $d\epsilon/dt$ od wielkości ziaren jest bardziej skomplikowaną funkcją niż $1/d^p$ (zależności (7-8)); po za tym dokładność oszacowania wartości p w dużym stopniu zależy od precyzji określenia średniej wartości wielkości ziaren. Podczas trawienia termicznego w temperaturze zbliżonej do temperatury spiekania ceramiki wielkość ziaren może wzrosnąć i tym samym przypisana danej serii próbek wielkość ziaren może się okazać zawyżona. Ilustracją powyższych rozważań są wykresy (Rys.14–16).



Rys. 14. Szybkość odkształcania $d\epsilon/dt$ w funkcji odwrotności temperatury przy dwóch poziomach naprężenia $\sigma = 39.4$ MPa i 78.8 MPa, dla ceramiki 3Y-TZP wyznaczona w teście na zginanie (Rys. 12). Na wykresie podano wartości energii aktywacji Q wyznaczone na podstawie równania (2).

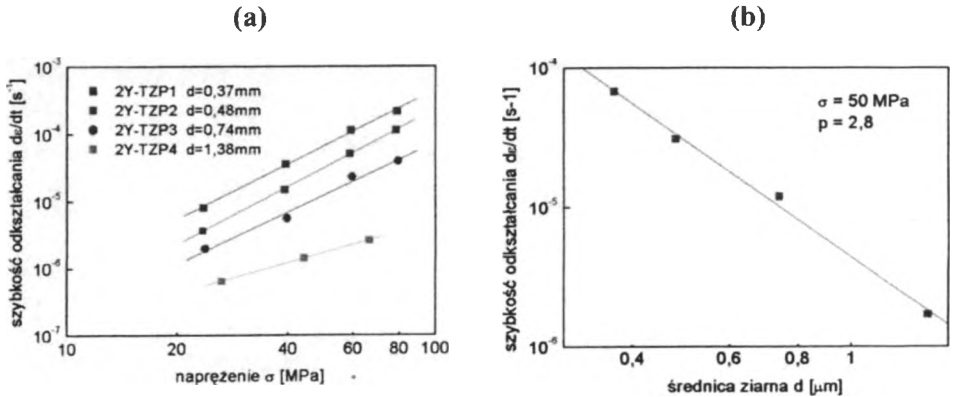
Fig. 14. Strain rate $d\epsilon/dt$ as a function of reciprocal temperature for $\sigma = 39.4$ MPa i 78.8 MPa, for 3Y-TZP obtained in bending test (Fig. 12). Activation energy values calculated from Eq. 2 are placed in the figure.



Rys. 15. Szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki 3Y-TZP w funkcji naprężenia (a) oraz średniej wielkości ziarna (dla $\sigma = 50$ MPa) i wyznaczona stąd wartość parametru p (b). Pomiary wykonano w temperaturze $T = 1553$ K w układzie zginania czteropunktowego. Wyniki uzyskane zostały przez autora w ramach wykonywania projektu zamawianego [33]. Ceramikę otrzymano spiekając stabilizowany 3% mol Y_2O_3 proszek ZrO_2 z dodatkiem 0.25% wag. Al_2O_3 firmy Tosoh z Japonii przez 2 h w powietrzu w temperaturach: 1623, 1673, 1723 i 1773 K uzyskując odpowiednio wypisane na rysunku wielkości ziaren wzrastające

w funkcji temperatury. Wartości wykładnika naprężeniowego n wynosiły w funkcji wielkości ziaren odpowiednio: 2.2, 2.2, 2.2 i 2.0.

Fig. 15. Strain rate in function of stress (a) and grain size (for $\sigma = 50$ MPa) and calculated hence values of grain size exponent p (b) for 3Y-TZP. Measurements were made at $T = 1553$ K in four bending test in [33]. The ceramics was made from 3% mol yttria stabilised zirconia powder with addition of 0.25% wt Al_2O_3 from Tosoh (Japan) by sintering at temperatures: 1623, 1673, 1723 and 1773 K obtaining samples with grain sizes d increasing in function of temperatures (shown in the figure). The values of stress exponent n are accordingly: 2.2, 2.2, 2.2 and 2.0.



Rys. 16. Szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki 2Y-TZP w funkcji naprężenia (a) oraz średniej wielkości ziarna (dla $\sigma = 50$ MPa) i wyznaczona stąd wartość parametru p (b). Pomiary wykonano w temperaturze $T = 1553$ K w układzie zginania czteropunktowego. Wyniki uzyskane zostały przez autora w ramach wykonywania projektu zamawianego [33]. Ceramikę otrzymano spiekając stabilizowany 2% mol Y_2O_3 proszek ZrO_2 firmy Tosoh z Japonii przez 2 h w powietrzu w temperaturach: 1723, 1773, 1873 i 1973 K uzyskując odpowiednio wypisane na rysunku wielkości ziaren wzrastające w funkcji temperatury. Wartości wykładnika n wynosiły odpowiednio w funkcji wielkości ziaren: 2.8, 2.9, 2.6 i 1.5.

Fig. 16. Strain rate in function of stress (a) and grain size (for $\sigma = 50$ MPa) and calculated hence values of grain size exponent p (b) for 2Y-TZP. Measurements were made at $T = 1553$ K in four bending test in [33]. The ceramics was made from 2% mol yttria stabilised zirconia powder from Tosoh (Japan) by sintering at temperatures: 1723, 1773, 1873 and 1973 K obtaining samples with grain sizes d increasing in function of temperatures (shown in the figure). The values of stress exponent n are accordingly: 2.8, 2.9, 2.6 and 1.5.

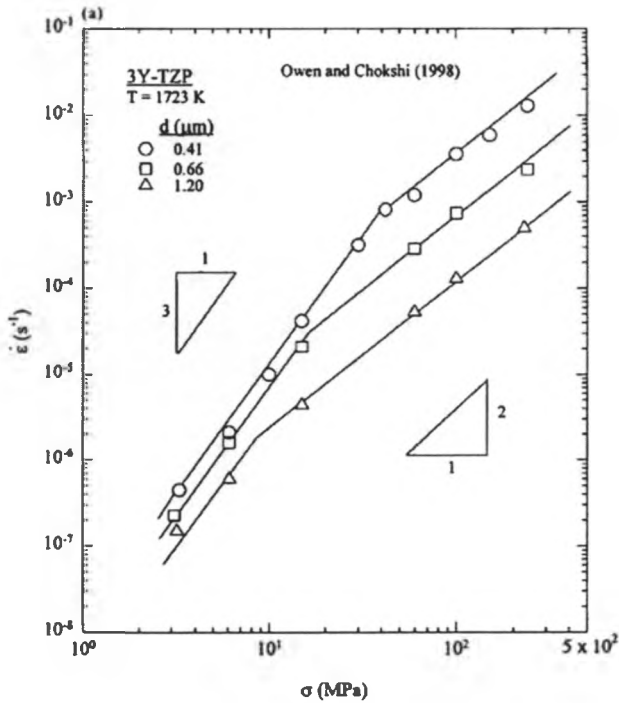
Zależność wartości energii aktywacji Q na Rys.14 od naprężenia wynika z różnic parametru n (Rys.12). Z kolei różnice pomiędzy wartościami parametru p pokazanymi na Rys. 15 i 16 należy wiązać z różnymi zakresami wielkości ziaren w obu przypadkach. W zakresie d 0.095 – 0.32 μ m $p = 1.6$, a w przedziale 0.37 – 1.38 $p = 2.8$. Obliczenia wykonano dla szybkości odkształcania odpowiadającej $\sigma = 50$ MPa. Sugeruje to bardziej skomplikowaną zależność szybkości odkształcania od wielkości ziaren niż przewiduje to równanie (2).

W celu wyjaśnienia opisanych powyżej zjawisk należy odwołać się do wcześniejszych publikacji. Istotny wkład do poznania i zrozumienia zjawiska odkształcania nadplastycznego tetragonalnej ceramiki cyrkonowej wnoszą prace Owen'a i Chokshi [34] oraz Berbon'a i Langdon'a [35]. W opublikowanej w 1998 r. pracy Owen i Chokshi [34] przedstawili wyniki pomiarów przeprowadzonych w teście ściskania na próbkach z ceramiki ZrO_2 stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 . Jest to jak do tej pory, jedno z niewielu opracowań w którym autorzy przedstawili wyniki prób przeprowadzonych w warunkach stałego naprężenia w szerokim przedziale naprężeń oraz odkształceń, oraz przeprowadzili na każdej próbce szczegółowe badania mikroskopowe. Próbki zostały dostarczone przez firmę Nikkato Co z Japonii; brak jest danych na temat pochodzenia i czystości proszków wyjściowych, a także warunków ich spiekania. Wielkość ziaren otrzymanych próbek wynosiła $0.41 \mu m$. Liczono ją ze wzoru $d = (L_1 \times L_2^2)^{1/3}$ (gdzie L_1 i L_2 – rozmiary ziaren odpowiednio w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku przykładania obciążenia). Część próbek wygrzewano w temperaturze 1823 K przez 5 i 40 h otrzymując wielkości ziaren odpowiednio $0.66 \mu m$ i $1.2 \mu m$. Wyniki testu na ściskanie przeprowadzonych na próbkach w postaci walców o średnicy 5 mm i wysokości 10 mm rejestrowano za pomocą komputera utrzymując w trakcie trwania testu stałe naprężenie poprzez stopniowy wzrost obciążenia regulowany układem elektronicznym maszyny wytrzymałościowej. Wyniki odpowiadające największym naprężeniom ($\sigma > 150$ MPa) uzyskano metodą stałej szybkości odkształcania. Otrzymane przez Owena'a i Chokshi rezultaty przedstawiono na Rys. 17-19.

Pomiary przeprowadzone były w zakresie temperatur od 1623–1723 K, w zakresie naprężeń 3–240 MPa, a największe odkształcenie osiągnęło $\sim 64\%$. Z wyjątkiem najdłuższych czasów trwania eksperymentu rozmiary ziaren nie zwiększyły się więcej jak 10%. Największy wzrost zanotowano dla próbki badanej w temperaturze 1723 K pod naprężeniem 3.3 MPa w czasie 562000 s (~ 156 h) tj. od 0.41 do $0.95 \mu m$. Ziarna w niewielkim stopniu zmieniały swój kształt w trakcie odkształcania nadplastycznego; stosunek wymiaru ziarna w kierunku równoległym i prostopadłym do przyłożonego obciążenia mieścił się w granicach od 0.76 do 1.0. Analiza wykresów $d\varepsilon/dt = f(\sigma)$ (Rys. 17 z [34]) pokazuje, że wykładnik potęgowy (naprężeniowy) n dla mniejszych naprężeń wynosi ~ 3 , a dla większych ~ 2 .

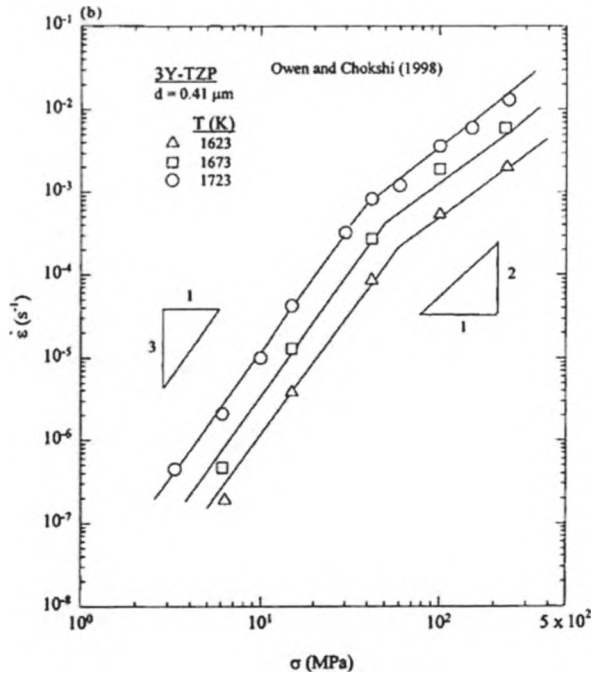
Naprężenie przy którym następuje przejście z obszaru gdzie $n \approx 2$ do $n \approx 3$ zmniejsza się w funkcji wielkości ziaren i wynosi odpowiednio ~ 40 , 20 i 5 MPa dla $d = 0.41$, 0.66 i $1.2 \mu m$. Naprężenie przejścia nie zależy od temperatury co widoczne jest na Rys. 17 b. Dla porównania wartości współczynnika n dla ceramik cyrkonowych badanych przez autora [22, 33] (Rys.10-12, 15-16) zawierały się w przedziale 2–3; nie zauważono wyraźnego przegięcia krzywych na wykresach $d\varepsilon/dt = f(\sigma)$.

Z kolei na Rys. 18 z [34] pokazano zależność $d\varepsilon/dt = f(L_f)$ (gdzie L_f – wielkość ziaren po pomiarze) dla pięciu różnych naprężeń.



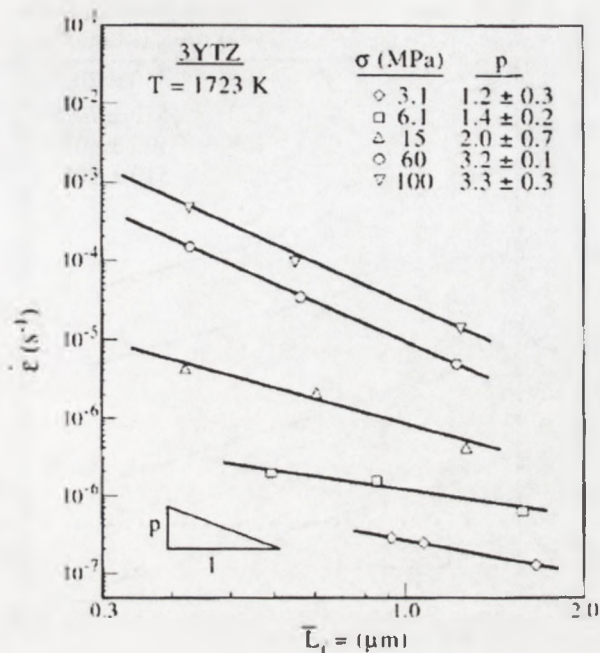
(a)

(b)



Rys. 17. Szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki 3Y-TZP w funkcji naprężenia dla ceramiki 3Y-TZP badanej w temperaturze 1723 K dla trzech wielkości ziaren (a) i dla wielkości ziarna 0.41 μm w trzech temperaturach (b) [34].

Fig. 17. Strain rate vs stress for 3Y-TZP tested at 1723 K with three different grain size (a) and with grain size of 0.41 μm at three different temperatures (b) [34].



Rys. 18. Szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki 3Y-TZP w funkcji końcowej wielkości ziarna w temperaturze 1723 K dla różnych naprężeń i wyznaczone stąd wartości parametru p [34].

Fig. 18. Strain rate vs final grain size for 3Y-TZP at 1773 K for different stresses and calculated hence values of the grain size exponent p [34].

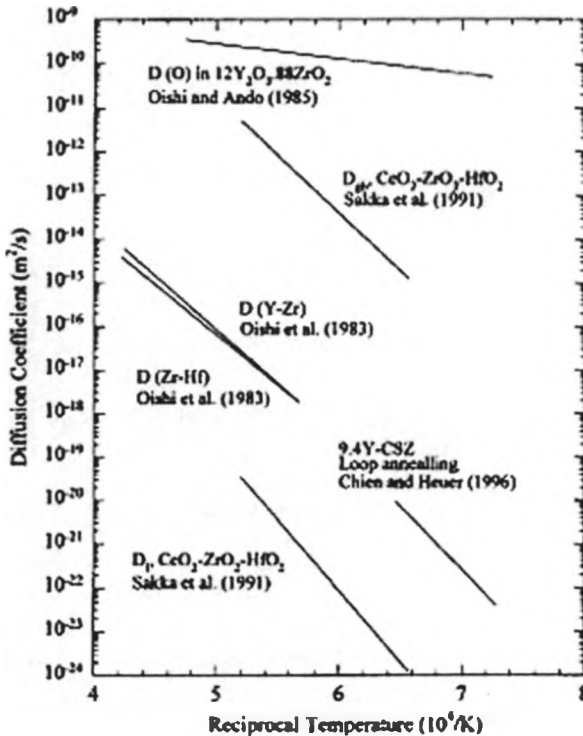
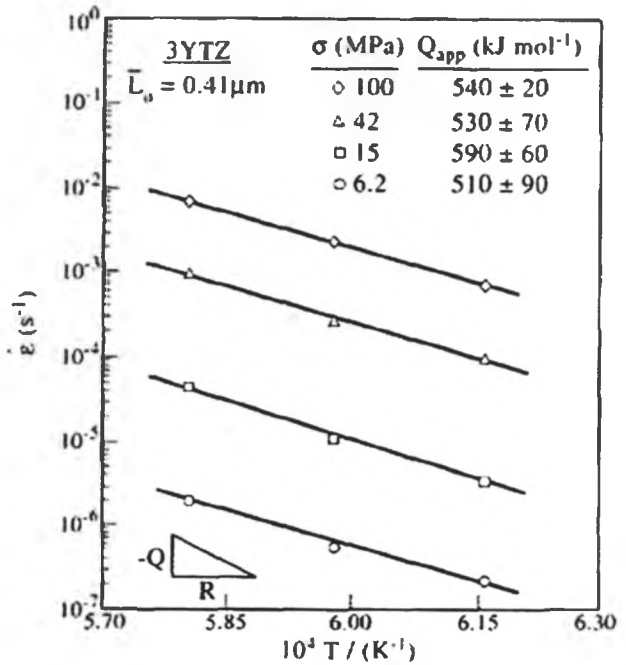
Z danych przedstawionych na Rys. 18 wynika, że wykładnik potęgowy przy wielkości ziarna p zwiększa się w funkcji naprężenia. Wartość $p = 3.2$ dla $\sigma = 60$ MPa jest zbliżona do wyliczonej na Rys. 16 dla ceramiki cyrkonowej 2Y-TZP [33] ($p = 2.8$ dla $\sigma = 50$ MPa, $T = 1553$ K w przedziale d 0.37-1.38 μm). Należy w tym miejscu podkreślić, że jak to wykazano w pracy [33], ceramika stabilizowana 2% mol Y_2O_3 posiada bardzo podobne własności nadplastyczne co stabilizowana 3% mol Y_2O_3 o tej samej wielkości ziaren i przy tym samym poziomie zanieczyszczeń.

Na Rys. 19 przedstawiono zależność $d\epsilon/dt = f(1/T)$ dla kilku różnych naprężeń. Otrzymane stąd wartości energii aktywacji Q nie różnią się od wyliczonych na Rys. 14 dla ceramiki 3Y-TZP z pracy [22].

Wyniki pracy [34] stały się podstawą do zaproponowania mechanizmu akomodacji poślizgu po granicach ziaren w odkształcanej nadplastycznie ceramice cyrkonowej przez Berbon'a i Langdon'a w [35]. Analizując dostępne w literaturze dane dotyczące współczynników dyfuzji dla jonów tlenu i cyrkonu oraz dla dyfuzji objętościowej i po granicach ziaren (Rys. 20) stwierdzili oni, że w temperaturach zastosowanych do badań przez Owen'a i Chokshi [34] oraz dla wielkości ziaren ceramik dominującym jest pełzanie Coble'a, w którym szybkość odkształcania jest kontrolowana przez dyfuzję jonów cyrkonu po granicach ziaren (najwolniejszy jon po najszybszej drodze dyfuzji - Rozdz. 3.1).

Rys. 19. Szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki 3Y-TZP o wielkości ziarna $d = 0.41 \mu\text{m}$ w funkcji odwrotności temperatury dla różnych naprężeń i wyznaczone stąd energie aktywacji Q [34].

Fig. 19. Strain rate vs inverse absolute temperature at various stresses for 3Y-TZP with grain size of $0.41 \mu\text{m}$ and calculated hence values of activation energy [34].



Rys. 20. Współczynniki dyfuzji dla ceramiki cyrkonowej stabilizowanej Y_2O_3 na podstawie prac [36-37] i innych zacytowanych w [35]. D_{gb} został wykreślony łącznie z D_i przy założeniu, że grubość granicy ziarna δ_{Zr} wynosi 1 nm [30] (wykresy wzięto z pracy [35]).

Fig. 20. Diffusion coefficient for yttria stabilised zirconia ceramics accordingly to [36-37] and others cited in [35]. D_{gb} was plotted together with D_i under the assumption that grain boundary width is about 1 nm [30] (the plots were taken from [35]).

W związku z tym równanie (6) redukuje się do równania (4) dzielonego przez α , gdzie $D_{gb} = D_{Zr(gb)}$. Jeżeli dodatkowo założymy, że dyslokacje granic ziarnowych są tzw. dyskretnym (nieciągłym) źródłem i wpływem luk [16] to w tej sytuacji (jak wykazano w pracy [16] – Rozdz. 3.1) wyrażenie na pełzanie Coble'a (4) powinno być mnożone przez czynnik Φ (7). Otrzymujemy wówczas równanie (20) zaproponowane w [35] do interpretacji wyników z pracy [34] w postaci :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 33.4 \frac{D_{Zr(gb)} G b}{\alpha k T} \left(\frac{\delta_{Zr}}{b} \right) \left(\frac{b}{d} \right)^3 \left(\frac{\sigma}{G} \right) \left(\frac{N^2}{N^2 + 0.5} \right), \quad (20)$$

gdzie:

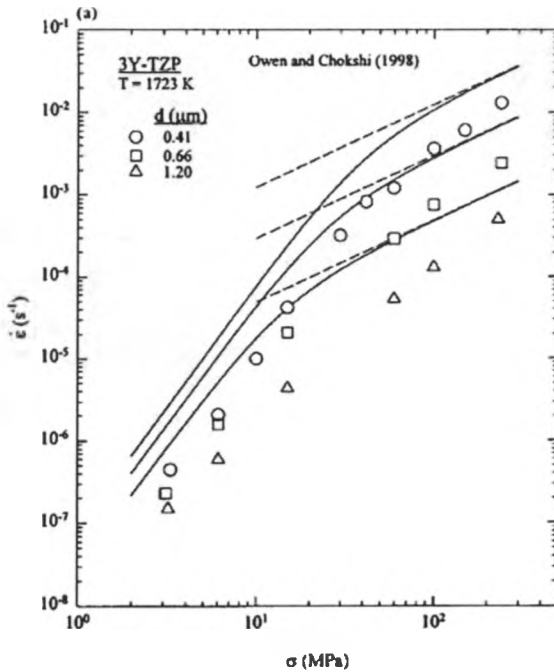
$$\delta_{Zr} D_{Zr(gb)} = 0.29 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-506}{RT}\right) \text{ w m}^3/\text{s wg [36]}, \quad (21)$$

zaś $G = 1.54 \times 10^5 - 35.2 \times T$ z [10], $b = 0.36$ nm wg [35], $\alpha = 2$ (wartościowość tlenu), N – liczba dyslokacji na granicy pojedynczego ziarna określona jest zależnością (8) z [16]. Dla ceramiki cyrkonowej $b_{gb} = b/2 = 0.18$ nm [35].

Współczynnik $\delta_{Zr} D_{Zr(gb)}$ został wyznaczony dla pary ceramik stabilizowanych 14% mol CeO_2 różniących się między sobą zawartością tlenku hafnu i odpowiednio tlenku cyrkonu [36]. Wartość tego wyrażenia współczynnika podstawiona do wyrażenia (20) daje wykresy krzywych teoretycznych przebiegających w pobliżu punktów doświadczalnych (Rys. 13 i 21).

Również dane doświadczalne z pracy [33] (zamieszczone na Rys. 15a i 16a) układają się w pobliżu wyliczonych krzywych teoretycznych (Rys. 22). Fakt, że dane Owen'a i Chokshi (Rys. 21) leżą nieco poniżej wyliczonych krzywych może wynikać z przyjęcia przez tych autorów w obliczeniach zbyt małej wielkości ziaren lub też z wprowadzenia do próbek w procesie technologicznym domieszek spalniających odkształcanie nadplastyczne.

Przyjęcie wyrażenia (20) do opisu odkształcania nadplastycznego pozwala zrozumieć zależność wartości parametru p i n od przedziału wielkości ziaren (Rys. 15b i 16b) i od przyjętej wartości naprężenia (Rys. 18). Na Rys. 23 przeanalizowano wyrażenie $\Phi/d^3 = f(d)$ (Φ – wzór (7)) we współrzędnych logarytmicznych dla $\sigma = 50$ MPa i w temperaturze 1553 K w zakresie d od 0.095 – 0.32 μm (Rys. 15b) i od 0.37 – 1.38 μm (Rys. 16b). Dla wielkości ziaren wyszczególnionych na tych rysunkach obliczono wartości $f(d)$. Jak widać w wymienionych zakresach wyliczone punkty układają się wzdłuż linii prostych, czyli $f(d)$ można opisać funkcją typu A/d^p . Dla zakresu d od 0.095 – 0.32 μm $p = 1.3$ (wyznaczona doświadczalnie na Rys. 15b $p = 1.6$), a dla d od 0.37 – 1.38 μm $p = 2.3$ (wyznaczona doświadczalnie na Rys. 16b $p = 2.8$). Dodatkowo obliczono dla $\sigma = 10$ MPa $p = 1.1$, a dla $\sigma = 100$ MPa $p = 1.7$ dla pierwszego zakresu i odpowiednio 1.2 i 2.7 dla drugiego zakresu wielkości ziaren. Oznacza to, że współczynnik p rośnie w funkcji wielkości ziarna oraz przyłożonego



(a)

Rys. 21. Dane doświadczalne z pracy Owen'a i Chokshi [34] dla 3Y-TZP w porównaniu z krzywymi teoretycznymi $d\epsilon/dt = f(\sigma)$ wyznaczonymi na podstawie wzoru (20) (linia ciągła) i wzoru Coble'a (4) (linia przerywana) dla $T = 1723$ K i trzech różnych wielkości ziaren (a) oraz dla wielkości ziarna $0.41 \mu\text{m}$ i trzech różnych temperatur (b) (wykresy na podstawie pracy [35]).

(b)

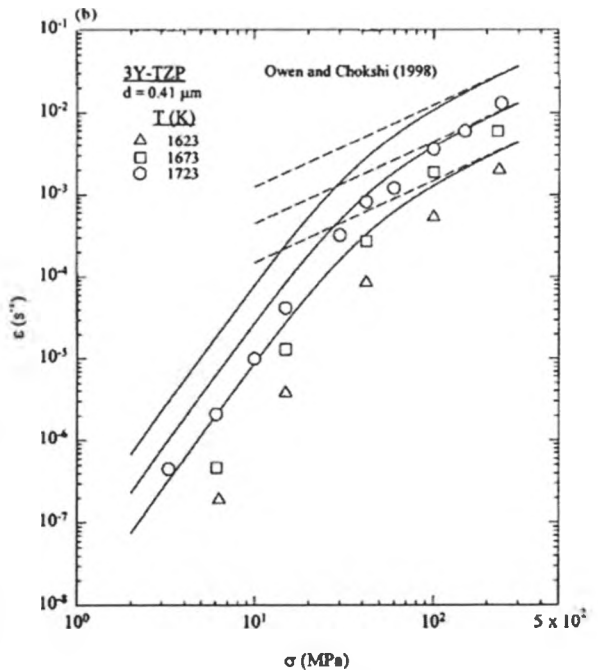
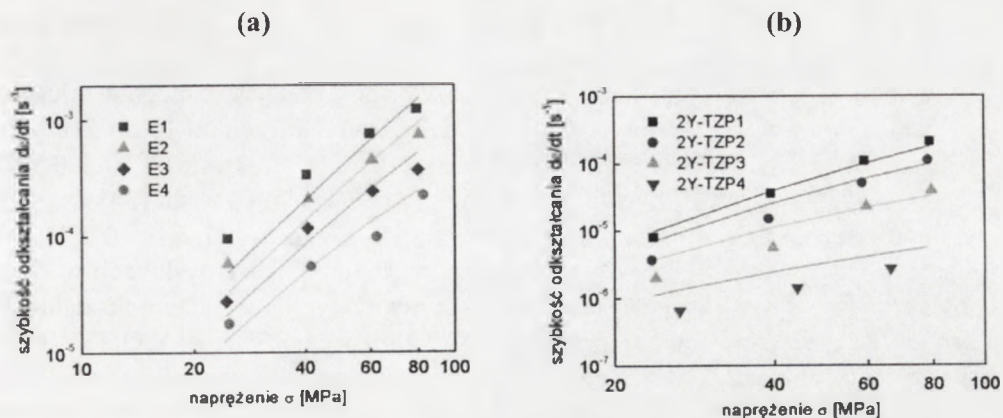
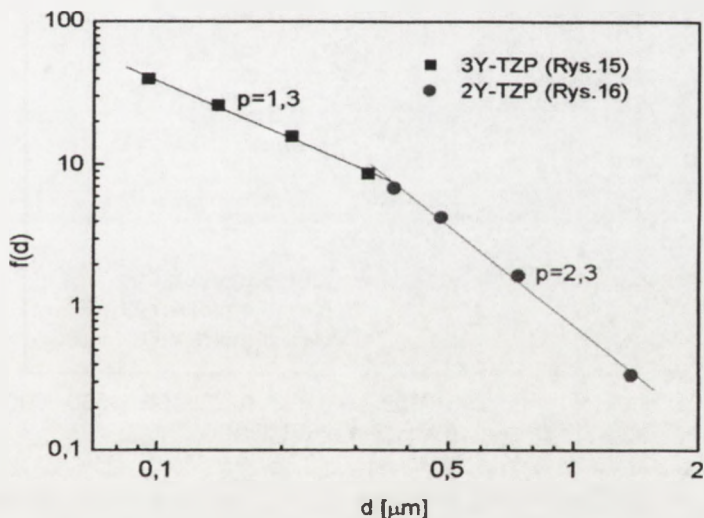


Fig. 21. Experimental data for 3Y-TZP from Owen and Chokshi [34] in comparison with predictions for interface-controlled diffusion creep (Eq. 20) (solid lines) and Coble creep Eq. 4 (broken lines) at $T = 1723$ K with three different grain sizes (a) and with a grain size $0.41 \mu\text{m}$ at three different temperatures (b) (the plots were taken from [35]).



Rys. 22. Porównanie przebiegów teoretycznych krzywych $de/dt = f(\sigma)$ obliczonych na podstawie wzoru (20) dla $T = 1553$ K i różnych wielkości ziaren z danymi doświadczalnymi otrzymanymi dla ceramiki cyrkonowej w [33] (Rys. 15a i 16a).

Fig. 22. Comparison of theoretical curves de/dt calculated from Eq. 20 at $T= 1553$ K for different grain sizes with experimental data for zirconia ceramics obtained in [33] (Fig. 15a and 16a).

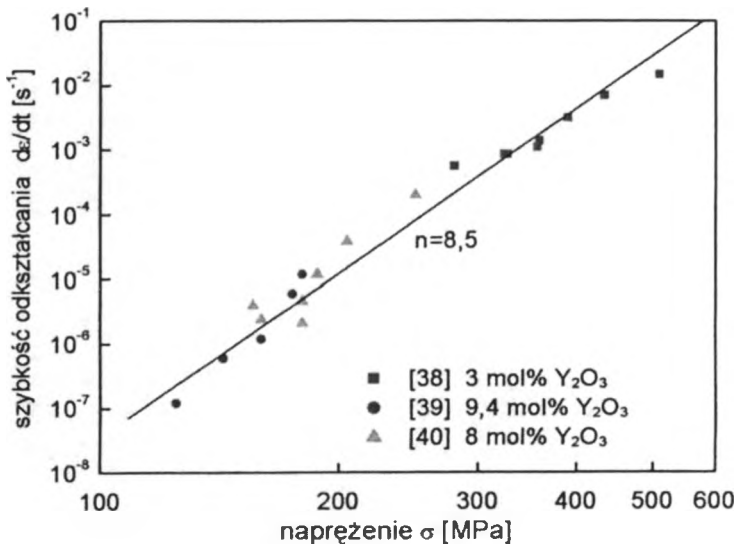


Rys.23. Wykres zależności $f(d) = \Phi/d^p$ dla $\sigma = 50$ MPa i w temperaturze 1553 K w zakresach 0.095-0.32 μm i 0.37-1.38 μm dla ceramik cyrkonowych (Rys. 15 i 16), w którym Φ jest współczynnikiem zależnym od liczby dyslokacji na granicy ziarna N (7) i wielkości ziarna d .

Fig. 23. Dependence $f(d) = \Phi/d^p$ for $\sigma = 50$ MPa at 1553 K in the range of 0.095 – 0.32 μm and 0.37 – 1.38 μm for zirconia (Fig. 15 and 16) where Φ is the coefficient dependent on number of dislocations in a single grain boundary N (7) and grain size d .

naprężenia. Dla większych wartości σ i $dN \gg 1$ i wtedy $\Phi \rightarrow 1$ i co za tym idzie $n \rightarrow 1$, co tłumaczy zmianę wartości n obserwowaną na Rys. 17.

W pracy [38] zaprezentowano wyniki odkształcania nadplastycznego w teście na ściskanie na próbkach z ceramiki 3Y-TZP w zakresie naprężeń od 10 do 510 MPa w temperaturach od 1623 do 1723 K. Rezultaty pomiarów w zakresie od 10-200 MPa są w zasadzie podobne do tych otrzymanych przez Owena i Chokshi [34] i są opisywane zależnością (20). Dla $\sigma > 200$ MPa współczynnik $n \approx 7$, a $p = 0$. Charit i Chokshi [38] stwierdzili, że w tym wypadku występuje poślizg dyslokacji w objętości ziaren. Na Rys. 24 przedstawiono zestawienie wyników badań odkształcania nadplastycznego tetragonalnej ceramiki ZrO_2 stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 (3Y-TZP) z pracy [38] dla $\sigma > 200$ MPa z wynikami dla kubicznego monokryształu ZrO_2 stabilizowanego 9.4% mol Y_2O_3 dla $\sigma > 100$ MPa z pracy [39] oraz regularnej ceramiki ZrO_2 stabilizowanej 8% mol Y_2O_3 (8Y-CZP) z pracy [40] dla $\sigma > 150$ MPa. W przypadku ceramik polikrystalicznych wielkości ziaren wynosiły dla 3Y-TZP z [38] i 8Y-CZP z [40] odpowiednio: 0.81 i 1.2 μm oraz 5.0 i 8.2 μm . Wyniki dla tych różnych materiałów układają się wzdłuż jednej linii na Rys. 24 co potwierdza brak



Rys. 24. Porównanie wyników pomiarów odkształcania nadplastycznego ceramiki ZrO_2 tetragonalnej stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 [38] z danymi dla monokryształu kubicznego ZrO_2 stabilizowanego 9.4% mol Y_2O_3 [39] oraz regularnej ceramiki cyrkonowej stabilizowanej 8% mol Y_2O_3 wg [40]. Pomiary wykonano w temperaturze 1673 K.

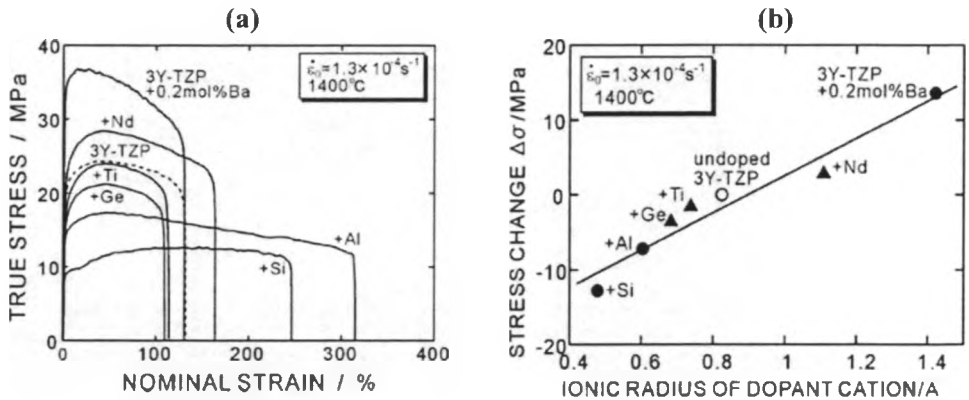
Fig. 24. Comparison of experimental data for superplastic flow of 3% mol Y_2O_3 stabilised tetragonal zirconia polycrystals [38] with data for 9.4% mol Y_2O_3 stabilised cubic ZrO_2 monocrystal [39] and 8% mol Y_2O_3 stabilised cubic zirconia polycrystals [40]. Measurements were made at 1673 K.

zależności szybkości odkształcania od wielkości ziaren ($p = 0$) oraz to, że mechanizm odkształcania jest w nich taki sam. Wartość parametru $n = 8.5$ wskazuje na to, że jest to odkształcanie wywołane prawdopodobnie przez poślizg dyslokacji.

Tezę tę potwierdzają badania wykonane w pracy [41] za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego dla tetragonalnych monokryształów ZrO_2 , w których wykazano pojawienie się bliźniaków i dyslokacji po przyłożeniu obciążenia ~ 300 MPa w temperaturze 1673 K.

5.2. Wpływ niektórych tlenków na własności nadplastyczne ceramiki cyrkonowej

We wcześniejszych pracach (np. w [34]) dotyczących zjawiska nadplastyczności w ceramice cyrkonowej stwierdzono różnice w zachowaniu się poszczególnych próbek w zależności od zawartości zanieczyszczeń. Podjęte w ostatnich latach systematyczne badania nad wpływem niektórych tlenków na odkształcanie nadplastyczne ceramiki cyrkonowej pozwoliły ustalić pewne zależności. Na Rys. 25 przedstawiono wyniki pracy [42]. Widać na nim, że dodatek kationu o mniejszym promieniu jonowym od Zr^{4+} redukuje naprężenie płynięcia nadplastycznego, a dodanie jonu o większym promieniu zwiększa to naprężenie. Autor rozprawy przeprowadził pomiary szybkości odkształcania nadplastycznego ceramiki cyrkonowej domieszkowanej kilkoma tlenkami o zawartości molowej 0.5 i 1% (Tab. 6 i Rys. 26 [43]). W tym wypadku również można mówić o silnym wpływie domieszek na odkształcanie nadplastyczne, ale brak jest zależności szybkości odkształcania od promienia jonowego kationu domieszki. Widoczna jest za to wyraźna zależność od koncentracji domieszki.



Rys. 25. Wpływ 0.2% mol domieszki (kationu) na podatność na odkształcanie nadplastyczne ceramiki 3Y-TZP na podstawie [42]. Rys. 25a pokazuje zależność między odkształceniem a naprężeniem. Test wykonano w temperaturze 1673 K w powietrzu na rozciąganie. Szybkość początkowa odkształcania wynosiła $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Rys. 25b pokazuje o ile zmieniło się naprężenie przy odkształceniu o 10% domieszkowanej próbki w porównaniu do próbki z czystego ZrO_2 w funkcji wielkości promienia jonowego kationu domieszki.

Fig. 25. Influence of 0.2% mol cation doping of 3Y-TZP on superplastic susceptibility [42]. Fig. 25a shows stress-strain curves for samples deformed at 1673 K in air in a tensile test under an initial strain rate of $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Fig. 25b shows a plot of stress change $\Delta\sigma = \sigma_{\text{doped}} - \sigma_{\text{undoped}}$ against ionic radius of dopant cation for 10% of strain.

Tabela 6. Rodzaje otrzymanych próbek ceramiki cyrkonowej z dodatkiem 0.5% mol domieszki (oznaczone jako 05) i z dodatkiem 1% mol domieszki (oznaczone jako 1) wg [43].

Table 6. Obtained zirconia samples with various 0.5% mol (marked as 05) and 1% mol (marked as 1) dopants [43].

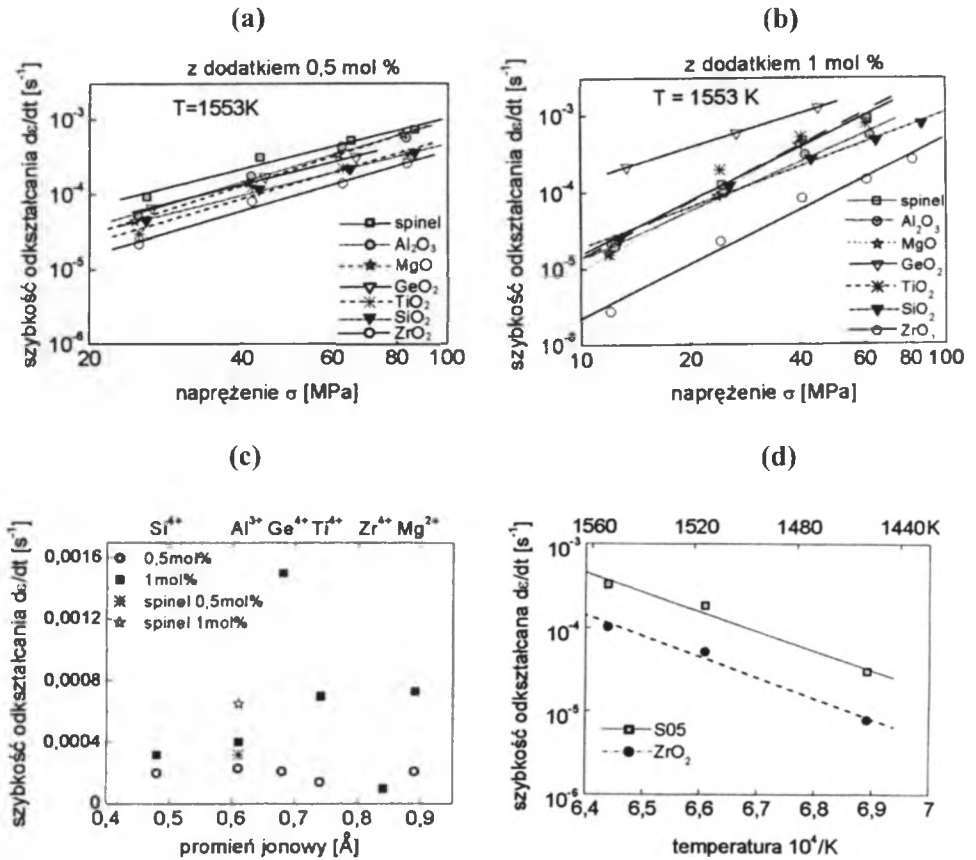
| oznaczenie próbek | dodatek | gęstość (g/cm ³) | wielkość ziaren d (μm) |
|-------------------|--|------------------------------|------------------------|
| ZrO ₂ | - | 5.83 | 0.29±0.10 |
| Al05 | Al ₂ O ₃ | 5.89 | 0.19±0.09 |
| Si05 | SiO ₂ | 5.94 | 0.23±0.05 |
| Mg05 | MgO | 5.90 | 0.18±0.12 |
| S05 | MgAl ₂ O ₄ (spinel) | 5.89 | 0.27±0.13 |
| Ge05 | GeO ₂ | 5.91 | 0.15±0.08 |
| Ti05 | TiO ₂ | 5.82 | 0.18±0.09 |

Tabela 6. cd.

| oznaczenie próbek | dodatek | gęstość (g/cm ³) | wielkość ziaren d (μm) |
|-------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------|
| All | Al ₂ O ₃ | 5.91 | 0.36±0.09 |
| Si1 | SiO ₂ | 5.87 | 0.27±0.07 |
| Mg1 | MgO | 5.90 | 0.28±0.06 |
| S1 | MgAl ₂ O ₄ | 5.92 | 0.32±0.04 |
| Ge1 | GeO ₂ | 5.89 | 0.34±0.05 |
| Ti1 | TiO ₂ | 5.95 | 0.34±0.08 |

Gęstości próbek nie były mniejsze niż 95% gęstości teoretycznej. Próbki spiekano w temperaturze 1623 K przez 2h w powietrzu z proszku chińskiej firmy Zhongshun Sci& Tech. [43]. Zawartość innych tlenków (poza tlenkiem itru i hafnu) w proszku tej firmy nie przekraczała 0.03 wag.%. Zawartość HfO₂ wynosiła ~ 1.4% mol.

Znaczne zwiększenie się podatności na odkształcanie nadplastyczne tetragonalnego ZrO₂ pod wpływem dodatków GeO₂ i TiO₂ zaobserwowano również w pracy [44] (zawartość 1% mol) i w [45] gdzie dodawano po 2% mol obu tlenków osobno, a także oba tlenki razem po 1 i 2% mol. Z kolei w pracy [46] stwierdzono znaczny spadek energii aktywacji dyfuzji w domieszkowanej 1% mol GeO₂ ceramice cyrkonowej (z wartości 530 do 429 kJ/mol) w porównaniu z niedomieszkowaną świadczący o wzmocnieniu procesów dyfuzyjnych. Spadek energii aktywacji ceramiki cyrkonowej po dodaniu spinelu zaobserwowano w [43] (Rys. 26d).



Rys. 26. Zależność szybkości odkształcania nadplastycznego tetragonalnej ceramiki cyrkonowej stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 od naprężenia (a) i (b) promienia jonowego wprowadzonych kationów (c) oraz temperatury (d). Pomiary przeprowadzono w teście na zginanie czteropunktowe. Punkty na Rys. 26c wyznaczono dla naprężenia $\sigma = 50$ MPa i $T = 1553$ K. Punkt dla Zr^{4+} odpowiada czystej ceramice cyrkonowej, a punkt dla dodatku spinelu ($MgAl_2O_4$, Al^{3+}). Wartości parametru n wyliczone metodą najmniejszych kwadratów z położenia prostych na Rys. 26a i b oscylują wokół 2 w zakresie od 1.7 dla GeO_2 i S05 do 2.4 dla ZrO_2 i w zakresie od 1.5 dla GeO_2 do 2.7 dla MgO . Wartości energii aktywacji Q (dla $\sigma = 50$ MPa) wyznaczone z wykresów na Rys. 26d wynoszą odpowiednio 447 i 477 kJ/mol dla S05 i ZrO_2 [43].

Fig. 26. Strain rate vs. stress (a) and (b) ionic radius of dopant cation (c) and inverse absolute temperature (d) for 3% mol Y_2O_3 tetragonal zirconia ceramics. Measurements were made in four bending test. Points in Fig. 26c were calculated for $\sigma = 50$ MPa and $T = 1553$ K. The point for Zr^{4+} corresponds with undoped zirconia, but Al^{3+} corresponds with zirconia doped Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$. Values of n were calculated with the least square method from plots on Fig. 26a and b are about 2 in the range 1.7 for GeO_2 and S05 to 2.4 for pure ZrO_2 and in the range of 1.5 for GeO_2 to 2.7 for MgO . Values for activation energy Q (for $\sigma = 50$ MPa) calculated from Fig. 26d are accordingly for S05 and ZrO_2 447 and 477 kJ/mol [43].

Zmiany podatności nadplastycznej ceramiki cyrkonowej w funkcji zawartości GeO_2 zestawiono w Tab. 7.

Tabela 7. Wpływ zawartości GeO_2 na podatność nadplastyczną ceramiki cyrkonowej na podstawie danych literaturowych.

Table 7. Influence of GeO_2 content on superplastic susceptibility of zirconia ceramics based on literature data.

| Zawartość GeO_2 (% mol) | $\Delta\sigma$ (MPa) | Maksymalne odkształcenie (%) | Litera- tura |
|----------------------------------|----------------------|------------------------------|-----------------|
| 0.2 | -3.5 | ~ 100 | [42] |
| 1 | -19.4 | ~ 250 | [44] |
| 2 | -17.3 | ~ 400 | [45] |

gdzie: $\Delta\sigma$ – oznacza różnicę pomiędzy naprężeniem odpowiadającym odkształceniu 10% w temperaturze 1673 K przy szybkości początkowej rozciągania $\sim 1.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ próbki domieszkowanej i niedomieszkowanej. Wielkość ziaren wynosiła $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Maksymalne odkształcenie osiągnięte przed zniszczeniem oszacowano na podstawie wykresów zamieszczonych w cytowanych źródłach.

Autorzy pracy [45] podjęli próbę wyjaśnienia wpływu tlenków germanu i tytanu na podatność na odkształcanie nadplastyczne ZrO_2 analizując wiązania chemiczne pomiędzy jonami w badanym materiale. W tym celu przeprowadzili obliczenia (rozwiązując równanie Schrödingera) dla klastrów składających się ze 108 jonów cyrkonu, itru, tlenu oraz germanu i tytanu. W wyniku tych obliczeń otrzymali wartości funkcji charakteryzujących tzw. stopień jonowości i kowalencyjności wiązań. Stwierdzono, że wprowadzenie jonów germanu i tytanu do ZrO_2 powoduje zmniejszenie się stopnia jonowości i zwiększenie kowalencyjności kationowo-tlenowych wiązań w analizowanych klastrach, i co za tym idzie zmniejsza się siła wiązań pomiędzy kationami i anionami. W związku z tym zwiększa się ruchliwość kationów, a więc i współczynnik dyfuzji co pociąga za sobą, zgodnie z zależnością (2), zwiększenie szybkości odkształcania nadplastycznego. Zwiększenie się kowalencyjności wiązań powoduje również zmniejszenie tzw. efektywnego promienia jonowego zdefiniowanego w [45] jako:

$$R_{ef} = (1-z)R_{Zr} + zR_M, \quad (22)$$

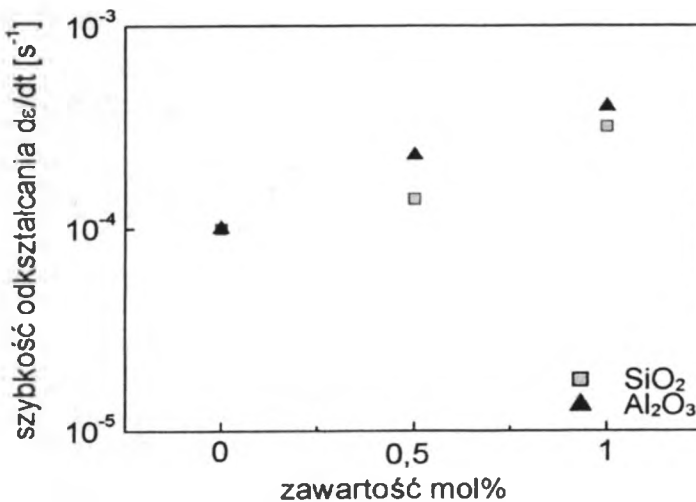
gdzie: R_{ef} - efektywny promień, R_{Zr} i R_M – promienie jonowe Zr^{4+} i M^{4+} (M^{4+} oznacza czterowartościowy kation), z – zawartość molowa dodawanego tlenku MO_2 .

Tym można więc tłumaczyć zależność podatności na odkształcanie nadplastyczne od promienia jonowego wprowadzanego kationu obserwowane na Rys. 25b [42] oraz

w pracy [45]; rozważania te dotyczą jednak jedynie czterowartościowych kationów, nie odnoszą się więc do jonów Al^{3+} oraz Mg^{2+} .

Badania przeprowadzone w [44] za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego na domieszkowanej 1% mol GeO_2 ceramice cyrkonowej wykluczyły istnienie fazy szklistej na granicach ziaren. Koresponduje to z wynikami z pracy [47], w której określono granicę rozpuszczalności GeO_2 w ZrO_2 na $\sim 3.5\%$ mol. Dla porównania ta granica rozpuszczalności np. dla SiO_2 wynosi $\sim 0.6\%$ mol [48], dla Al_2O_3 $\sim 0.5\%$ mol [49], a dla TiO_2 $\sim 20\%$ mol [50]. Oznacza to, że dla zawartości 1% mol cała domieszka GeO_2 i TiO_2 lokuje się w ziarnach ZrO_2 , a dla pozostałych nadwyżka ponad granicę rozpuszczalności gromadzi się w punktach potrójnych tworząc tam fazę szklistą w przypadku SiO_2 [48] lub fazę polikrystaliczną jak w przypadku Al_2O_3 [51-52]. Być może właśnie dlatego Al_2O_3 i SiO_2 w mniejszym stopniu wpływają na wzmocnienie odkształcania nadplastycznego niż GeO_2 i TiO_2 dla 1% mol zawartości domieszki (Rys. 26).

Zależność szybkości odkształcania nadplastycznego ceramiki cyrkonowej od zawartości domieszki (na przykładzie SiO_2 i Al_2O_3) przedstawiono na Rys. 27.



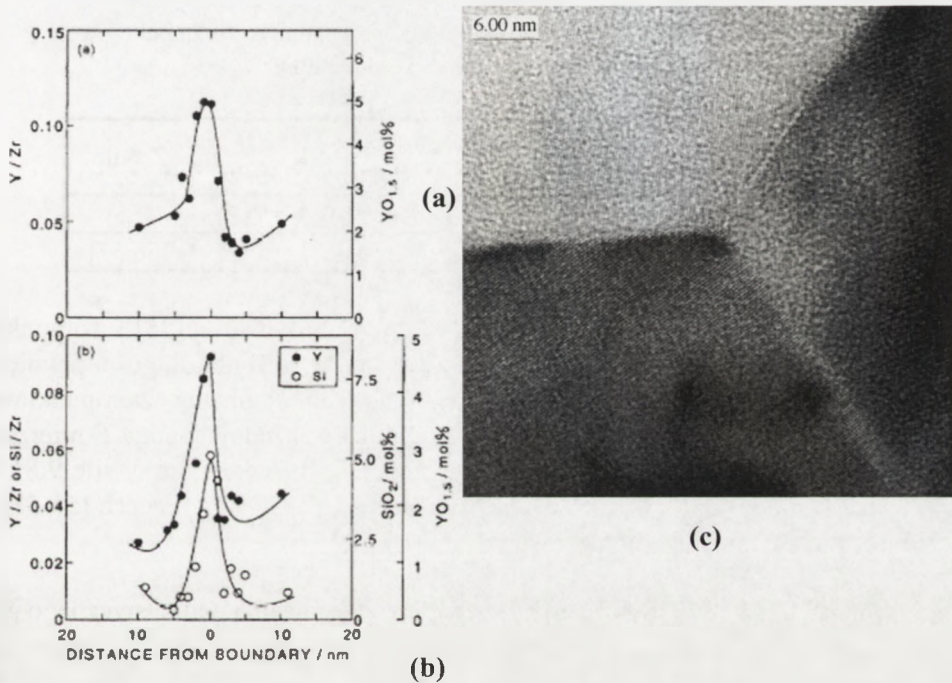
Rys. 27. Szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki cyrkonowej w funkcji zawartości SiO_2 i Al_2O_3 dla $\sigma = 50$ MPa i temperatury 1553 K [43].

Fig. 27. Strain rate for zirconia in function of SiO_2 and Al_2O_3 contents for $\sigma = 50$ MPa and at 1553 K [43].

W zakresie 0-1% mol zawartości obserwujemy wzrost szybkości odkształcania; dla SiO_2 jest to wzrost ~ 3 -krotny, a dla Al_2O_3 ~ 4 -krotny. Badania okolic granic

ziarnowych za pomocą mikroskopy rentgenowskiej typu EDS wykazują segregację jonów Si^{4+} (a także innych jonów np. Y^{3+}) w warstwie granicznej ziaren ZrO_2 (Rys. 28a-b). W przypadku domieszkowania ceramiki cyrkonowej Al_2O_3 badania mikroskopowe w [33,51-52] wykazały, że i tutaj nie tworzy się żadna faza szklista na granicach ziaren (Rys. 28c).

Powyżej granicy rozpuszczalności ($\sim 0.5\%$ mol), Al_2O_3 w ZrO_2 ziarna domieszki lokowały się w punktach potrójnych matrycy. Zwiększanie zawartości Al_2O_3 w ZrO_2 ponad granicę rozpuszczalności prowadzi do sytuacji, w której materiał zaczyna się zachowywać jak kompozyt korundowo-cyrkonowy [52], w efekcie czego szybkość odkształcania maleje w funkcji zawartości tego tlenku.



Rys. 28. Rozkład Y_2O_3 i SiO_2 w pobliżu granicy między ziarnami ZrO_2 w ceramice 3Y-TZP czystej (a) i domieszkowanej 5 wag.% SiO_2 (b) z [53] oraz zdjęcie z transmisyjnego mikroskopy elektronowego wysokiej rozdzielczości styku trzech ziaren w próbce z ceramiki cyrkonowej z dodatkiem 0.31% mol Al_2O_3 (badania własne przeprowadzone w [33]) (c).

Fig. 28. Y_2O_3 and SiO_2 distribution near the grain boundary in 3Y-TZP undoped (a) and SiO_2 (5 wt%) doped (b) [53] and HRTEM micrograph of threefold point joining in zirconia sample doped 0.31% mol Al_2O_3 (own studies in [33]) (c).

5.3. Ceramika korundowa Al_2O_3

Ceramika korundowa Al_2O_3 posiada kilka odmian krystalograficznych, ale zastosowanie praktyczne jako materiał konstrukcyjny ma tylko odmiana alfa (korund) krystalizująca w układzie heksagonalnym [54-55]. Dostępność i niska cena surowców z których otrzymuje się ceramikę korundową, prosta technologia wytwarzania oraz szereg jej własności mechanicznych, elektrycznych i cieplnych opisanych w [54-55] powodują, że jest to najbardziej popularne konstrukcyjne tworzywo ceramiczne. Tabela 8 zawiera przykładowe dane dot. własności mechanicznych w temperaturze pokojowej ceramiki korundowej o zawartości $Al_2O_3 \geq 99.5\%$ i gęstości $\geq 98\%$ gęstości teoretycznej wynoszącej 3.984 g/cm^3 [55], a także prac własnych [56-57].

Tabela 8. Własności mechaniczne ceramiki korundowej w temperaturze pokojowej.

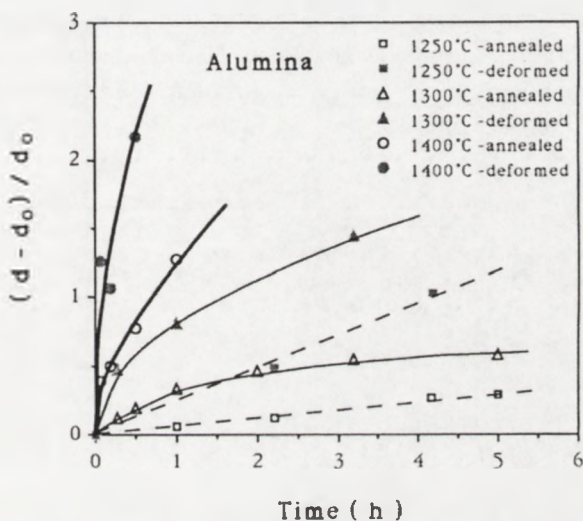
Table 8. Mechanical properties of alumina at room temperature.

| d (μm) | σ_c (MPa) | K_{Ic} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) | E (GPa) | HV (GPa) | Źródło |
|--------------------------|---------------------|---|--------------|---------------|---------|
| 5 | 380 (50) | 3.5 (0.5) | 416 (30) | 15 (2) | [55] |
| 6 (4) | 353 (34) | 4.1 (0.2) | 380 | 15 (2) | [56,57] |

gdzie: σ_c oznacza wytrzymałość na zginanie czteropunktowe w [55] i trójpunktowe w [56], K_{Ic} – odporność na pękanie wyznaczono w [55] dla długości pęknięcia $300 \mu\text{m}$ (wprowadzonej wgłębniakiem Vickersa) na próbce zginanej czteropunktowo, a w [56] na próbce z karbem zginanej trójpunktowo. Moduł Younga E mierzono metodą ultradźwiękową, a twardość HV wgłębniakiem Vickersa przy sile 9.81 N . Ceramikę w pracy [55] spiekano w temperaturze $\sim 1973 \text{ K}$, a w pracach [56-57] w 1983 K przez 6 h w powietrzu.

W pracach [20, 29, 58-62] podjęto badania odkształcania nadplastycznego próbek wykonanych z ceramiki korundowej. Podstawowym problemem okazało się otrzymanie ceramiki o ziarnach mniejszych niż $1 \mu\text{m}$ i o gęstości nie mniejszej niż 98% gęstości teoretycznej. Spiekanie ceramiki korundowej bez żadnych dodatków w temperaturach wyższych od 1573 K powodowało znaczny wzrost wielkości ziaren. Zastosowanie temperatur niższych wymagało starannego przygotowania proszków do spiekania tak aby wyeliminować tworzenie się aglomeratów w trakcie prasowania próbek [29, 58]. Takie próbki z wyjściowych proszków firmy Taimei o dużej czystości ($>99.99\%$) udało się otrzymać autorom pracy [58]. Ceramika spiekana w temperaturze 1523 K przez 4 h w powietrzu miała ziarna o wielkości $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Wielkość ziaren określano metodą siecznych. Średnią wielkość ziarna zdefiniowano mnożąc średnią długość siecznej przez 1.56 .

Próbki z tej ceramiki (mające kształt prostopadłościanów) poddano następnie testowi na ściskanie w temperaturach od 1523 do 1673 K. Wyliczony z wykresów $d\varepsilon/dt = f(\sigma)$ współczynnik potęgowy n wynosił ~ 1.7 , a energia aktywacji $Q = 460$ kJ/mol. Dane te wyznaczono dla wielkości odkształcenia $\varepsilon = 0.02$. Jak się okazało większe odkształcenia ε (na poziomie 0.3) powodowały znaczny wzrost wielkości ziaren (Rys. 29 z [58]). Jak widać z Rys. 29 wygrzewanie poniżej 1573 K nie powoduje istotnego wzrostu wielkości ziaren ceramiki korundowej. Jeżeli jednak towarzyszy temu odkształcanie próbki to wzrost ten staje się już znaczący co powoduje „utwardzanie się” odkształcanych próbek, powstawanie wad (tzw. kawitacji) w materiale, co prowadzi w efekcie do ich zniszczenia.

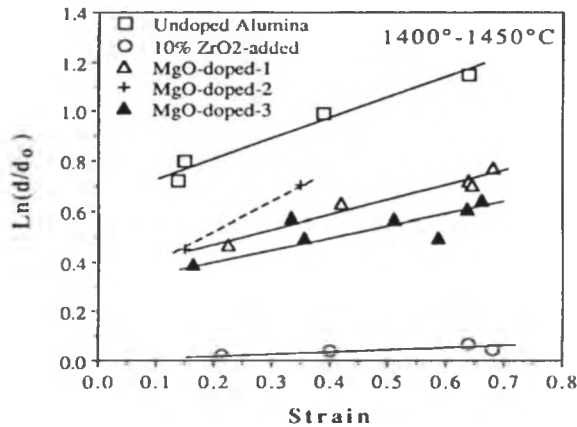


Rys. 29. Wzrost wielkości ziaren w funkcji czasu odkształcania (wzrost dynamiczny) lub wygrzewania (wzrost statyczny) w próbkach z czystej ceramiki korundowej odkształcanych nadplastycznie [58].

Fig. 29. Grain size growth in function of deformation time (dynamic growth) and annealing time (static growth) in superplastic deformed alumina [58].

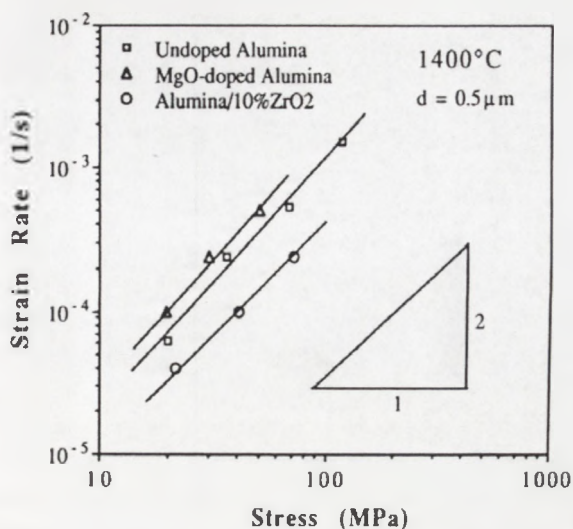
Z praktycznego punktu widzenia czysta ceramika korundowa nie nadaje się więc do formowania kształtowego metodą odkształcania nadplastycznego. W celu ograniczenia wzrostu ziaren w trakcie zarówno spiekania jak i odkształcania nadplastycznego można wprowadzić do ceramiki domieszki np. MgO czy ZrO₂ [20, 59, 62]. Na Rys. 30 [59] przedstawiono zależność wzrostu wielkości ziaren od wielkości odkształcenia dla ceramik badanych w pracach [20, 59, 63] różniących się między sobą składem i zawartością dodatków. W pracy [59] ceramikę na bazie proszku firmy Taimei z dodatkiem 200 ppm MgO spiekano w temperaturze 1593 K przez 2h, a z dodatkiem 10 obj.% ZrO₂ w temperaturze 1753 K przez 2 h.

Z wyjątkiem danych dla próbek z ZrO_2 żadna prosta na Rys. 30 nie przechodzi przez początek układu współrzędnych co świadczy o występowaniu tzw. statycznego wzrostu wielkości ziaren. Niemniej jednak główne znaczenie ma tzw. dynamiczny wzrost wielkości ziaren w wyniku odkształcania nadplastycznego. Przykładowo: dla nie domieszkowanej próbki o wielkości początkowej ziarna $0.51 \mu m$ odkształcanej z szybkością $3 \times 10^{-4}/s$ w temperaturze $1673 K$ średnie ziarno osiągnęło po 2000 s rozmiar $1.6 \mu m$, w tym samym czasie w jedynie wygrzewanej próbce średnie ziarno rozrosło się do $0.9 \mu m$ [59]. Dodatek ZrO_2 zredukował prawie całkowicie niekorzystny rozrost ziaren podczas, gdy dodatek MgO tylko częściowo. Interesujący jest wpływ dyskutowanych domieszek na szybkość odkształcania nadplastycznego w funkcji naprężenia (Rys. 31). Okazuje się że domieszka MgO zwiększa szybkość odkształcania, gdy tymczasem dodatek ZrO_2 obniża ją. Występuje więc tu podobne zjawisko wpływu domieszek na własności nadplastyczne matrycy jak w przypadku omówionej wcześniej ceramiki cyrkonowej. Problem ten będzie szczegółowo dyskutowany w dalszej części pracy.



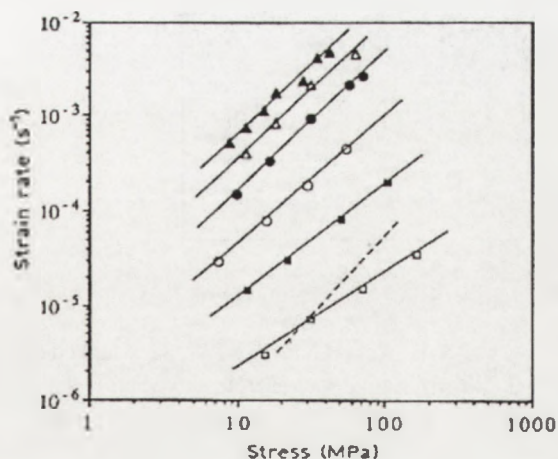
Rys. 30. Znormalizowana wielkość ziaren w funkcji odkształcenia (przy ściskaniu) dla różnych ceramik korundowych [59]: MgO-doped-1 – 200 ppm MgO, $d_0 = 0.53 \mu m$, temperatura testu $T = 1673 K$ [59]; MgO-doped-2 – 500 ppm MgO, $d_0 = 1.17 \mu m$, $T = 1723 K$ [63]; MgO-doped-3 – 0.25% wag MgO, $d_0 = 1.6 \mu m$, $T = 1693 K$ [20]. Próbkę oznaczoną jako Undoped Alumina o $d_0 = 0.51 \mu m$ i 10% ZrO_2 – added (objętościowo) o $d_0 = 0.5 \mu m$ były badane w pracy [59] w temperaturze $1673 K$.

Fig. 30 Normalized grain size in function of deformation (in compression test) for different alumina ceramics [59]: MgO-doped-1 – 200 ppm MgO, $d_0 = 0.53 \mu m$, $T = 1673 K$ [59]; MgO-doped-2 – 500 ppm MgO, $d_0 = 1.17 \mu m$, $T = 1723 K$ [63]; MgO-doped-3 – 0.25% wag MgO, $d_0 = 1.6 \mu m$, $T = 1693 K$ [20]. Samples marking as Undoped Alumina with $d_0 = 0.51 \mu m$ and 10% ZrO_2 -added (vol.) with $d_0 = 0.5 \mu m$ were measured in [59] at $T = 1673 K$.



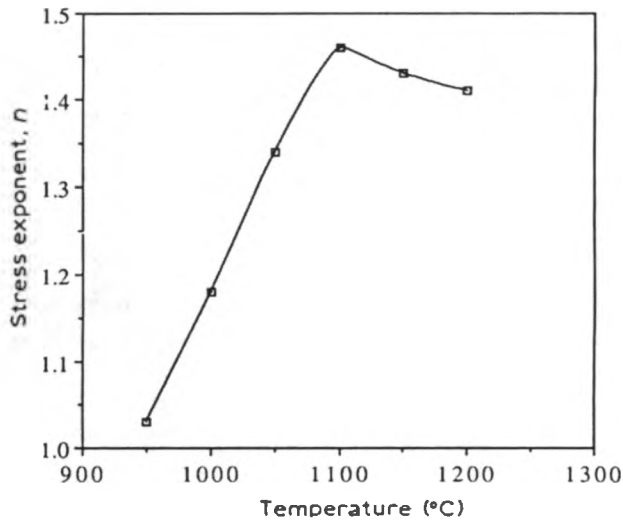
Rys. 31. Szybkość odkształcania ceramiki korundowej czystej i z dodatkami w funkcji naprężenia w temperaturze 1673 K dla ściskania [59]. Dane te wyznaczono dla wielkości odkształcenia $\varepsilon = 0.02$. Wyliczony z wykresów współczynnik n ma wartość ~ 2 .
Fig. 31. Relationship between strain rate and flow stress at 0.02 strain at 1673 K for pure and doped alumina. Calculated from the plots parameter n is about 2 [59].

Innym sposobem „uplastycznienia” ceramiki korundowej (poza ograniczeniem wzrostu wielkości ziaren) jest wprowadzenie dodatków szklotwórczych [60] lub zwiększających szybkość dyfuzji [61]. W pracy [60] do wyjściowego proszku Al_2O_3 firmy Taimei dodawano po 0.9% mol TiO_2 i CuO oraz po 0.1% mol B_2O_3 i MgO . Ceramikę spiekano w temperaturze 1343 K przez 1h uzyskując gęstość równą 98.5% teoretycznej i średnią wielkość ziarna $d = 0.3 \mu\text{m}$. Test odkształcania nadplastycznego przeprowadzono na próbkach na ściskanie (jak w [58]) w zakresie temperatur od 1223 do 1473 K (Rys. 32–34).



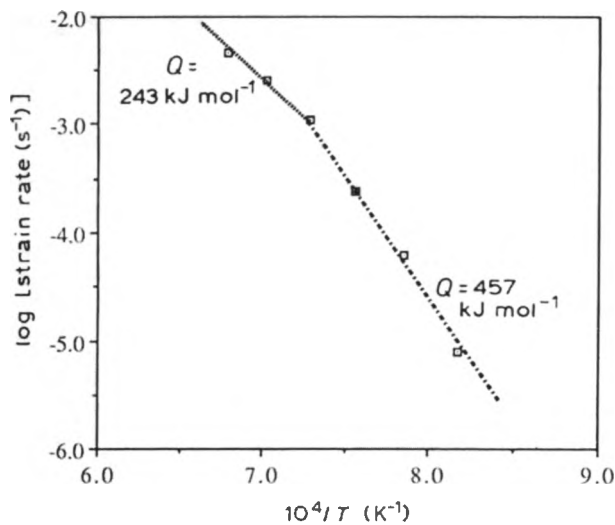
Rys. 32. Szybkość odkształcania ceramiki korundowej z dodatkami szklotwórczymi w funkcji naprężenia dla ściskania w temperaturach: \square - 1223 K, \blacksquare - 1273 K, \circ - 1323 K, \bullet - 1373 K, Δ - 1423 K i \blacktriangle - 1473 K wg [60]. Linia przerywaną zilustrowano zależność dla czystej ceramiki korundowej ($d = 0.5 \mu\text{m}$) badanej w temperaturze 1523 K [58].

Fig. 32. Flow stress-strain rate relationship for the glass additives doped alumina at various temperatures: \square - 1223 K, \blacksquare - 1273 K, \circ - 1323 K, \bullet - 1373 K, Δ - 1423 K and \blacktriangle - 1473 K [60]. The broken line is for a pure alumina ($d = 0.5 \mu\text{m}$) at 1523 K [58].



Rys. 33. Temperaturowa zależność wielkości wykładnika naprężeniowego n wyznaczonego na podstawie wykresów z Rys. 32 [60].

Fig. 33. Temperature dependence of the stress exponent, n (calculated from Fig. 32) [60].



Rys. 34. Szybkość odkształcania domieszkowanej ceramiki korundowej z Rys. 32 w funkcji odwrotności temperatury dla naprężenia $\sigma = 40$ MPa i wyznaczone stąd energie aktywacji Q dla dwóch zakresów temperatur: $Q = 457$ kJ/mol dla $T < 1373$ K oraz 243 kJ/mol dla $T > 1373$ K [60].

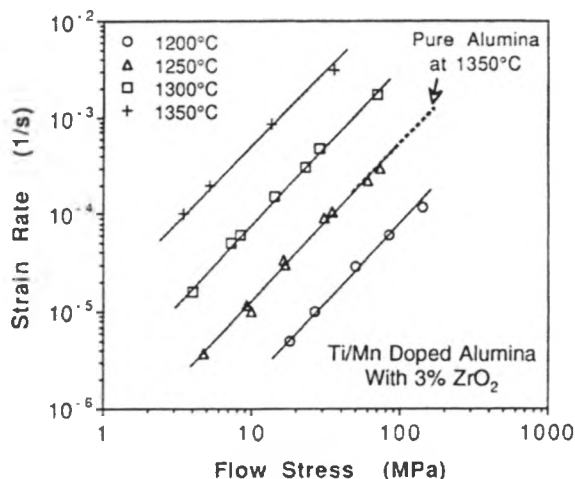
Fig. 34. Temperature dependence of strain rate for the doped alumina at 40 MPa from Fig. 32. The values for the activation energy Q are indicated for the two temperature ranges: $Q = 457$ kJ/mol for $T < 1373$ K and 243 kJ/mol for $T > 1373$ K [60].

Jak widać zastosowane w pracy [60] dodatki obniżyły temperaturę odkształcania ceramiki korundowej o ~ 300 K. Ekstrapolując dane dla czystej ceramiki korundowej dla temperatury 1523 K (Rys. 32 – linia przerywana) do 1473 K i porównując je z danymi dla domieszkowanej ceramiki z Rys. 32 w tej temperaturze można stwierdzić wzrost szybkości odkształcania o $\sim 10^4$. Punkt mięknięcia wprowadzonego szkliwa mieści się w zakresie temperatur od 1323–1373 K [60] co ma wyraźny związek z tym, że wartość współczynnika n rośnie od 1 do ~ 1.5 w funkcji temperatury (Rys. 33) osiągając maksimum w 1373 K oraz, że energia aktywacji Q maleje znacznie powyżej tej temperatury (Rys. 34). Odształcaniu nadplastycznemu omawianych próbek towarzyszył jednak znaczny wzrost wielkości ziaren (głównie w kierunku prostopadłym do działania siły) szczególnie dla temperatur wyższych od 1373 K. W związku z tym wyniki prezentowane na Rys. 32 otrzymano dla odkształcenia 0.05. Materiał ten nie nadawał się do badań w teście na rozciąganie gdyż odkształcanie powyżej 0.15 prowadziło do zniszczenia próbek ponieważ pojawienie się dużych ziaren powodowało powstawanie znacznych lokalnych spięrzeń naprężeń, a te z kolei prowadziły do powstawania pęknięć szczególnie przy większych szybkościach odkształceń.

Polepszenie własności nadplastycznych ceramiki korundowej poprzez zwiększenie szybkości dyfuzji jonów matrycy było celem pracy [61]. Autorzy tej pracy do wspomnianego powyżej korundowego proszku firmy Taimei dodawali po 1% mol TiO_2 i MnO oraz ZrO_2 (0.1 lub 3% mol), 0.1% mol MgO i 0.05% mol Y_2O_3 . Sprasowane izostatycznie próbki (dwóch zestawów różniących się zawartością ZrO_2) w postaci prostopadłościanów do badań na ściskanie spiekano w temperaturze 1503 K (0.1% mol ZrO_2) i w 1523 K (3% mol ZrO_2) w powietrzu przez 1 h. Średnie wielkości ziaren wynosiły odpowiednio 0.71 i 0.66 μm . Wielkość ziaren określano metodą siecznych LI. Średnią wielkość ziarna zdefiniowano mnożąc średnią długość siecznej przez 1.56.

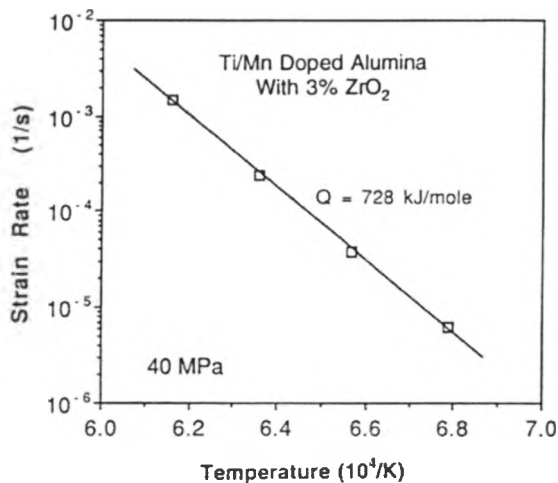
Próbki odkształcano w zakresie temperatur 1473–1623 K. Okazało się, że obydwa zestawy wykazywały tę samą zależność $d\varepsilon/dt = f(\sigma)$. Na Rys. 35 przedstawiono szybkość odkształcania nadplastycznego w funkcji naprężenia, a na Rys. 36 w funkcji odwrotności temperatury na przykładzie ceramiki z dodatkiem 3 % mol ZrO_2 .

Jak wynika z Rys. 35 oraz obliczeń uwzględniających różnicę wielkości ziaren ceramiki czystej z [58] i z dodatkami (przy założeniu, że wykładnik potęgowy przy wielkości ziarna $p = 2$) ww. domieszki tlenkowe spowodowały wzrost szybkości odkształcania o ~ 70 razy (inaczej: obniżyły temperaturę odkształcania o ~ 100 K). Nie jest to może rezultat tak imponujący jak w przypadku ceramiki z dodatkiem szkliwa [60] omawianym wcześniej nie mniej jednak, jak pokazały badania mikrostrukturalne wykonane [61] na mikroskopie skaningowym, nie zanotowano w tym wypadku tak dużego wzrostu wielkości ziaren jak w [60]. Interesujące jest również to, że wartość wykładnika potęgowego naprężeniowego n dla domieszkowanej ceramiki [61] wynosi dla wszystkich badanych temperatur ~ 1.7 . Ta sama wartość otrzymana



Rys. 35. Szybkość odkształcania ceramiki korundowej z dodatkami 1% mol TiO_2 , 1% mol MnO i 3% mol ZrO_2 ($d = 0.66 \mu\text{m}$) w funkcji naprężenia dla ściskania w różnych temperaturach wg [61]. Linia przerywana odpowiada czystej ceramice korundowej ($d = 0.5 \mu\text{m}$) badanej w [58] w temperaturze 1623 K.

Fig. 35. Relationship between strain rate and flow stress at various temperatures for 1% mol TiO_2 , 1% mol MnO , and 3% mol ZrO_2 doped alumina [61]. The dashed line is for pure alumina ($0.5 \mu\text{m}$) at 1623 K from [58].



Rys. 36. Szybkość odkształcania domieszkowanej ceramiki korundowej z Rys. 35 w funkcji odwrotności temperatury dla naprężenia $\sigma = 40 \text{ MPa}$ i wyznaczona stąd energia aktywacji Q [61].

Fig. 36. Strain rate as a function of reciprocal temperature for doped alumina (Fig. 35) at $\sigma = 40 \text{ MPa}$ and calculated hence value of activation energy Q [61].

została dla czystej ceramiki korundowej [58], a jednocześnie energia aktywacji Q ceramiki [61] jest równa 728 kJ/mol i jest znacznie większa niż dla ceramiki [58] ($Q = 460$ kJ/mol). Badania mikroskopowe nie wykazały obecności innej fazy poza Al_2O_3 w przypadku składu z 0.1 % mol ZrO_2 oraz występowanie nanometrycznych tetragonalnych ziaren ZrO_2 (stabilizowane TiO_2) w punktach potrójnych w ceramice z dodatkiem 3 % mol ZrO_2 .

5.4. Wpływ niektórych tlenków na własności nadplastyczne ceramiki korundowej

Wyniki badań przedstawione w poprzednim rozdziale wskazują na znaczny wpływ różnych dodatków tlenkowych na własności nadplastyczne ceramiki korundowej. Opisane tam działania miały na celu otrzymanie nadplastycznej ceramiki korundowej. Użyte dodatki redukowały wzrost wielkości ziaren, wprowadzały fazę szklistą lub zwiększały współczynnik dyfuzji. Zastosowanie ceramiki korundowej jako materiału konstrukcyjnego do wykonania elementów pracujących w wysokich temperaturach i pod obciążeniem wymaga z kolei użycia dodatków podwyższających odporność materiału na pełzanie. W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione wyniki badań wpływu różnych dodatków tlenkowych zwiększających lub zmniejszających pełzanie lub płynięcie nadplastyczne ceramiki korundowej.

Istotnym dodatkiem, o którym była już mowa w poprzednim rozdziale, jest ZrO_2 . W [59,61] stwierdzono, że dodanie ZrO_2 do ceramiki korundowej redukuje wzrost ziaren, ale jednocześnie spowalnia odkształcanie nadplastyczne tworzywa [59]. W pracy [64] badano wpływ dodatku ZrO_2 na pełzanie (płynięcie nadplastyczne) ceramiki korundowej. Materiały badane w pracy [64] przedstawiono w Tab. 9.

Tabela 9. Próbki z ceramiki korundowej badane w pracy [64].

Table 9. Alumina samples from [64].

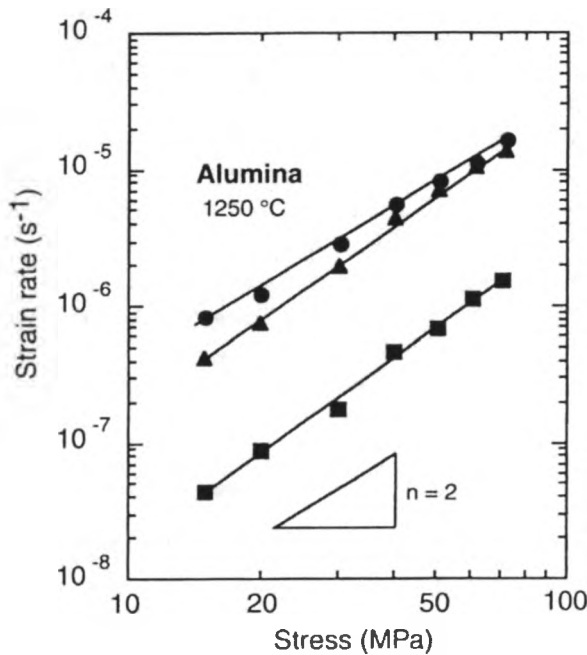
| Materiał | Temperatura spiekania (K) | Gęstość (g/cm^3) | Gęstość względna (%) | Wielkość ziaren (μm) |
|----------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| Czysta ceramika korunda | 1573 | 3.95 | 99.1 | 1.1 |
| Domieszkowana 0.01% mol Zr | 1623 | 3.92 | 98.4 | 0.82 |
| Domieszkowana 0.1% mol Zr | 1673 | 3.87 | 97.1 | 0.68 |

Podobnie jak w poprzednio cytowanych pracach użyto wyjściowego proszku Al_2O_3 firmy Taimei z domieszkami: 30 ppm Si, < 10 ppm Ca i < 5ppm Mg. Próbki domieszkowano Zr 0.01% mol (110 ppm Zr, 30 ppm Si, <10 ppm Ca i <5 ppm Mg) oraz Zr 0.1% mol (1030 ppm ZrO_2 , 50 ppm Si, <10 ppm Ca i < 5ppm Mg). Wielkość

ziaren określano metodą siecznych. Średnią wielkość ziarna zdefiniowano mnożąc średnią długość siecznej przez 1.78.

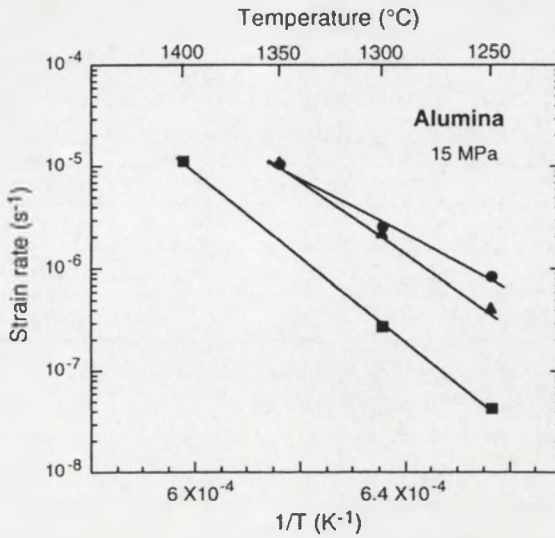
(Autorzy pracy [64] używają pojęcia zawartości wprowadzonych pierwiastków zmierzoną za pomocą spektrometru emisyjnego. Oczywiście w badanych materiałach mamy do czynienia z tlenkami tych pierwiastków).

Z materiałów wymienionych w Tab. 9 przygotowano próbki na rozciąganie i przeprowadzono pomiary szybkości odkształcania w funkcji przyłożonego naprężenia rozciągającego w zakresie temperatur od 1523 do 1673 K. Wyniki pomiarów pokazujące redukujący wpływ dodatku ZrO_2 przedstawiono na Rys. 37-39.



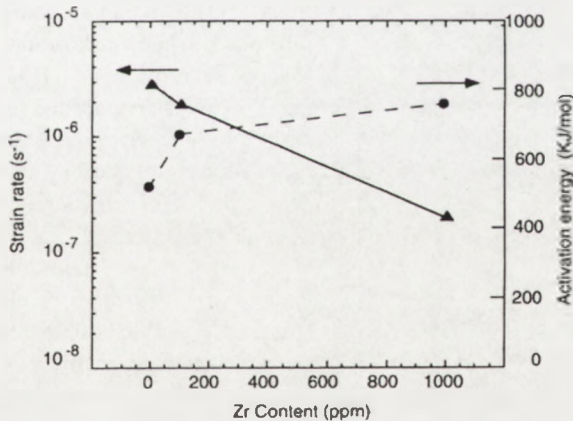
Rys. 37. Szybkość odkształcania ceramiki korundowej z w funkcji naprężenia dla rozciągania w temperaturze 1523 K: ● - niedomieszkowana, ▲ - domieszkowana 0.01% mol Zr, ■ - domieszkowana 0.1% mol Zr [64]. Szybkości odkształcania dla domieszkowanego Al_2O_3 znormalizowano do wielkości ziarna $1.1 \mu m$ (niedomieszkowanej ceramiki) przyjmując $p = 1$ (wzór (2)).

Fig. 37. Strain rate versus stress for alumina at 1523 K: ● - undoped, ▲ - 0.01% mol Zr-doped, ■ - 0.1% mol Zr-doped [64]. The strain for doped alumina was plotted at the normalized grain size of undoped alumina for $d = 1.1 \mu m$ and $p = 1$ (Eq. 2).



Rys. 38. Szybkość odkształcania ceramiki z Rys.37 w funkcji odwrotności temperatury dla naprężenia $\sigma = 15$ MPa: ● - ceramika niedomieszkowana, ▲ - domieszkowana 0.01% mol Zr, ■ domieszkowana - 0.1% mol Zr [64]. Szybkości odkształcania dla domieszkowanego Al_2O_3 znormalizowano do wielkości ziarna $1.1 \mu\text{m}$ (niedomieszkowanej ceramiki).

Fig. 38. Temperature dependence of strain rate for alumina ceramics from Fig. 37 at $\sigma = 15$ MPa: ● - undoped, ▲ - doped 0.01% mol Zr, ■ - doped 0.1% mol Zr [64]. The strain rate for doped alumina was plotted at the normalized grain size of undoped alumina for $d = 1.1 \mu\text{m}$.



Rys. 39. Wpływ domieszkowania ZrO_2 na własności nadplastyczne ceramiki korundowej [64]. Szybkość odkształcania ▲ mierzono w temperaturze 1523 K i pod naprężeniem $\sigma = 30$ MPa. Energię aktywacji ● wyznaczono z Rys. 38 dla $\sigma = 15$ MPa.

Fig. 39. Effect of zirconia doping on some superplastic properties of alumina [64]. Strain rate ▲ was measured at 1523 K at $\sigma = 30$ MPa. Activation energy ● was calculated from Fig. 38 for $\sigma = 15$ MPa.

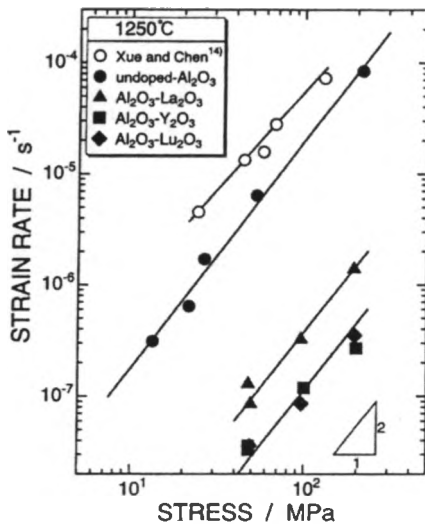
Zmierzone wartości parametru $n \approx 2$ (Rys. 37), a energii aktywacji Q (Rys. 38 i 39) w funkcji zawartości Zr zebrano w Tab. 10.

Tabela 10. Energia aktywacji Q dla ceramiki korundowej w funkcji zawartości Zr [64].

Table 10. Values of activation energy in function of Zr contents [64].

| Materiał | Q (kJ/mol) |
|-------------------------------------|--------------|
| Niedomieszkowana ceramika korundowa | 520 |
| Domieszkowana 0.01% mol Zr | 670 |
| Domieszkowana 0.1% mol Zr | 760 |

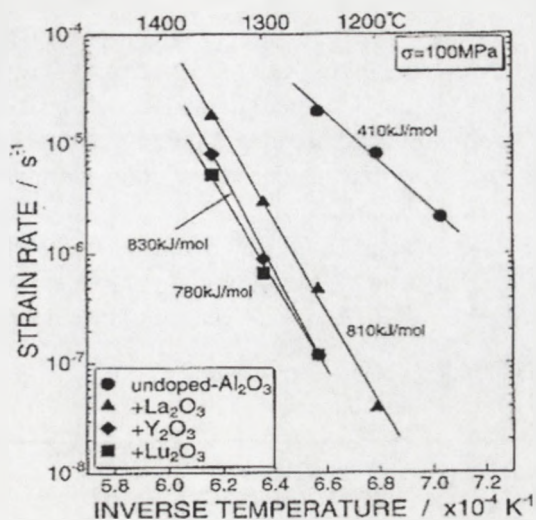
Wyniki uzyskane w pracy [64] udowodniły fakt, że niewielki dodatek ZrO_2 powoduje silny wzrost energii aktywacji w Al_2O_3 . Zauważono to już przy omawianiu wyników pracy [61] (Rys. 35-36) gdzie w ceramice korundowej domieszkowanej jednocześnie tlenkami tytanu, manganu, magnezu, itru i właśnie cyrkonu zmierzone $Q = 728$ kJ/mol. Dodatki tlenkowe bez udziału ZrO_2 i Y_2O_3 nie powodowały wzrostu Q co pokazano w pracy [60] (Rys. 34). Domieszki takich tlenków jak TiO_2 , MnO , MgO czy CuO wyraźnie zwiększają płynięcie nadplastyczne ceramiki korundowej (nie zmieniając energii aktywacji poza przypadkiem pokazanym na Rys. 34) [59-61]. Efekt ten przeważał nad redukującym szybkość odkształcania działaniem ZrO_2 i (o czym będzie mowa dalej) takim samym działaniem Y_2O_3 w przypadku ceramiki z [61] (Rys. 35 i 36). Wspomniany wcześniej Y_2O_3 , a także La_2O_3 , i Lu_2O_3 powodują wg [65-67] taki sam efekt redukcji szybkości odkształcania i wzrost energii aktywacji co i ZrO_2 . (Rys. 40 i 41).



Rys. 40. Szybkość odkształcania ceramiki korundowej: \circ - niedomieszkowanej [58] ($d = 0.5 \mu m$) oraz niedomieszkowanej i domieszkowanej (punkty zaczerpnięte) 0.045% mol: La_2O_3 , Y_2O_3 i Lu_2O_3 w funkcji naprężenia ściskającego w temperaturze 1523 K wg [65]. Ceramikę [65] (z proszku firmy Taimei o czystości 99.99%) spiekano w temperaturze 1573 K (niedomieszkowaną) i 1673 K (z dodatkami) przez 2 h w powietrzu. Ceramika niedomieszkowana [65] i domieszkowana Lu_2O_3 miały ziarna o średniej wielkości $0.9 \mu m$, a pozostałe $1 \mu m$. Wielkość ziaren określano metodą siecznych analizując zdjęcia z SEM.

Fig. 40. Strain rate vs. compressive stress for alumina: \circ - undoped [58] ($d = 0.5 \mu m$) and undoped and doped (full points) with 0.045% mol La_2O_3 , Y_2O_3 and Lu_2O_3 at 1523 K [65]. Ceramics in [65] (powder from Taimei with 99.99% purity) were sintered at 1573 K (nondoped alumina) and 1673 K

(doped) for 2 h in air. Undoped and Lu_2O_3 -doped alumina have grain size $d = 0.9 \mu m$ but the rest $1.0 \mu m$. The grain size was measured through linear intercept method using SEM photographs.



Rys. 41. Szybkość odkształcania ceramiki z Rys. 40 w funkcji odwrotności temperatury dla naprężenia $\sigma = 100$ MPa wg [65] i obliczone stąd wartości energii aktywacji Q .

Fig. 41. Plot of creep strain against inverse temperature for ceramics from Fig. 40 at $\sigma = 100$ MPa [65] and calculated hence activation energies.

W Tab.11 zebrano wartości energii aktywacji Q dla ceramiki korundowej domieszkowanej tlenkami lantanu, itru i lutenu otrzymane przez różnych autorów.

Tabela 11. Energie aktywacji Q dla ceramiki korundowej domieszkowanej La_2O_3 , Y_2O_3 i Lu_2O_3

Table 11. Activation energy Q for alumina doped with La_2O_3 , Y_2O_3 and Lu_2O_3 .

| Material | Zawartość domieszki (% mol) | Q (kJ/mol) | Źródło |
|---------------------------------------|-----------------------------|--------------|--------|
| Ceramika korundowa niedomieszkowa | 0 | 460 | [58] |
| | | 520 | [64] |
| | | 410 | [65] |
| | | 483 | [66] |
| Domieszkowana La_2O_3 | 0.005 | 776 | [66] |
| | 0.025 | 800 | [66] |
| | 0.045 | 810 | [65] |
| Domieszkowana Y_2O_3 | 0.005 | 707 | [66] |
| | 0.045 | 830 | [65] |
| | 0.050 | 685 | [66] |
| Domieszkowana Lu_2O_3 | 0.010 | 780 | [67] |
| | 0.045 | 780 | [65] |

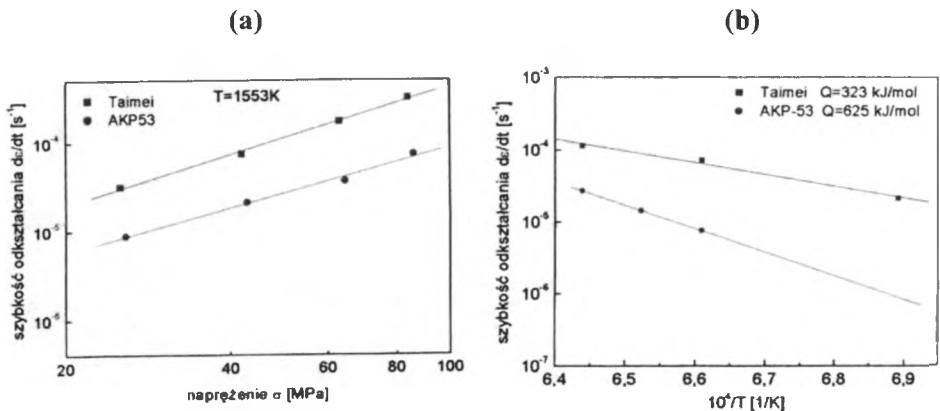
Dane w Tab. 11 wskazują na to, że bardzo niewielki dodatek tlenków metali ziem rzadkich powoduje znaczny wzrost energii aktywacji Q i co za tym idzie znaczny spadek szybkości odkształcania domieszkowanych tworzyw w porównaniu z czystą ceramiką, szczególnie w niższych temperaturach (Rys. 41). Badania mikroskopowe [64-65, 67] nie wykazały powstawania innej fazy na granicach ziaren. Mikrosonda rentgenowska typu EDS ujawniła obecność kationów domieszek przy granicach ziaren i brak ich wewnątrz ziaren.

Również i inne tlenki jak np. SiO_2 powodują podobny efekt zwiększenia się odporności na pełzanie. Ilustruje to Rys. 42 gdzie porównano wyniki własne autora otrzymane w ramach pracy [33] dla dwóch ceramik korundowych (Tab. 12).

Tabela 12. Ceramika korundowa badana przez autora [33].

Table 12. Alumina ceramics studied by author [33].

| Material | Temperatura spiekania (K) | Gęstość (g/cm^3) | Gęstość względna % | Wielkość ziaren (μm) |
|----------|---------------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Taimei | 1523 | 3.85 | 96.6 | 0.31(0.11) |
| AKP-53 | 1773 | 3.91 | 98.1 | 0.87(0.49) |



Rys. 42. Szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki korundowej z Tab. 12 w funkcji naprężenia w temperaturze 1553 K i wyznaczone stąd współczynniki $n = 1.9$ dla Taimei i 1.7 dla AKP-53 (a) i w funkcji odwrotności temperatury dla $\sigma = 50$ MPa i wyznaczone stąd energie aktywacji Q (b). Pomiary wykonywano w układzie zginania czteropunktowego w [33]. Wykresy dla AKP-53 znormalizowano do wielkości ziaren dla Taimei ($0.31 \mu\text{m}$) i $p = 2.8$ [62].

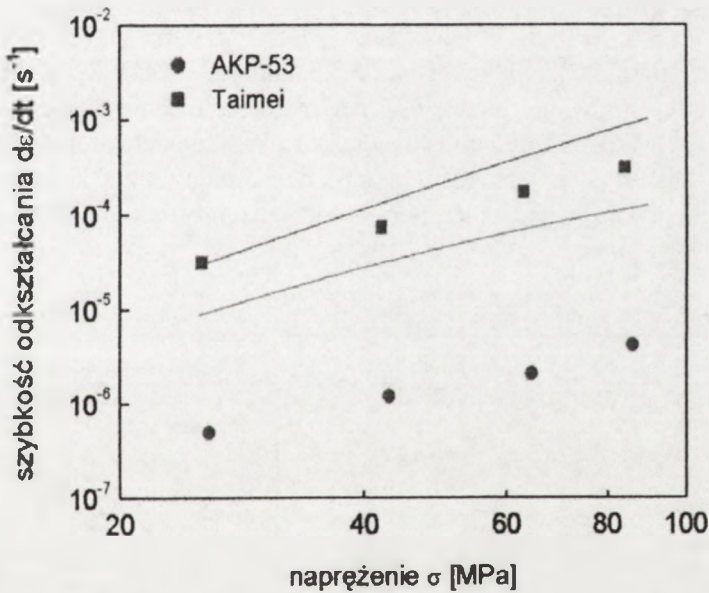
Fig. 42. Strain rate for alumina from Tab.12 against stress at 1553 K and calculated hence parameters $n = 1.9$ for Taimei and 1.7 for AKP-53 (a) and against inverse temperature at $\sigma = 50$ MPa calculated hence activation energy Q . Measurements were made in four point bending test in [33]. Plots for AKP-53 The strain for AKP-53 was plotted at the normalized grain size of Taimei ($0.31 \mu\text{m}$) and $p = 2.8$ [62].

Ceramikę oznaczoną Taimei spiekano z proszku firmy Taimei (Japonia) przez 1 h w próżni, a AKP-53 z proszku firmy Sumitomo (Japonia) z dodatkiem 0.05% mol MgO przez 2 h w powietrzu. Sumaryczna zawartość zanieczyszczeń w proszku Taimei mierzona spektrometrem emisyjnym wynosiła (wg danych producenta) 0.001% mol, a w proszku AKP-53 0.0131% mol w tym 0.01% mol Si.

Pomimo obecności w ceramice AKP-53 MgO, który to tlenek powoduje wzrost szybkości odkształcania Al_2O_3 (Rys. 31), jej szybkość odkształcania nadplastycznego jest mniejsza niż ceramiki Taimei, w której zawartość domieszek jest znikoma. Na Rys. 43 zestawiono dane doświadczalne z Rys. 42a z krzywymi teoretycznymi obliczonymi ze wzoru analogicznego do (20) z rozdz.5.1 dla ZrO_2 z odpowiednimi danymi dla ceramiki Al_2O_3 . Obliczenia przeprowadzono wykorzystując:

$$\delta_{Al} D_{Al(gb)} = 8.6 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{-418 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ wg [68]}, \quad (23)$$

oraz $G = 1.71 \times 10^5 - 23.4 \times T$ [10], $b = 0.475 \text{ nm}$ [10].



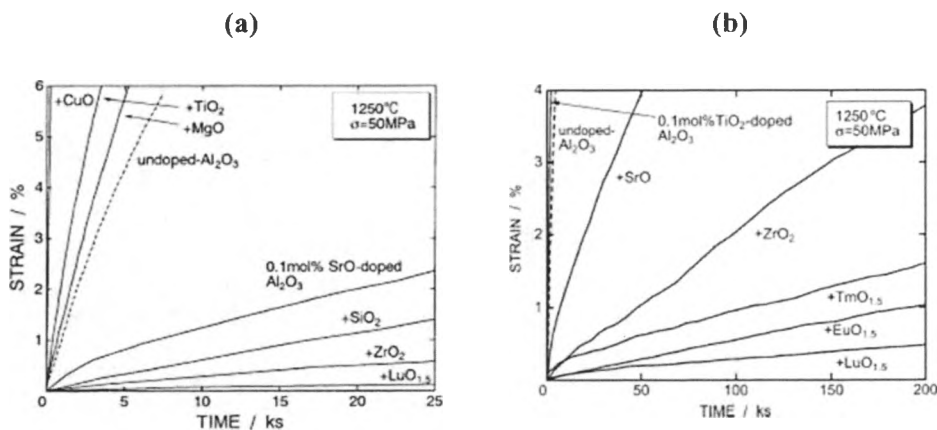
Rys. 43. Porównanie przebiegów teoretycznych krzywych $d\epsilon/dt = f(\sigma)$ w temperaturze 1553 K (linie ciągłe) z danymi doświadczalnymi otrzymanymi dla ceramiki korundowej z Tab. 12.

Fig. 43. Comparison of theoretical curves $d\epsilon/dt = f(\sigma)$ at 1553 K (solid lines) with experimental data for alumina from Tab. 12.

Dobłą zgodność danych doświadczalnych i teoretycznych obserwuje się dla próbek ceramiki korundowej wykonanej na bazie proszku Taimei, natomiast

w przypadku AKP-53 dane doświadczalne leżą znacznie poniżej krzywej teoretycznej. Jest to najprawdopodobniej spowodowane przez zmniejszenie się współczynnika dyfuzji jonów Al^{3+} po granicach ziaren wskutek obecności jonów Si^{4+} . Oznacza to, że w przypadku ceramiki Al_2O_3 o wielkościach ziaren $d < 1 \mu m$ i w temperaturach $\sim 1550 K$, podobnie jak dla ZrO_2 , podstawowym mechanizmem akomodacji poślizgu po granicach ziaren w odkształcanej nadplastycznie ceramice jest pełzanie Coble'a, w którym szybkość odkształcania jest kontrolowana przez dyfuzję kationów (w tym wypadku Al^{3+}) po granicach ziaren. Zależność (23) opisującą dyfuzję po granicach ziaren oszacowano w [68] na podstawie pomiarów pełzania w teście na zginanie czteropunktowe próbek korundowych. Do większości z nich dodano 0.25% wag. MgO. Wielkości ziaren otrzymanych próbek były w zakresie od 1 - 15 μm . Próbki badano w zakresie temperatur od 1473-2023 K i naprężeń od 1.4-310 MPa.

W pracach [69-72] przebadano wpływ różnych dodatków tlenkowych o zawartości 0.1% mol na wielkość i szybkość odkształcania ceramiki korundowej. Do wykonania próbek użyto proszku Al_2O_3 japońskiej firmy Taimei o czystości 99.99%. Stwierdzono zwiększanie wielkości i szybkości odkształcania w obecności takich tlenków jak: MgO, CuO, MnO, TiO_2 czy PtO_2 oraz zmniejszanie tych parametrów dla próbek z ZrO_2 , SrO, SiO_2 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 czy Tm_2O_3 (zawartość czterech ostatnich tlenków faktycznie wynosiła 0.05 % mol) (Rys. 44). Zjawisko to potwierdziło wcześniej omówione wyniki, w tym także obserwacje granic ziarnowym za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HRTEM) wykazujące brak występowania tam jakiegokolwiek innej fazy. Z kolei analiza składu chemicznego przeprowadzona za pomocą mikrosondy rentgenowskiej typu EDS

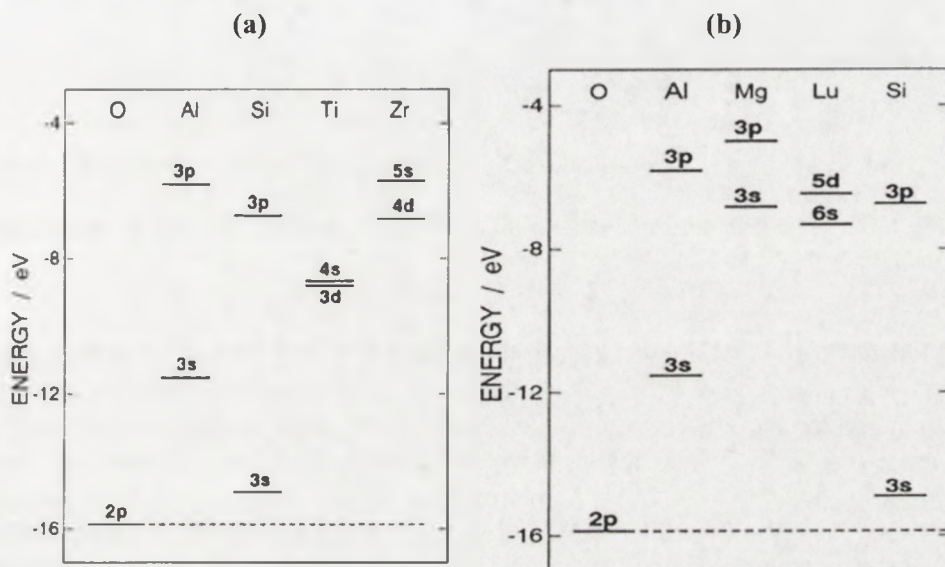


Rys. 44. Krzywe pełzania dla czystej i domieszowanej 0.1% mol różnymi tlenkami ceramiki korundowej wg [70] (a) i [71] (b) w temperaturze 1523 K dla naprężenia 50 MPa. Średnia wielkość ziaren wynosiła $\sim 1 \mu m$.

Fig. 44. The creep curves in undoped and 0.1% mol various oxides doped Al_2O_3 at 1523 K under an applied stress of 50MPa [70] (a) and [71] (b). Average grain size was about $1 \mu m$.

potwierdziła obserwowaną wcześniej segregację kationów domieszek w warstwie przygranicznej ziaren i ich brak wewnątrz ziaren.

Stwierdzono [69-72], że obserwowana segregacja kationów domieszek na granicach ziaren zmienia stan wiązań chemicznych pomiędzy jonami Al i O co wyraża się zmianą jonowości czy kowalencyjności wiązań. Jakościowo można to wytłumaczyć na przykładzie domieszkowania jonem Lu^{3+} [70]. Energia zewnętrznych orbitali Al 3s i 3p wynosi odpowiednio: -11.5 i -5.8 eV podczas gdy zewnętrznych orbitali Lu 5d i 6s odpowiednio: -6.4 i -7.3 eV (Rys. 45 z [70]).

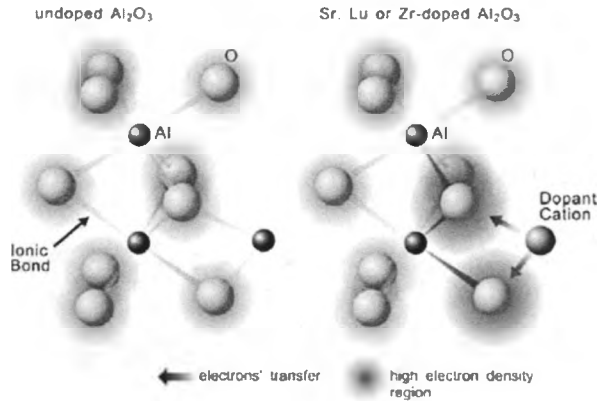


Rys. 45. Poziomy energetyczne orbitali atomów O, Al, Mg, Lu, Si, Ti i Zr [70].

Fig. 45. Energy level diagrams of the atomic orbitals for O, Al, Mg, Lu, Si, Ti and Zr [70].

Obydwe te wartości są wyższe niż dla orbitalu 3s Al i zbliżone do wartości 3p Al. Powoduje to większe przesunięcie się elektronów z zewnętrznych orbitali Lu (który podstawią w sieci jon Al) w kierunku jonu tlenu niż to ma miejsce w przypadku Al. W związku z tym ładunek jonu O wzrasta i zwiększa się siła jego przyciągania kulombowskiego (Rys. 46).

Wiąże się to (co omówiono uprzednio) ze zmniejszeniem się wielkości i szybkości okształcania ceramiki, a więc zmniejszeniem się szybkości dyfuzji Al^{3+} po granicach ziaren, czyli im bardziej wiązanie staje się jonowe tym mniejszy jest współczynnik dyfuzji po granicach ziaren. Sytuacja komplikuje się gdy jon domieszki ma mniejszą lub większą wartościowość niż Al. Tak jest w przypadku jonu Mg^{2+} , i wprowadzenie jego powoduje pojawienie się w sieci Al_2O_3 luk tlenowych. Poziomy orbitali 3s i 3p

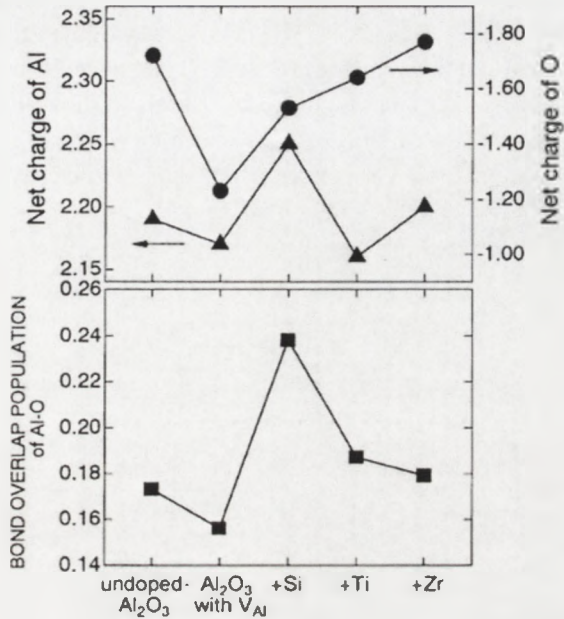


Rys. 46. Ilustracja przepływu ładunku elektrycznego między atomami domieszek i atomami tlenu w Al₂O₃ [72].

Fig.46. A schematic illustration of electronic charge density transfer among dopant cations and O in Al₂O₃ [72].

Mg leżą wyżej niż odpowiadające im poziomy w Al (Rys.45) co powoduje wzrost ładunku jonu tlenu. Z kolei jednak obecność luk tlenowych i jonów Mg powoduje zmniejszenie się efektywnego ładunku jonów Al i tym samym siły przyciągania jonów Al i O. W efekcie obserwujemy zwiększenie się dyfuzji po granicach ziaren w domieszkowanym Mg²⁺ Al₂O₃. Wprowadzenie jonów Si⁴⁺, Zr⁴⁺ czy Ti⁴⁺ powoduje powstanie w sieci korundu luk Al. Podobnie jak w przypadku luki tlenowej skutkuje to zmniejszeniem się efektywnego ładunku jonu Al i następnie osłabieniem wiązań jonowych pomiędzy Al i O. Ze względu na położenie zewnętrznych orbitali w Zr i Ti w porównaniu do Al (Rys. 45) w pierwszym przypadku obserwujemy zmniejszenie się dyfuzji jonów Al po granicach ziaren, a w drugim zwiększenie się. Wyjątkiem wydaje się tutaj dodatek Si⁴⁺, który wbrew oczekiwaniom wynikającym z jakościowej analizy położenia orbitali Si i Al nie zwiększa dyfuzji kationów matrycy. Autorzy prac [69-72] wykonali również ilościową ocenę wpływu poszczególnych domieszek na szybkość odkształcania Al₂O₃ oraz bezpośrednio na współczynnik dyfuzji jonów Al³⁺ po granicach ziaren [72]. Obliczenia prowadzono dla grup składających się z kilkudziesięciu atomów Al, O oraz atomów domieszek (tzw. klastrów). Celem obliczeń było oszacowanie wielkości efektywnego ładunku jonów Al i O (NC - *net charge*) w skrócie NC), który charakteryzuje siłę wiązania jonowego między jonami Al i O oraz wielkości opisującej siłę wiązania kowalencyjnego (BOP *bond overlap population*). Obliczenia prowadzono wychodząc z równania Schrödingera dla pojedynczego atomu. Wyznaczone stąd orbitale atomowe były podstawą do dalszych obliczeń, których wynikiem były wartości NC oraz BOP. Na Rys. 47 przedstawiono

wyniki obliczeń z pracy [70] dla wybranych jonów domieszek wprowadzających do Al_2O_3 luki glinowe.

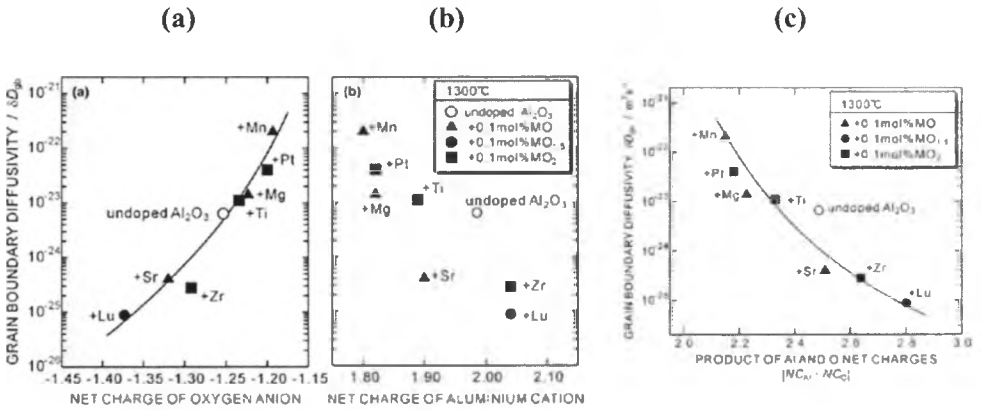


Rys. 47. NC i BOP dla O i Al dla Al_2O_3 czystego, z wakacją Al i z domieszkami jonów Si, Ti i Zr [70].

Fig. 47. NC and BOP for O and Al for undoped Al_2O_3 , with Al vacancy and Si, Ti, and Zr-doped Al_2O_3 [70].

Wprowadzenie luk obniża efektywny ładunek obu jonów matrycy i siłę wiązania kowalencyjnego. Dodatek jonu Si^{4+} powoduje w szczególności wzrost siły wiązania kowalencyjnego. Jest to prawdopodobnie związane z tym, że blisko siebie są położone orbitale Si 3s i O 2p oraz Al 3p i Si 3p (Rys.45), co sprzyja powstawaniu między wymienionymi parami wiązań kowalencyjnych. W sumie odnotowujemy zwiększenie siły wiązania jonowego pomiędzy Al i O w porównaniu z niedomieszkowanym Al_2O_3 (ze względu na znaczny wzrost efektywnego ładunku jonu Al pomimo, że NC dla O jest mniejsze niż dla niedomieszkowanego Al_2O_3) i pojawienie się wiązania kowalencyjnego pomiędzy Al oraz Si. Prowadzi to więc do zmniejszenia szybkości dyfuzji jonów Al po granicach ziaren, a więc i zmniejszenia szybkości i wielkości odkształcania domieszkowanej SiO_2 ceramiki korundowej (Rys. 42 i 44a). W przypadku domieszki Ti^{4+} obserwujemy zmniejszenie się efektywnego ładunku jonów NC dla Al i O w porównaniu z niedomieszkowaną ceramiką Al_2O_3 i w związku z tym i siły wiązania jonowego między Al i O co powoduje zwiększenie szybkości dyfuzji

jonów Al po granicach ziaren, a więc i większą szybkością odkształcania (Rys. 44). Zgadza się to ze wcześniej przedstawioną interpretacją opartą na porównywaniu położenia orbitali Al i Ti bez uwzględnienia istnienia luk Al. Z kolei dla Zr^{4+} NC dla Al i O są większe w porównaniu z niedomieszkowaną ceramiką Al_2O_3 , i stąd siła wiązania jonowego między Al i O jest większa co powoduje zmniejszenie się szybkości dyfuzji (szybkości odkształcania) (Rys.31, 37-39, 44). W pracy [72] zmierzono wartości współczynnika dyfuzji po granicach ziaren w funkcji różnych domieszek tlenkowych metodą analizy zmian gęstości ceramiki w czasie procesu spiekania w zakresie temperatur 1573–1773 K i skorelowano je z wyliczonymi wartościami NC dla Al i O dla różnych dodatków (Rys. 48).



Rys. 48. Wartości współczynnika dyfuzji po granicach ziaren dla ceramiki Al_2O_3 niedomieszkowanej i domieszkowanej różnymi tlenkami w funkcji NC_O (a), NC_{Al} (b) oraz $|NC_{Al} \times NC_O|$ (c) w temperaturze 1573 K [72].

Fig. 48. A plot of the grain boundary diffusivity in undoped and various cation-doped Al_2O_3 against a value of NC_O (a), NC_{Al} (b) and an absolute value of $NC_{Al} \times NC_O$ (c) at 1573 K [72].

Z Rys. 48 wynika, że lepszą korelację między D_{gb} oraz NC otrzymujemy dla jonów O oraz dla bezwzględnej wartości iloczynu $NC_{Al} \times NC_O$ niż dla Al co potwierdza prowadzone wcześniej rozważania jakościowe oparte jedynie na położeniach orbitali w poszczególnych atomach i wynikające stąd przepływy ładunku od kationów domieszek w kierunku anionów tlenu.

5.5. Spinel $MgAl_2O_4$

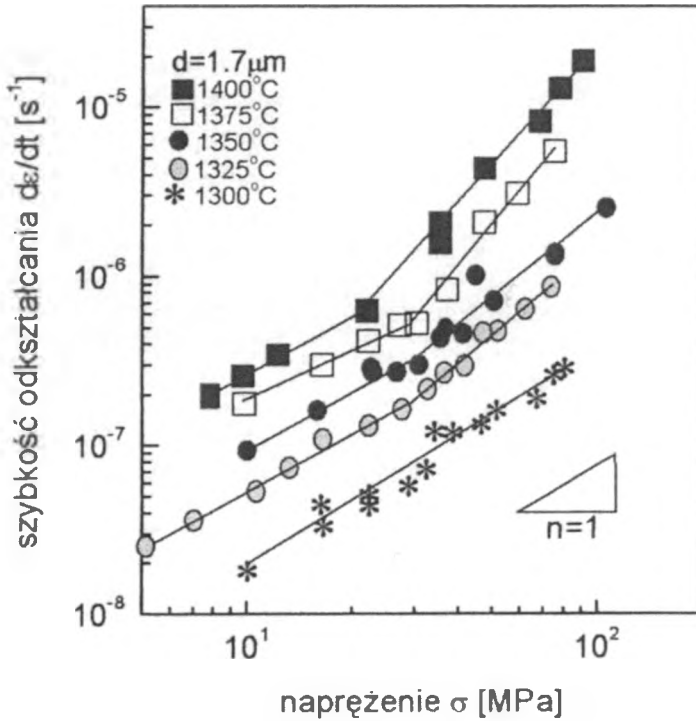
Spinel $MgAl_2O_4$ jest materiałem, który może znaleźć zastosowanie w konstrukcji reaktorów jądrowych ze względu na znaczną odporność na oddziaływanie strumienia neutronów i jonów [73-75]. Nawet wysokie dawki promieniowania nie powodują spadku wartości wytrzymałości, odporności na pękanie, twardości czy modułu Younga. Tworzywo to jest również odporne na działanie wysokich temperatur [76], nie wpływa też znacząco na bilans neutronowy w reaktorze. Stwierdzono również że obecność spinelu w kompozytach Al_2O_3 - spinel - ZrO_2 [21] i spinel - ZrO_2 [77] powoduje znaczny wzrost szybkości i wielkości odkształcania nadplastycznego. Spinel krystalizuje w układzie kubicznym o stałej sieci 8.1 Å [78], a jego gęstość teoretyczna wynosi 3.6 g/cm³ [79]. Wybrane własności mechaniczne spinelu w warunkach pokojowych podano w Tab. 13.

Tabela 13. Wybrane własności mechaniczne spinelu $MgAl_2O_4$ w temperaturze pokojowej.
Table 13. Some mechanical properties of $MgAl_2O_4$ at room temperature.

| d (μm) | ρ (g/cm ³) | σ_c (MPa) | K_{Ic} (MPa ^{1/2}) | E (GPa) | HV (GPa) | Literatura |
|--------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------|
| 1.9 (1.7) | 3.55 | 120 (20) | 2.40 (0.24) | 258 (4) | 13.1 | [80] (badania własne) |
| 1.5 (0.8) | 3.49 | 129 (20)* 194 (20)** | 3.0 (0.1) | 258 (2) | - | [81] |

W tabeli σ_c oznacza wytrzymałość na zginanie czteropunktowe ([81] zmierzone wartości σ_c podzielono na dwie grupy: * dla trzech próbek, ** dla pięciu próbek), K_{Ic} – odporność na pękanie wyznaczona w [80] na próbce z karbem zginanej trójpunktowo, a w [81] na belce z karbem zginanej czteropunktowo. Moduł Younga E mierzono statycznie w [80] (metodą zginania trójpunktowego) i metodą ultradźwiękową w [81]. Twardość HV zbadano wgłębniakiem Vickersa przy sile 98.1 N. Ceramikę w obu przypadkach spiekano w temperaturze 1903 K przez 2h w powietrzu z proszku firmy Baikalex.

Własności nadplastyczne spinelu badano w pracach [82-85]. Na Rys. 49 z [84] widoczne jest, że wykładnik naprężeniowy $n \approx 1$ dla temperatury 1573 K. Oznacza to, że w tej temperaturze dominują mechanizmy dyfuzyjne kontrolowane przez dyfuzję defektów punktowych pomiędzy źródłami i upływami tych defektów (pełzanie Nabarro-Herringa lub Coble'a – Tab. 1). Powyżej tej temperatury dla naprężeń wyższych niż 20-30 MPa $n > 1$, (przykładowo $n = 2$ dla $T = 1623$ K). Parametr p przyjmuje wartości ~ 3 [82,83,85] a Q od 537 ± 53 do 647 ± 37 kJ/mol [82].

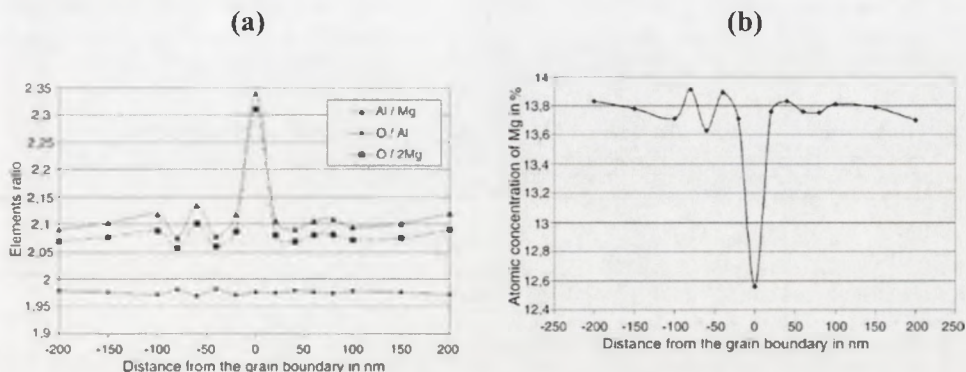


Rys. 49. Szybkość odkształcania nadplastycznego MgAl₂O₄ w funkcji napężenia dla różnych temperatur [84]. Materiał spiekano w temperaturze 1773 K przez 3 h. Próby wykonywano w układzie zginania czteropunktowego.

Fig. 49. Strain rate against stress for MgAl₂O₄ at various temperature [84]. The ceramics was sintered at 1773 K for 3 h. Creep tests were conducted using four-point bending technique.

W pracy [84] stwierdzono, że mechanizmem kontrolującym odkształcanie nadplastyczne w polikrystalicznym MgAl₂O₄ w temperaturach nie przekraczających 1573 K jest dyfuzja w objętości jonów tlenu. Autorzy pracy [84] doszli do tego wniosku porównując współczynniki dyfuzji wyznaczone w [86] dla monokryształu spinelu z otrzymanymi z pomiaru szybkości odkształcania przy założeniu słuszności zależności Nabarro–Herringa (3). W pracy [85] zaobserwowano dyslokacje w próbkach z polikrystalicznego spinelu (o wielkości ziaren ~ 1.3 μm) odkształcanych w teście na rozciąganie w temperaturze 1823 K. W szczególności występowały one w pobliżu styków ze sobą kilku ziaren co świadczyłoby o koncentracji naprężeń w tych obszarach. Zaproponowany w pracy [85] mechanizm dla temperatur od 1723–1823 K zakłada, że akomodacja poślizgu po granicach ziaren w spinelu odbywa się poprzez ruch dyslokacji i dyfuzję jonów tlenu w objętości ziaren. Autorzy pracy [87] sugerują, że na właściwości nadplastyczne spinelu wpływ ma ładunek elektryczny powstają-

cy na granicy ziaren. Badania (Rys. 50) wykazały spadek zawartości jonów Mg na granicy ziaren. Luki magnezowe powodują powstanie ujemnego ładunku na granicy ziaren kompensowanego ładunkiem dodatnim gromadzącym się w pobliżu granic ziarnowych. Obecność obszarów z potencjałem elektrycznym wpływa niewątpliwie na dyfuzję jonów w spinelu i co za tym idzie na odkształcanie nadplastyczne w wysokich temperaturach.



Rys. 50. Rozkłady zawartości jonów Al, Mg i O (a) oraz Mg (b) w funkcji odległości od granicy ziarna w spinelu MgAl₂O₄ [87].

Fig. 50. Segregation profiles of Al, Mg and O (a) and Mg (b) ions at grain boundary in MgAl₂O₄ spinel [87].

5.6. Kompozyty z udziałem ZrO₂, Al₂O₃ i MgAl₂O₄

Kompozyty korundowo-cyrkonowe są znanym i szeroko stosowanym materiałem konstrukcyjnym. Są to przede wszystkim tworzywa na osnowie Al₂O₃ z dodatkiem ZrO₂ w fazie tetragonalnej charakteryzujące się większą odpornością na pękanie i wytrzymałością w porównaniu z czystą ceramiką korundową [88]. Z kolei np. kompozyt składający się wagowo z 80% ZrO₂ w fazie tetragonalnej stabilizowanego 3% molY₂O₃ i 20% Al₂O₃ (odpowiednio 72 i 28% objętościowo) osiąga wytrzymałość na zginanie ~ 2 GPa [89]. Ze względu na te własności zbadano odkształcanie nadplastyczne tego kompozytu [4] wkrótce po pierwszych badaniach nadplastyczności ceramiki cyrkonowej [3]. Stwierdzono, że odkształcanie nadplastyczne kompozytu przebiega podobnie jak ceramiki cyrkonowej tzn. bardzo zbliżone są do siebie wartości parametrów n i Q ($n = 2 \pm 0.1$, $Q = 600 \pm 60$ kJ/mol). Istotną różnicą jest to, że dla tej samej temperatury, obciążenia i wielkości ziaren, szybkość odkształcania kompozytu jest mniejsza niż czystej ceramiki cyrkonowej. W pracach [90-93] stwierdzono, że w funkcji udziału objętościowego Al₂O₃ maleje szybkość odkształcania nadplastycznego kompozytu korundowo-cyrkonowego. W pracy [91] (praca własna) badano dwa zestawy kompozytów: zestaw 1 z ceramiką 3Y-TZP oraz drugi z 2Y-TZP (ZrO₂ stabilizowany 2% molY₂O₃). Zestaw 1 przygotowano w następujący sposób: proszek Al₂O₃ (AKP-53,

Sumitomo Chemicals Co) i ZrO_2 (3Y-TZP - stabilizowany 3% mol Y_2O_3 , Tosoh Co.) – oba o zawartości składnika głównego $\sim 99.99\%$ i wielkości ziaren $\sim 0.3 \mu m$ - były mieszane ze sobą w odpowiednich proporcjach tak aby otrzymać kompozyty o składach odpowiednio 20, 40, 60, 80% wag. ZrO_2 (oznaczonych odpowiednio Al20, Al40, Al60 i Al80). Przygotowano również próbki z ceramiki korundowej i cyrkonowej. Sprasowane jednoosiowo (pod ciśnieniem 20 MPa), a następnie izostatycznie (pod ciśnieniem 120 MPa) płytki spiekano w powietrzu w temperaturze 1773 K przez 2 h, a następnie cięto je i szlifowano na odpowiedni wymiar. W Tab. 14 przedstawiono otrzymane próbki.

Tabela 14. Zestaw 1 kompozytów Al_2O_3 - ZrO_2 oraz ceramiki jednoskładnikowe [91].

Table 14. The batch 1 of alumina-zirconia composites and the end-constituents [91].

| Oznaczenie kompozytu | V_I | $d_{Al_2O_3}$ (μm) | d_{ZrO_2} (μm) | ρ (g/cm ³) | % gęstości teoretycznej |
|----------------------|-------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Al00 | 1 | 0.87 (0.49) | - | 3.91 | 98.2 |
| Al20 | 0.86 | 0.37 (0.19) | 0.33 (0.19) | 4.21 | 98.4 |
| Al40 | 0.70 | 0.35 (0.09) | 0.27 (0.17) | 4.56 | 98.8 |
| Al60 | 0.50 | 0.30 (0.08) | 0.22 (0.19) | 4.88 | 96.8 |
| Al80 | 0.28 | 0.31 (0.06) | 0.18 (0.04) | 5.35 | 97.2 |
| 3Y-TZP | 0 | - | 0.47 (0.13) | 6.05 | 99.2 |

gdzie: V_I oznacza zawartość obj. Al_2O_3 , $d_{Al_2O_3}$ i d_{ZrO_2} wielkość ziaren (liczby w nawiasach oznaczają odchylenia standardowe), a ρ - gęstość. Wartości d szacowano za pomocą analizatora obrazu na wypolerowanych i wytrawionych powierzchniach próbek.

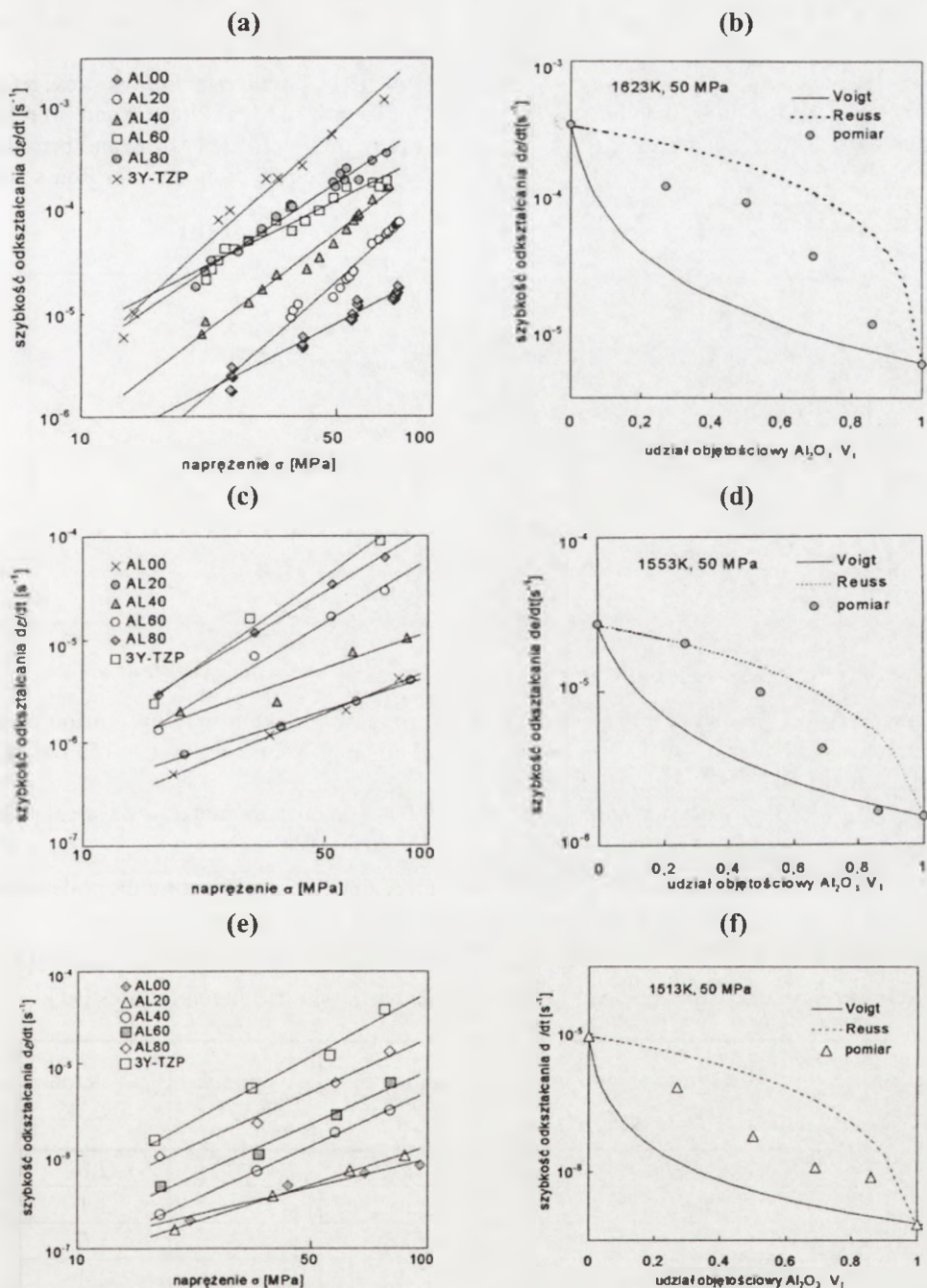
Zestaw 2 (Tab.15) przygotowywano w podobny sposób z tym, że składy dobierano objętościowo i spiekano w temperaturze 1873 K przez 2 h w powietrzu (ceramikę 2Y-TZP spiekano w 1773K przez 2 h).

Tabela 15. Zestaw 2 kompozytów Al_2O_3 - ZrO_2 i 2Y-TZP [91].

Table 15. The batch 2 of Al_2O_3 - ZrO_2 and 2Y-TZP [91].

| Oznaczenie | V_I | $d_{Al_2O_3}$ (μm) | d_{ZrO_2} (μm) | ρ (g/cm ³) | % gęstości teoretycznej |
|------------|-------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 2Y-TZP | 0 | - | 0.48 (0.23) | 6.09 | 1.0 |
| A | 0.1 | 0.39 (0.12) | 0.51 (0.33) | 5.82 | 0.99 |
| B | 0.2 | 0.46 (0.19) | 0.57 (0.36) | 5.62 | 0.99 |
| C | 0.4 | 0.55 (0.22) | 0.42 (0.19) | 5.20 | 0.99 |
| D | 0.6 | 0.83 (0.28) | 0.40 (0.16) | 4.80 | 0.99 |
| E | 0.8 | 1.14 (0.41) | 0.36 (0.12) | 4.38 | 0.99 |

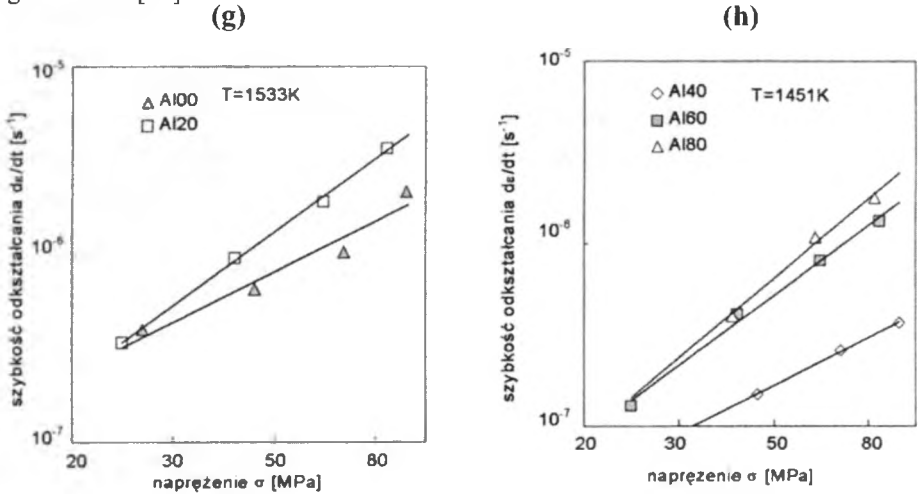
Wyniki pomiarów szybkości odkształcania w funkcji przyłożonego naprężenia przedstawiono na Rys. 51-52.



Rys. 51(a-f). Szybkość płynięcia nadplastycznego $d\varepsilon/dt$ kompozytów korundowo-cyrkonowych z zestawu I [91] w funkcji naprężenia σ (a), (c), (e), oraz udziału objętościowego Al₂O₃ (b), (d) i (f) dla $\sigma = 50$ MPa. Wykresy (a) i (b) wykonano dla $T = 1623$ K dla ściskania,

a (c), (d), (e), (f), dla zginania odpowiednio dla $T = 1553, 1513$ K. Krzywe na rysunkach (b), (d) i (f) wyznaczone z reguły mieszanin dla modeli Reuss'a i Voigt'a [94].

Fig. 51(a-f). Plot for alumina-zirconia composites batch 1) of strain rate $d\epsilon/dt$ vs stress σ (a), (c), (e), and alumina volume fraction (b), (d) and (f) for $\sigma = 50$ MPa. Plots (a) and (b) refer to $T = 1623$ K and compression test, but the rest refer to $T = 1553, 1513$ K and bending test. Curves on plots (b), (d) and (f) were calculated from the rule of mixture for Reuss and Voigt's models [94].



Rys. 51(g-h). Szybkość płynięcia nadplastycznego $d\epsilon/dt$ kompozytów korundowo-cyrkonowych z zestawu 1 dla zginania w funkcji naprężenia σ dla $T = 1553$ K (g) i 1451 K (h) [91].

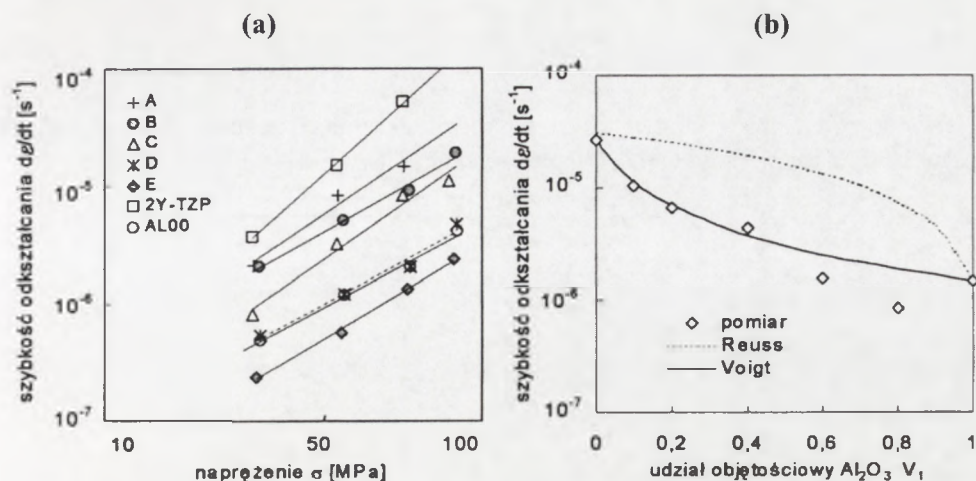
Fig. 51(g-h). Plot for alumina-zirconia composites batch 1) of strain rate $d\epsilon/dt$ vs stress σ , batch 1 for bending test at the $T = 1533$ K (g), 1451 K (h) [91].

W Tab. 16 zebrano wartości parametru n dla zestawu 1 obliczone na podstawie Rys. 51, a w Tab. 17 dla zestawu 2 na podstawie Rys. 52.

Tabela 16. Parametr n płynięcia nadplastycznego zestawu 1 dla różnych temperatur [91].

Table 16. A parameter n of superplastic flow for batch 1 at different temperatures [91].

| Test Materiał | Zginanie 1451K | Zginanie 1533K | Zginanie 1513K | Zginanie 1553K | Ściskanie 1623K |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| 3Y-TZP | 2.7 | | 2.6 | 3.0 | 2.8 |
| Al80 | 2.2 | | 2.2 | 2.6 | 2.1 |
| Al60 | 1.9 | | 2.1 | 2.6 | 1.6 |
| Al40 | 1.3 | | 2.2 | 1.5 | 2.4 |
| Al20 | | 1.9 | 1.5 | 1.4 | 2.8 |
| Al100 | | 1.3 | 1.1 | 1.7 | 1.6 |



Rys. 52. Szybkość płynięcia nadplastycznego $d\varepsilon/dt$ kompozytów korundowo-cyrkonowych z zestawu 2 [91] w funkcji naprężenia σ (a) i udziału objętościowego Al_2O_3 (b) dla $\sigma = 50$ MPa i $T = 1553$ K w teście na zginanie. Jako punkt dla udziału objętościowego $V_1 = 1$ przyjęto wartość dla AL00 z Rys. 51 d.

Fig. 52. Plot for alumina-zirconia composites (batch 2) [91] of strain rate $d\varepsilon/dt$ vs stress σ and alumina volume fraction V_1 (b) for $\sigma = 50$ MPa at $T = 1553$ K for bending test. For $V_1 = 1$ the value of AL00 from Fig. 51 d is given.

Tabela 17. Parametr n płynięcia nadplastycznego dla zestawu 2 i 2Y-TZP dla $T = 1553$ K dla zginania [91].

Table 17. A parameter n of superplastic flow for batch 2, and 2Y-TZP at $T = 1553$ K for bending [91].

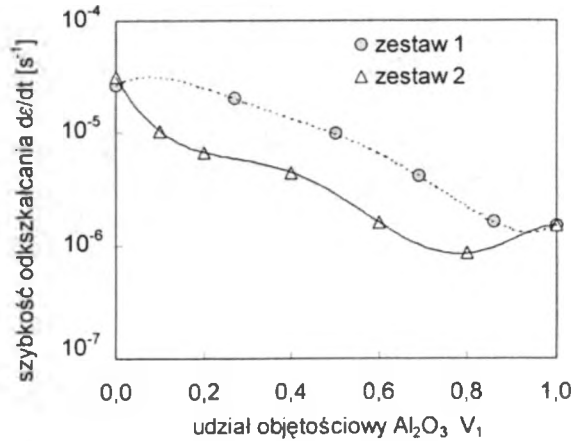
| Materiał | 2Y-TZP | A | B | C | D | E |
|----------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| n | 2.9 | 2.2 | 1.8 | 2.2 | 1.7 | 1.9 |

Na Rys. 53 porównano zależność $d\varepsilon/dt = f(V_1)$ dla zestawów 1 i 2 dla $T = 1553$ K w teście zginania. Krzywa dla zestawu 1 leży powyżej krzywej dla zestawu 2 co w oczywisty sposób wiąże się z wielkością ziaren obu zestawów. Ponieważ dla ceramik 3Y-TZP i 2Y-TZP szybkość odkształcania w tych samych warunkach i dla tych samych wielkości ziaren jest prawie jednakowa można więc na podstawie Rys. 53 oszacować współczynnik p dla poszczególnych zestawów kompozytów korundowo-cyrkonowych.

Na podstawie danych z Tab. 14 i 15 obliczono średnie wielkości ziaren dla zestawu 1 i 2 (uwzględniając zawartość każdego składnika). Współczynnik p wyznaczono ze wzoru (24) otrzymanego z przekształcenia (2):

$$p = \frac{\log(d\varepsilon_1 / dt) - \log(d\varepsilon_2 / dt)}{\log d_2 - \log d_1} \quad (24)$$

gdzie: $d\varepsilon_1/dt$ i $d\varepsilon_2/dt$ – odpowiednio szybkości odkształceń zestawu 1 i 2, d_1 i d_2 – odpowiednio uśrednione wielkości ziaren zestawu 1 i 2.



Rys. 53. Porównanie zależności $d\varepsilon/dt = f(V_1)$ dla obu badanych zestawów kompozytów dla temperatury 1553 K, naprężenia $\sigma = 50$ MPa (zginanie).

Fig. 53. Comparison of $d\varepsilon/dt = f(V_1)$ for two studied batches of composites at $T = 1553$ K and $\sigma = 50$ MPa.

W Tab. 18 zestawiono uśrednione wielkości ziaren oraz odpowiadające im wartości p wyliczone z (24) dla poszczególnych zawartości V_1 dla poszczególnych zawartości objętościowych Al₂O₃ dla zestawu 2.

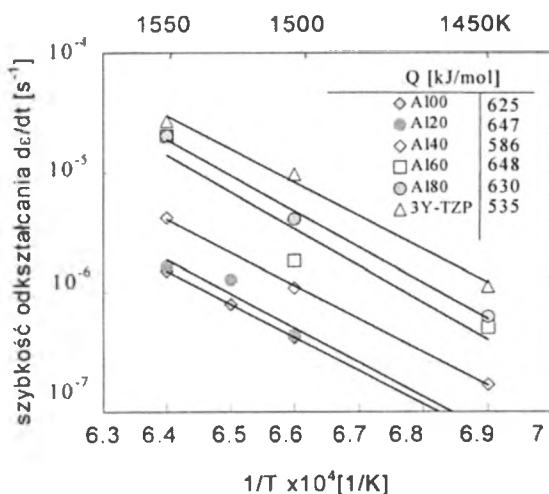
Tabela 18. Wyliczone wartości parametru p dla kompozytów korundowo cyrkonowych.

Table 18. Calculated values of the parameter p for alumina-zirconia composites.

| V_1 | d_1 (μm) | d_2 (μm) | p |
|-------|------------|------------|------|
| 0.1 | 0.22 | 0.50 | 1.1 |
| 0.2 | 0.22 | 0.55 | 1.3 |
| 0.4 | 0.26 | 0.47 | 1.9 |
| 0.6 | 0.33 | 0.66 | 2.0 |
| 0.8 | 0.36 | 0.98 | 0.92 |

gdzie: $d_x = V_{x1}d_{Al_2O_3} + (1-V_{x1})d_{ZrO_2}$ dla $x = 1$ lub 2. Wartości d_1 odpowiadają kompozytom z zestawu 1, odpowiednio zawartości $V_1 = 0.28, 0.5, 0.7$ i 0.86 ($d_1 = 0.22$ μm powtórzono dwukrotnie).

Na Rys. 54 przedstawiono zależność $d\varepsilon/dt = f(1/T)$ z której wyznaczono energie aktywacji Q .



Rys. 54. Szybkość płynięcia nadplastycznego $d\varepsilon/dt$ kompozytów korundowo-cyrykonowych (zestaw 1) w funkcji odwrotności temperatury dla zginania dla $\sigma = 50$ MPa i wyznaczone stąd wartości energii aktywacji Q [91].

Fig. 54. Plot of strain rate $d\varepsilon/dt$ vs inverse temperature for bending at $\sigma = 50$ MPa and calculated hence the activation energies Q for alumina-zirconia composites (batch 1) [91].

Do opisu, interpretacji oraz przewidywania własności kompozytów na podstawie znajomości własności komponentów można stosować regułę mieszanin ROM *rule of mixture*. W ROM istnieją dwa modele: jeden zakładający, że każda faza kompozytu poddana jest takim samym naprężeniom (model Reuss'a) lub takim samym odkształceniom (model Voigt'a). W pracy [94] wyprowadzono przy tych założeniach odpowiednie wzory pozwalające wykreślić krzywe na Rys. 51 i 52. Dla modelu Reuss'a szybkość płynięcia dwuskładnikowego kompozytu $d\varepsilon/dt$ wynosi [94]:

$$d\varepsilon/dt = V_1(d\varepsilon_1/dt) + V_2(d\varepsilon_2/dt) = V_1(A_1\sigma_1^n) + (1-V_1)(A_2\sigma_2^n), \quad (25)$$

gdzie: indeksy odnoszą się odpowiednio do składnika 1 i 2, A i n – stałe płynięcia nadplastycznego (2).

Dla modelu Voigt'a przyłożone do kompozytu naprężenie σ powodujące płynięcie można przedstawić jako:

$$\sigma = V_1\sigma_1 + V_2\sigma_2 = V_1(d\varepsilon/dt/A_1)^{1/n_1} + (1-V_1)(d\varepsilon/dt/A_2)^{1/n_2}, \quad (26)$$

gdzie: σ_1 i σ_2 - naprężenia w składnikach 1 i 2.

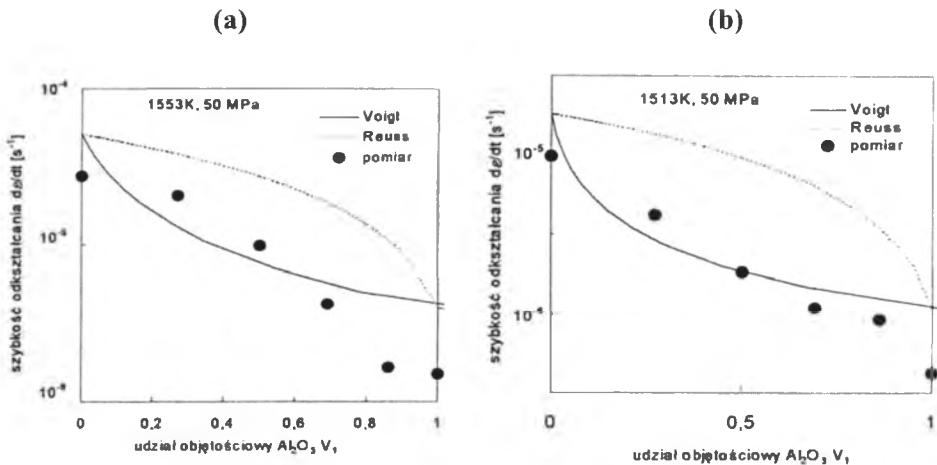
Z zależności (26) nie da się w sposób analityczny wyznaczyć $d\varepsilon/dt = f(V_1)$, można za to wyznaczyć zależność $V_1 = f(d\varepsilon/dt)$ [94] zgodnie z równaniem (27).

$$V_1 = \frac{\sigma - \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^{1/n_2}}{\left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^{1/n_1} - \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^{1/n_2}} \quad (27)$$

Podstawiając następnie w równaniu (27) wartości $d\varepsilon/dt$ mieszczące się w przedziale $d\varepsilon_1/dt$ i $d\varepsilon_2/dt$ dla wybranego naprężenia σ otrzymujemy odpowiadające im wartości V_1 i stąd można graficznie wyznaczyć poszukiwaną zależność $d\varepsilon/dt = f(V_1)$.

Przebiegi krzywych wg modeli Voigt'a i Reuss'a wyznaczono na podstawie wzorów (25 i 27) wykorzystując parametry równania (2) dla składników tworzyw obu zestawów dla $\sigma = 50\text{MPa}$.

Wzory (25) i (27) nie uwzględniają jednak faktu, że wielkości ziaren wyjściowych składników w czystych ceramikach są inne niż w kompozytach (co widać szczególnie na przykładzie zestawu 1 z Tab. 14) oraz tego, że obydwie fazy wzajemnie oddziałują na siebie (co zostało omówiono w rozdz.5.2 i 5.4). Na Rys. 55 położenie punktów dla czystych składników wyliczono przy założeniu, że wielkości ziaren Al_2O_3 i ZrO_2 są takie jak dla kompozytu zestawu 1. Przyjęto następujące średnie wartości wielkości ziaren: $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.33 \mu\text{m}$, $d_{\text{ZrO}_2} = 0.25 \mu\text{m}$ (wartości te wyliczono biorąc pod uwagę średnie wielkości ziaren dla tworzyw Al20 do Al180 w Tab. 14) oraz, że parametr $p = 1$.

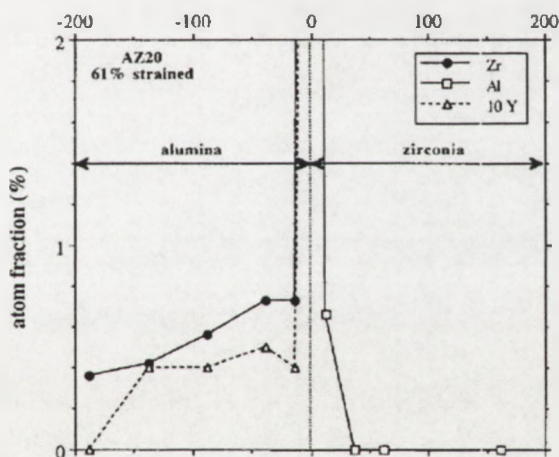


Rys. 55. Szybkość płynięcia nadplastycznego $d\varepsilon/dt$ zestawu 1 w funkcji udziału objętościowego Al_2O_3 V_1 . Krzywe wykreślono przy uwzględnieniu rzeczywistej wielkości ziaren w kompozycie.

Fig. 55. Plot of strain rate $d\varepsilon/dt$ vs volume fraction Al_2O_3 V_1 . The curves were derived using the grain size of the composite (batch 1).

Krzywe wykreślone wg modeli Voigt'a i Reuss'a leżą tu wyżej niż na wykresach Rys. 51d i f tak, że punkty doświadczalne odpowiadające zawartości Al_2O_3 , $V_f > 0.5$ znalazły się poniżej wyznaczonego przez nie obszaru podobnie jak na Rys. 52b dla zestawu 2. Potwierdza to wyniki badań omówionych w rozdz.5.4, a przedstawiających znaczny spadek szybkości odkształcania nadplastycznego w ceramice korundowej domieszkowanej ZrO_2 czy Y_2O_3 . Spadku tego nie rekompensuje wzrost szybkości odkształcania ZrO_2 pod wpływem dodatku Al_2O_3 . Wartości Q dla kompozytów (Rys. 54) są większe od tej dla czystej ceramiki cyrkonowej i zbliżone do wartości wyznaczonej dla ceramiki korundowej. Jako składnik kompozytu użyto ceramiki korundowej z Tab. 12 i Rys. 42 (oznaczonej tam jako AKP-53). Proszek z którego zostały wykonane próbki zawierał domieszki tlenkowe, w szczególności SiO_2 co spowodowało, że otrzymana z niego ceramika miała stosunkowo dużą wartość energii aktywacji w porównaniu z czystymi ceramikami korundowymi omawianymi w rozdz. 5.3 i 5.4.

Przeprowadzona w [90] analiza skali dyfuzji wzajemnej pomiędzy ziarnami ZrO_2 i Al_2O_3 za pomocą mikrosondy EDS wykazała, że jony Zr^{4+} oraz Y^{3+} znacznie „chętniej” dyfundują do ziaren Al_2O_3 aniżeli jony Al^{3+} do ziaren ZrO_2 (Rys. 56).

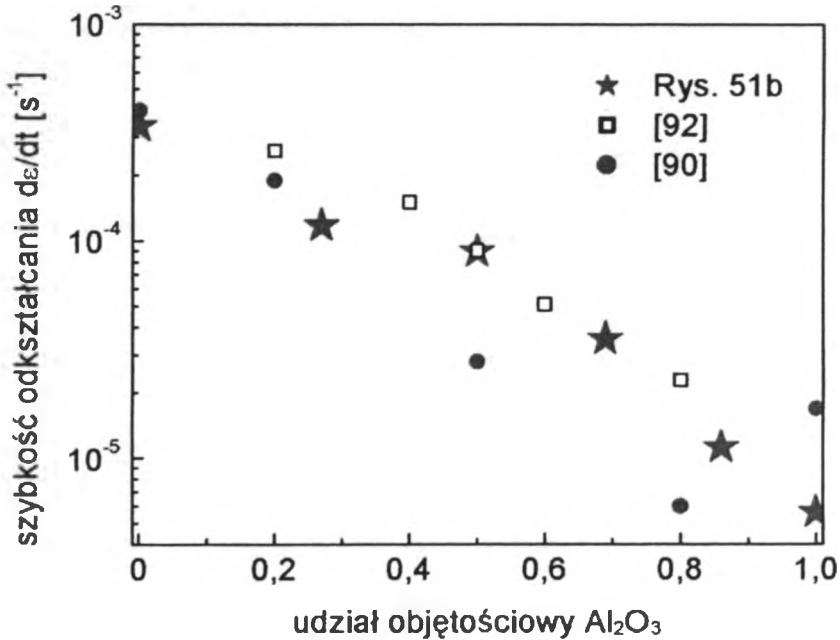


Rys. 56. Zawartość jonów Zr^{4+} , Y^{3+} oraz Al^{3+} w funkcji odległości od granicy pomiędzy ziarnami Al_2O_3 i ZrO_2 w kompozycie korundowo-cyrkonowym (20 obj% Al_2O_3 – 80% obj. ZrO_2) [90]. Kompozyt był spiekany w temperaturze 1723 K i odkształczany w teście na ściskanie w temperaturze 1623 K. Jony Al^{3+} dyfundowały na głębokość nie większą niż 10 nm w głąb ziaren ZrO_2 , podczas gdy dyfuzja jonów cyrkonu i itru do ziaren Al_2O_3 osiągała odległość ~ 200nm.

Fig. 56. Plot of the Zr^{4+} , Y^{3+} and Al^{3+} ions fractions vs. the distance to an alumina-zirconia interface in the composite (20 vol% Al_2O_3 – 80 vol% ZrO_2) [90]. The composite was sintered at 1723 K and tested in compression at 1623 K. Al^{3+} ions diffused not deeper than 10 nm into ZrO_2 grains, but the diffusion of zirconium and yttrium ions into Al_2O_3 grains reached about 200 nm.

Tak więc, oddziaływanie dodatku ZrO_2 na ceramikę korundową jest znacznie większe niż dodatku Al_2O_3 na ceramikę cyrkonową. Powyższa obserwacja potwierdza wyniki pomiarów płynięcia nadplastycznego wskazujące na spadek szybkości odkształcania kompozytu w porównaniu z Al_2O_3 , przy stosunkowo niewielkich zawartościach ZrO_2 (Rys. 52).

Na Rys. 57 porównano wyniki szybkości płynięcia nadplastycznego otrzymanymi przez autora w temperaturze 1623 K dla ściskania (Rys. 51b [91]) z wynikami prac [90, 92] otrzymanymi w tej samej temperaturze.



Rys. 57. Porównanie wyników szybkości płynięcia nadplastycznego własnych z literaturowymi dla próbek z kompozytów $Al_2O_3 - ZrO_2$ badanych na ściskanie w temperaturze 1623 K dla $\sigma = 50$ MPa.

Fig. 57. Comparison of own results with literature data concerning superplastic flow at $\sigma = 50$ MPa for $Al_2O_3 - ZrO_2$ composites studied in compression test at 1623 K.

W Tab.19 zestawiono uśrednione wartości wielkości ziaren $d_{\text{średnie}}$ oraz wartości parametrów n , p oraz Q równania (2).

Tabela 19. Parametry n , p oraz Q dla kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ na podstawie danych własnych oraz literatury.

Table 19. Parameters n , p and Q for $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ composites (own data and taken from literature).

| V_f | $d_{\text{średnie}} (\mu\text{m})$ | | | n | p | Q (kJ/mol) | Literatura |
|-------|------------------------------------|------|------|-----------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------|
| | [91] własne | [90] | [92] | | | | |
| 0 | 0.47 | | | 2.8 2 - 1 | 2.8 2.3 - 2.7 | 535 593 - 546 | [91] [90] |
| 0.20 | | 0.57 | | 2 - 1 3 - 2 | 1.6 - 2.4 | 705 - 640 660 - 540 | [90] [92,93] |
| 0.28 | 0.22 | | | 2.1 | 1.5 | 630 | [91] |
| 0.40 | | | 0.33 | 3 - 2 | | 670 - 580 | [92,93] |
| 0.50 | 0.26 | | | 1.6 2 - 1 3 - 2 | 2.3 1.0 - 1.9 | 648 723 - 642 740 - 630 | [91] [90] [92,93] |
| 0.60 | | | 0.40 | 3 - 2 | | | [92,93] |
| 0.70 | 0.33 | | | 2.4 | 1.9 | 586 | [91] |
| 0.80 | | 1.26 | | 2 - 1 3 - 2 | 0.43 - 0.57 | 715 - 663 | [90] [92,93] |
| 0.86 | 0.36 | | | 2.8 | 0.9 | 647 | [91] |
| 1.00 | 0.87 | | | 1.6 2 - 1 | | 625 725 - 627 | [91] [90] |

gdzie: V_f oznacza udział objętościowy Al_2O_3 , zaś $d_{\text{średnie}}$ – uśrednioną wielkość ziaren kompozytów liczoną jak w Tab.18. Parametry n i p wyznaczono w temperaturze $T = 1623$ K w testach na ściskanie. W pracy [90] badania wykonywano w zakresie naprężeń od 4–200 MPa. Wartości n podawane dla [90] w Tab. 19 odpowiadają odpowiednio niskim (≤ 50 MPa) i wysokim (≥ 50 MPa) naprężeniom, a wartości p odpowiednio naprężeniu 8 i 120 MPa. Próbki do pomiaru parametru p wygrzewano w temperaturze 1723 K w celu uzyskania większych ziaren. Z kolei wartości Q w pracy [90] zmierzono w zakresie temperatur 1548–1673 K odpowiednio dla 8 i 120 MPa. Wartości n w [92-93] odpowiadały odpowiednio niskim (< 20 MPa) i wysokim (powyżej 20-30 MPa) naprężeniem. Wartości Q z pracy doktorskiej Wang [93] podano odpowiednio dla 20 i 50 MPa. W [91] p i Q obliczono dla $\sigma = 50$ MPa, a parametr n był mierzony w zakresie naprężeń od ~20 do 100 MPa.

Rysunek 57 pokazuje, że wyniki otrzymane w pomiarach płynięcia nadplastycznego na próbkach wykonanych różnymi technologiami oraz mierzonych różnymi technikami są do siebie bardzo zbliżone. Niższe wartości szybkości odkształcania dla niektórych próbek z [90] wynikają z większych ziaren ceramik (Tab. 19). Wartości

parametrów n i p (Tab. 19) mieszczą się w większości w przedziale 1–3 i zależą od zakresu lub wartości naprężenia (maleją w funkcji σ dla n , a rosną dla p podobnie jak dla ceramiki cyrkonowej (Rozdz. 5.1)). Wartości energii aktywacji Q dla kompozytów są z reguły większe niż dla ZrO_2 (mieszczą się w zakresie 580–740 kJ/mol) oraz maleją w funkcji przyjętego naprężenia.

Jak to stwierdzono w rozdz. 5.5 możliwe jest uzyskanie kompozytów ceramicznych o bardzo dobrych własnościach nadplastycznych z udziałem spinelu $MgAl_2O_4$ [21, 77]. W [33, 95] autor przebadał szereg kompozytów ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ o zawartości ZrO_2 od 5 do 90% obj., jak również trójskładnikowy kompozyt ZrO_2 - Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ (Tab. 20).

Tabela 20. Kompozyty ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ i ZrO_2 - Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ [33].

Table 20. ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ i ZrO_2 - Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ composites [33].

| Oznaczenie kompozytu | V (%) | Wielkość ziaren (μm) | | ρ (g/cm^3) |
|----------------------|---------|-----------------------------|-------------|---------------------|
| | | $d_{MgAl_2O_4}$ | d_{ZrO_2} | |
| S5 | 5 | 1.03 (0.34) | 0.56 (0.14) | 3.73 |
| S10 | 10 | 1.97 (0.59) | 0.53 (0.14) | 3.82 |
| S15 | 15 | 2.18 (0.88) | 0.74 (0.26) | 3.95 |
| S20 | 20 | 1.81 (0.72) | 0.53 (0.18) | 4.06 |
| S30 | 30 | 1.21 (0.74) | 0.77 (0.21) | 4.29 |
| S40 | 40 | 1.13 (0.35) | 0.97 (0,25) | 4.44 |
| S50 | 50 | 1.05 (0.28) | 0.98 (0.19) | 4.77 |
| S60 | 60 | 1.23 (0.34) | 1.20 (0.31) | 5.02 |
| S70 | 70 | 1.19 (0.28) | 1.10 (0.49) | 5.18 |
| S80 | 80 | 1.03 (0.56) | 1.35 (0.57) | 5.40 |
| S90 | 90 | 0.92 (0.40) | 1.21 (0.66) | 5.75 |
| SAIZr | 40 | 0.46 (0.22) 0.31 (0.22) | 0.21 (0.11) | 4.56 |
| 3Y-TZP | 100 | | 0.47 (0.13) | 6.05 |

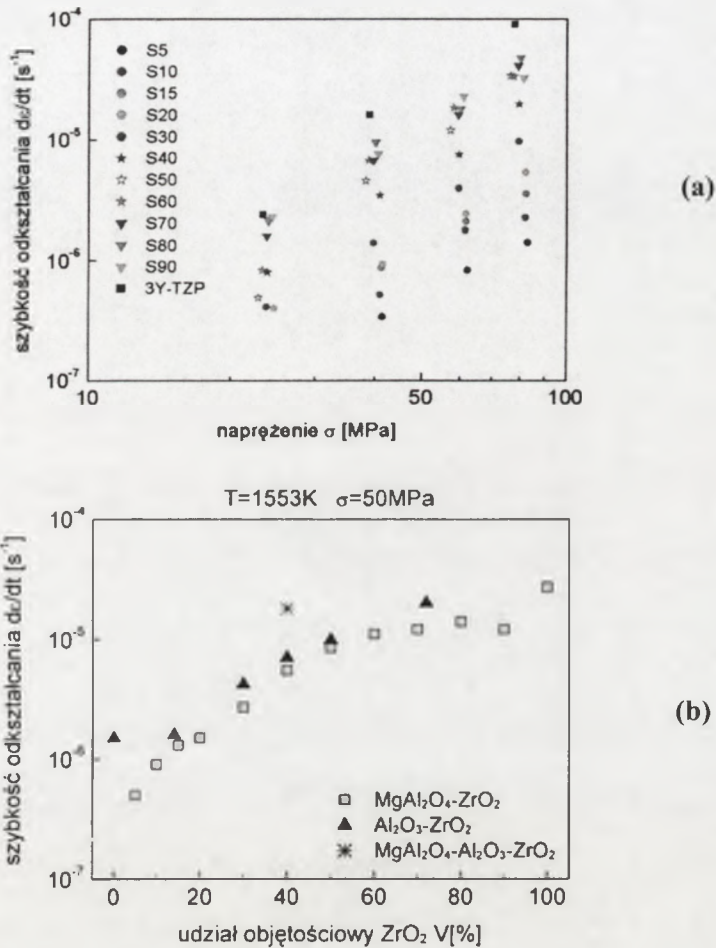
gdzie: V oznacza zawartość objętościową ZrO_2 , zaś ρ - gęstość. Tworzywo SAIZr oprócz ZrO_2 zawiera 30% obj. Al_2O_3 i 30% obj. $MgAl_2O_4$. Dla SAIZr w kolumnie $d_{MgAl_2O_4}$ górna liczba określa średnią wielkość ziaren Al_2O_3 , a dolna ziaren $MgAl_2O_4$. Zmierzone gęstości próbek są na poziomie nie mniejszym niż 96% gęstości teoretycznych.

Próbki wykonano z następujących proszków:

- spinelu $MgAl_2O_4$ firmy BaikaloX,
- ZrO_2 stabilizowanego 3% mol Y_2O_3 firmy Tosoh,
- Al_2O_3 firmy Taimei.

Kompozyty ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ spiekano w atmosferze powietrza w $T = 1903$ K przez 2 h, a kompozyt ZrO_2 - Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ (SAIZr) w $T = 1773$ K przez 1 h.

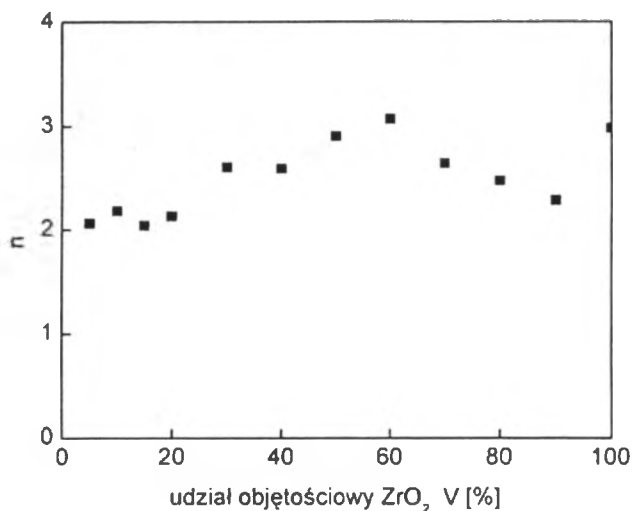
Na Rys. 58 przedstawiono zależność szybkości odkształcania od przyłożonego naprężenia i udziału objętościowego ZrO_2 w temperaturze 1553 K w układzie



Rys. 58. Szybkość odkształcania nadplastycznego de/dt kompozytu ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ dla zginania w funkcji naprężenia σ (a) i udziału objętościowego ZrO_2 V (b) dla $\sigma = 50$ MPa oraz $T = 1553$ K [33]. Dla porównania na Rys. 58 b zamieszczono dane dla tworzyw Al_2O_3 - ZrO_2 zestaw 1 oraz SAIZr ($MgAl_2O_4$ - Al_2O_3 - ZrO_2). Położenie punktu dla 40% dla Al_2O_3 - ZrO_2 zostało wyliczone.

Fig. 58. Strain rate de/dt versus stress (a) and volume fraction (b) for composites ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ at $\sigma = 50$ MPa and $T = 1553K$ [33]. For comparison data for ceramics Al_2O_3 - ZrO_2 (batch 1) and SAIZr ($MgAl_2O_4$ - Al_2O_3 - ZrO_2) were placed in Fig. 58 b. Value de/dt for 40% for Al_2O_3 - ZrO_2 were calculated.

zginania czteropunktowego, a na Rys. 59 przedstawiono wyliczone na podstawie Rys. 58a wartości parametru n w funkcji zawartości ZrO_2 dla kompozytu ZrO_2 - $MgAl_2O_4$. Na Rys. 60 i 61 wykreślono szybkości odkształcania dla kompozytu SAIZr w funkcji naprężenia i odwrotności temperatury, a w Tab. 21 przedstawiono wyznaczone z eksperymentu wartości parametru n .



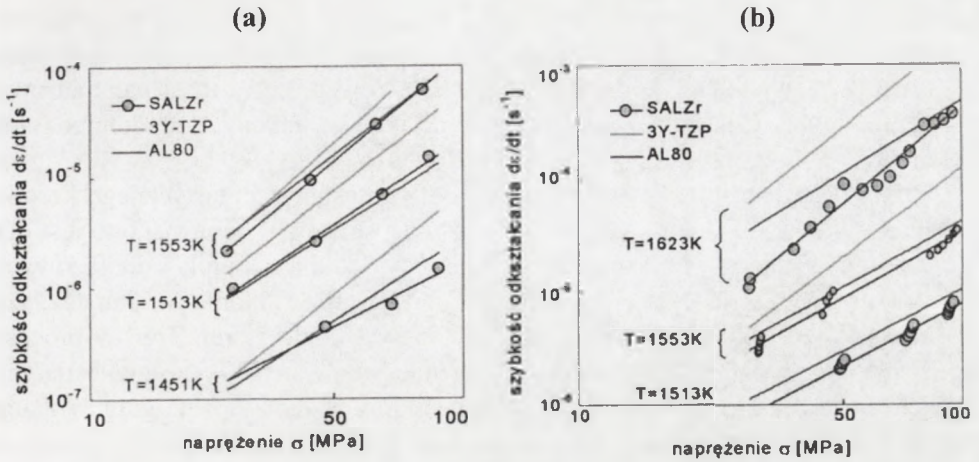
Rys. 59. Wykładnik naprężeniowy n w funkcji udziału objętościowego ZrO_2 w kompozytach ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ dla zginania w temperaturze 1553 K [33].

Fig. 59. Stress exponent n in function of volume fraction of ZrO_2 in ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ for bending at 1553 K [33].

Tabela 21. Parametr płynięcia nadplastycznego n dla kompozytu SAIZr w funkcji temperatury [33].

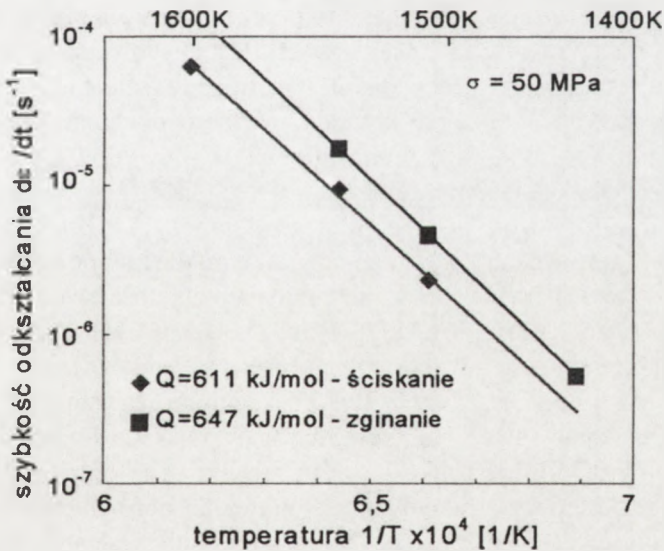
Tabela 21. Parametr n for SAIZr composite versus temperature [33].

| Rodzaj obciążenia | $T(K)$ | n |
|-------------------|--------|-----|
| zginanie | 1451 | 1.7 |
| | 1513 | 2.3 |
| | 1553 | 2.8 |
| ściskanie | 1513 | 1.9 |
| | 1553 | 1.9 |
| | 1623 | 2.8 |



Rys. 60. Szybkość odkształcania $d\epsilon/dt$ w funkcji naprężenia σ dla kompozytu SALZr w różnych temperaturach w teście zginania czteropunktowego (a) i ściskania (b). Dla porównania przedstawiono wykresy dla tworzyw 3Y-TZP i Al80 [33].

Fig. 60. Strain rate $d\epsilon/dt$ in function of stress for SALZr at various temperatures in bending test (a) and compression test (b). For comparison the plots for 3Y-TZP and Al80 are shown. [33].



Rys. 61. Szybkość odkształcania $d\epsilon/dt$ w funkcji odwrotności temperatury dla kompozytu SALZr dla zginania i ściskania przy naprężeniu $\sigma = 50$ MPa. Na rysunku wypisano wyznaczone na podstawie powyższej zależności wartości energii aktywacji Q [33].

Fig. 61. Strain rate $d\epsilon/dt$ in function of inverse temperature for SALZr for bending and compression at stress $\sigma = 50$ MPa and calculated hence values of activation energy Q [33].

Kompozyty z udziałem spinelu (uwzględniając różnice w wielkości ziaren) wykazują większą podatność na odkształcanie nadplastyczne niż kompozyty z udziałem Al_2O_3 (z wyjątkiem kompozytu trójskładnikowego). Wartości parametrów n i Q (p nie było wyznaczone) nie odbiegały od tych wyliczonych dla kompozytów korundowo-cyrkonowych.

Przechodząc do interpretacji wyników odkształcania nadplastycznego kompozytów korundowo-cyrkonowych można postawić hipotezę, że zjawisko to jest opisywane przy pomocy tych samych mechanizmów, co dla ceramik jednofazowych. Istotny wpływ ma tu jednak wzajemne oddziaływanie składników obu faz, tzn. dyfuzja jonów Zr^{4+} i Y^{3+} do ziaren Al_2O_3 i jonów Al^{3+} do ziaren ZrO_2 w procesie spiekania materiału [90]. Jak to wykazały wyniki omawianych wcześniej badań np. Wakai et al. i Yoshidy et al. [64-65], obecność jonów Zr^{4+} i Y^{3+} na granicy ziaren korundu zmniejsza szybkość dyfuzji jonów matrycy i tym samym redukuje szybkość odkształcania nadplastycznego tej fazy. Z kolei w przypadku ZrO_2 obecność jonów Al^{3+} wzmacnia zdolność matrycy do odkształcania nadplastycznego. W efekcie szybkość odkształcania nadplastycznego nie da się tutaj zinterpretować za pomocą reguły mieszanin; szybkość ta jest wypadkową płynięcia obu faz domieszkowanych jonami fazy drugiej. Widać to szczególnie na Rys. 52b w przypadku kompozytów Al_2O_3 - ZrO_2 z zestawu 2 (ZrO_2 stabilizowane 2% mol Y_2O_3) gdzie średnie wielkości ziaren kompozytu są porównywalne z tymi dla materiałów wyjściowych. Punkty doświadczalne odpowiadające $V_1 > 0.5$ leżą poniżej krzywych przewidzianych regułą mieszanin, a reszta punktów na dolnej krzywej. Jest to spowodowane prawdopodobnie znaczną redukcją odkształcania nadplastycznego w fazie Al_2O_3 spowodowanego dyfuzją jonów Zr^{4+} i Y^{3+} do ziaren korundu. W przypadku zestawu 1 (ZrO_2 stabilizowane 3 % mol Y_2O_3) mniejsze ziarna kompozytu spowodowały, że efekt redukcji szybkości odkształcania jest niezauważalny (Rys. 51b,d,f).

Wyniki badań płynięcia nadplastycznego kompozytów ZrO_2 - MgAl_2O_4 i ZrO_2 - Al_2O_3 - MgAl_2O_4 porównano z wynikami uzyskanymi dla kompozytu korundowo-cyrkonowego (zestaw 1) na wykresie w funkcji udziału objętościowego ZrO_2 (Rys. 58b). Średnia wielkość ziaren ZrO_2 - MgAl_2O_4 wynosiła $\sim 1 \mu\text{m}$, a dla ZrO_2 - Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\sim 0.32 \mu\text{m}$ (kompozyt ten zawierał 40% obj. ZrO_2 , i po 30% obj. Al_2O_3 (proszek Taimei) oraz MgAl_2O_4). Jak widać z Rys. 58b pomimo znacznej różnicy wielkości ziaren obu kompozytów dwuskładnikowych (dla Al_2O_3 - ZrO_2 średnie wielkości ziaren nie przekraczały $0.36 \mu\text{m}$) szybkości odkształcania obu kompozytów są zbliżone. Oznacza to, że kompozyt spinelowo-cyrkonowy w porównywalnych warunkach (zbliżone wielkości ziaren, naprężenie i temperatura) odkształca się znacznie szybciej od analogicznego kompozytu korundowo-cyrkonowego. Na Rys.58b umieszczono również punkt odpowiadający trójskładnikowemu kompozytowi ZrO_2 - Al_2O_3 - MgAl_2O_4 o wielkości ziaren zbliżonej do kompozytu korundowo-cyrkonowego. Widoczny jest \sim trzykrotny wzrost szybkości odkształcania nadplastycznego w porównaniu z kompozytem Al_2O_3 - ZrO_2 (z zestawu 1) o tej samej zawartości (40%)

ZrO₂. Powody tego mogą być dwojakie: dodatek 30% objętościowo spinelu i zamiana proszku korundowego firmy Sumitomo AKP-53 na proszek Taimei. Proszek AKP-53 zawiera domieszkę SiO₂ (~103 ppm), która obniża podatność na odkształcanie nadplastyczne Al₂O₃, ale jednocześnie wzmacnia tę podatność w przypadku ZrO₂. Jeżeli więc przyjmujemy, że wpływ tej domieszki jednocześnie na ZrO₂ i Al₂O₃ wzajemnie się neutralizuje to jedynym powodem wzrostu szybkości odkształcania kompozytu ZrO₂-Al₂O₃-MgAl₂O₄ pozostaje obecność w nim spinelu.

Reasumując można stwierdzić, że w kompozytach na bazie ZrO₂, Al₂O₃ i MgAl₂O₄ w trakcie spiekania, jak również odkształcania w wysokich temperaturach zachodzą następujące procesy dyfuzyjne: jony Zr⁴⁺ oraz Y³⁺ (ze stabilizowanego ZrO₂) dyfundują do granic ziarnowych Al₂O₃ [90], a z kolei jony Al³⁺ i Mg²⁺ do granic ziarnowych ZrO₂ [77] (brak jest danych literaturowych na temat dyfuzji np. jonów cyrkonu czy itru do ziaren spinelu i jej skutków na zachowanie się nadplastyczne tego materiału). W wyniku tych procesów na granicach ziaren tworzą się warstwy „naskórkowe” o stosunkowo wysokim stężeniu dyfundujących jonów. W ziarnach ZrO₂ warstwy te wzmacniają dyfuzję kationów po granicach ziaren, natomiast w ziarnach Al₂O₃ tę dyfuzję osłabiają. W związku z tym wypadkowa szybkość odkształcania nadplastycznego omawianych kompozytów jest funkcją wzajemnego oddziaływania poszczególnych faz, warunków spiekania i przeprowadzania testu. Przyjmując zgodnie z [84] założenie, że w spinelu odkształcanie nadplastyczne jest kontrolowane przez dyfuzję w objętości jonów tlenu można postawić hipotezę, że spinel nie jest „czuły” na oddziaływanie jonów Zr⁴⁺ oraz Y³⁺ w przeciwieństwie do korundu, a jednocześnie jony glinu i magnezu silnie wzmacniają własności nadplastyczne ZrO₂ i dlatego też kompozyty z udziałem spinelu są bardziej podatne na odkształcanie nadplastyczne niż te jedynie z udziałem korundu.

6. ZASTOSOWANIA METOD DEFORMACJI NADPLASTYCZNEJ

Można wyróżnić następujące zastosowania metod deformacji nadplastycznej:

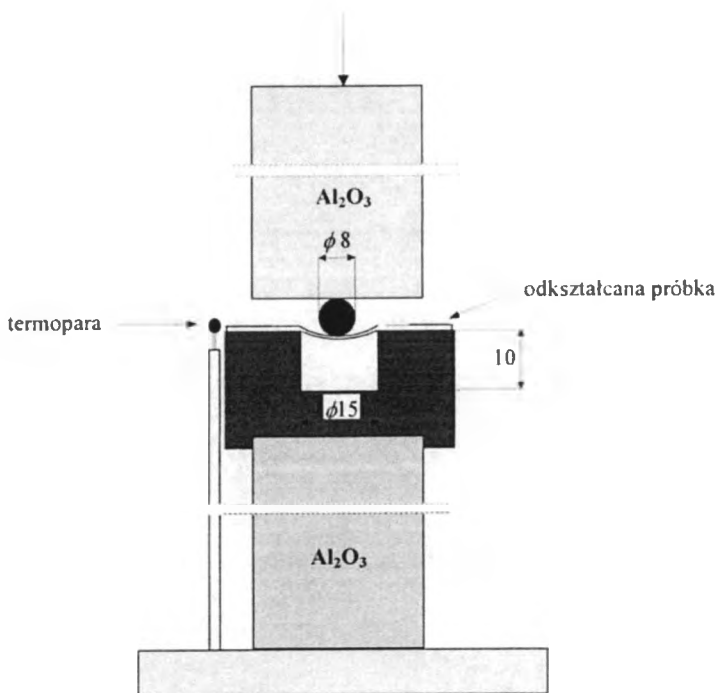
- formowanie złożonych kształtów,
- eliminowanie wad materiałowych powstałych w procesie technologicznym otrzymywania tworzywa ceramicznego,
- łączenie ze sobą kształtek ceramicznych.

Poniżej omówiono wybrane przykłady tych zastosowań.

6.1. Formowanie złożonych kształtów

Możliwość formowania złożonych kształtów była główną przyczyną podjęcia prac badawczych nad zjawiskiem nadplastyczności w materiałach ceramicznych. W niektórych pracach [29, 59, 61] jako przykłady możliwości formowania pokazano zdjęcia wytłoczonych czasz kulistych z płytek otrzymanych z różnych nadplastycznych tworzyw ceramicznych.

W celu przeprowadzenia podobnych prób w ramach badań własnych autora [33] przygotowano formę (z Al_2O_3) do wytłaczania czasz sferycznych z krążków. Układ do wytłaczania czasz przedstawia Rys. 62. Jako materiał do prób wybrano ceramikę 3Y-TZP typu E1 charakteryzującą się małym ziarnem i dobrymi własnościami nadplastycznymi (Rys.15). Wykonano krążki o średnicy 30 mm i grubościach 0.5 i 1 mm. Próby przeprowadzono w temperaturze 1553 K (najwyższej jaką można było osiągnąć dla tego układu za pomocą zamontowanego pieca) na maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1446 tłocząc wgłębienie w krążkach za pomocą kulki z SiC ze stałą szybkością przesuwu głowicy maszyny zaczynając od obciążenia ~ 50 N.

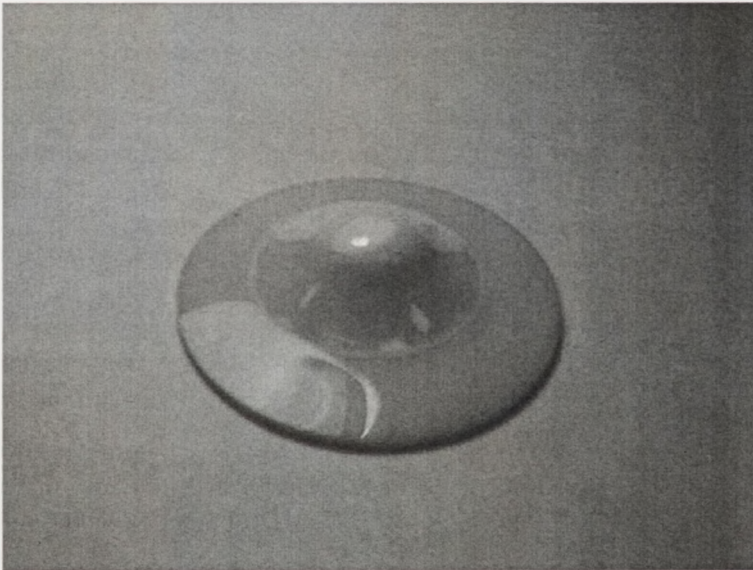


Rys. 62. Układ do formowania czasz z krążków zamontowany na maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1446 i umieszczony w piecu [33].

Fig. 62. Scheme of the equipment for shaping of spherical cap from disks mounted on universal testing machine ZWICK 1446. The furnace is put on it [33].

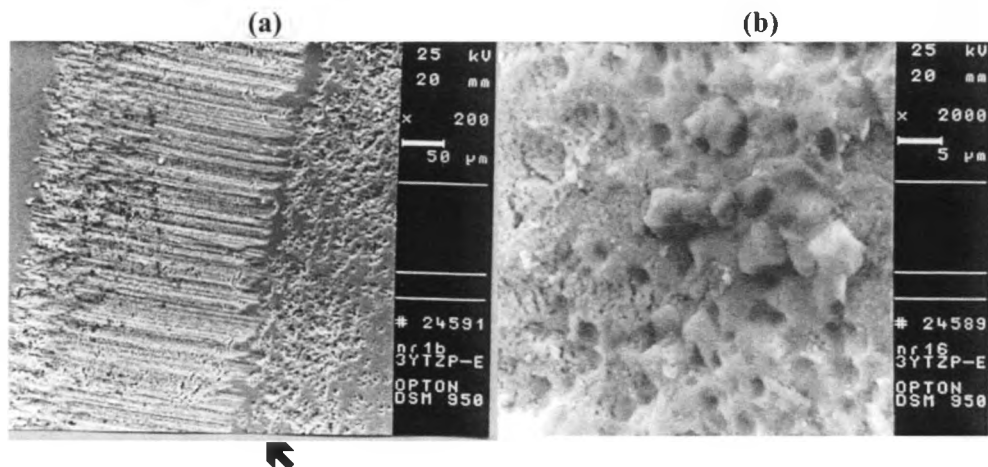
Stosowano różne szybkości odkształcania tak aby z jednej strony nie dopuścić do zbyt gwałtownego narastania obciążenia, które mogłoby spowodować zniszczenie krążka, a z drugiej strony, żeby czas trwania procesu nie był zbyt długi (nie przekraczał 6-8 h). Jako optymalną szybkość wybrano 0.03 mm/min co oznaczało, że po ~ 3h uzyskiwano wgłębienie ~5.5 mm przy obciążeniu wynoszącym ~400 N dla płytek o grubości 1mm. Dalsze obciążanie kształtek powodowało ich pękanie niezależnie od ich grubości. Rys. 63 przedstawia zdjęcie odkształconego krążka.

Przedstawioną powyżej kształtkę odkształcano dalej aż do zniszczenia, a następnie fragmenty jej wytrawiono termicznie w temperaturze 1573 K w próżni przez 1h w celu ujawnienia zmian mikrostruktury. Jak pokazują zdjęcia na Rys. 64 odkształcany materiał jest najbardziej zdefektowany w miejscu podparcia (czyli na okręgu o średnicy 15 mm). Widoczne w tym obszarze pasma wytworzone zostały w wyniku przesuwania się wytłaczanego materiału po krawędzi podpierającego deformowany dysk dolnego stempla; obszar ten ma szerokość ~ 250 μm . Jak należy przypuszczać, w obszarze tym wystąpiły największe naprężenia rozciągające.



Rys. 63. Wytłoczona czasza z krążka o średnicy 30 mm i grubości 1 mm z ceramiki 3Y-TZP-E1 (widok od strony wypolerowanej). Wytłoczenie ma wysokość ~ 5.5 mm [33].

Fig. 63. Shaped cap from disk (30 mm diameter and 1 mm thick) made from 3Y-TZP-E1 (a view of polished surface). Shaped form is about 5.5 mm high [33].



Rys. 64. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego obszarów próbki zdefektowanych w procesie wytłaczania czaszy [33]. Obszar pokazany strzałką przedstawiono w powiększeniu na Rys. b.
Fig. 64. SEM photos of disk area defected during cap shaping [33]. The area shown with an arrow is on the Fig. b.

Przedstawiony powyżej przykład potwierdza możliwość formowania złożonych kształtów z wykorzystaniem zjawiska nadplastyczności. Jednocześnie jednak wskazuje na potrzebę takiego zaprojektowania formy i technologii odkształcania, aby wytłaczany materiał zachował w całej objętości jednorodną mikrostrukturę oraz przede wszystkim grubość ścianki detalu. Przypuszcza się, że wiele doświadczeń można będzie przenieść z technologii formowania plastycznego metali, unikając wszystkiego co przypomina energiczne odkuwanie.

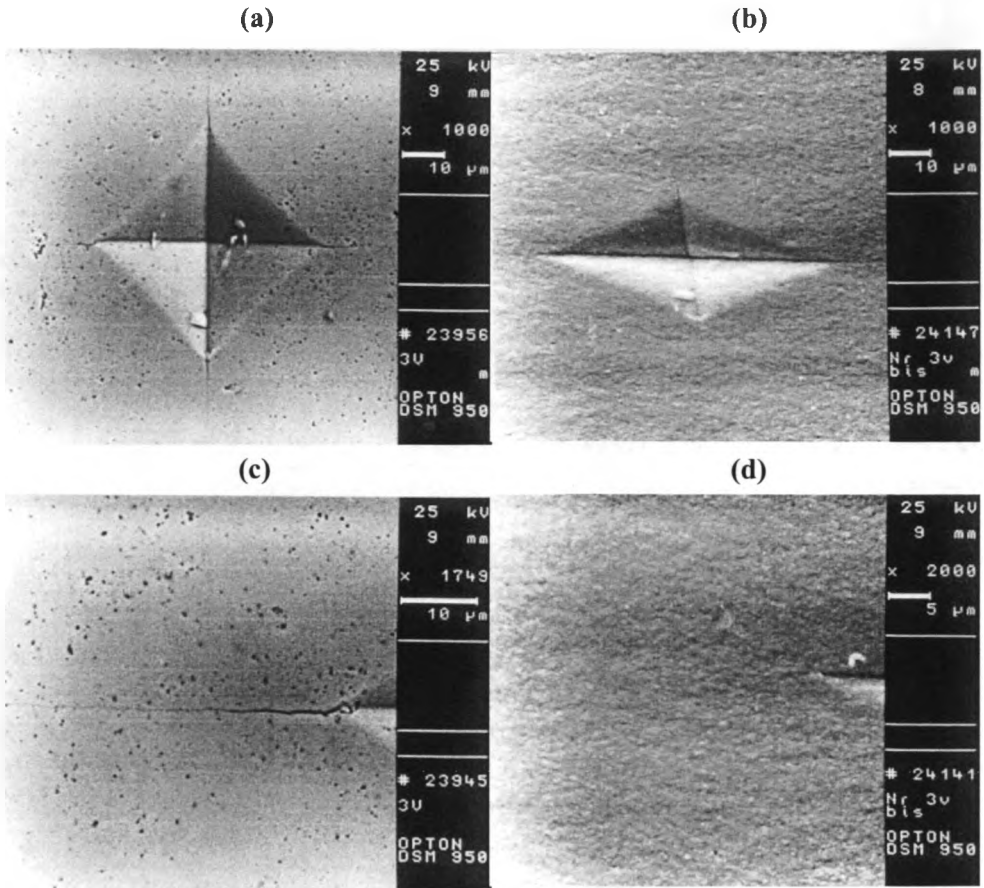
6.2. Eliminowanie wad materiałowych powstałych w procesie technologicznym otrzymywania tworzywa ceramicznego

Zjawisko płynięcia nadplastycznego może być przydatne do poprawy własności mechanicznych tworzywa ceramicznego poprzez usunięcie wad materiałowych (głównie porów i mikropęknięć) inicjujących zniszczenie materiału pod wpływem przyłożonego obciążenia. Omówiono to na przykładzie pracy [89], w której badano wytrzymałość kompozytu $ZrO_2 - 20\%$ wag Al_2O_3 . (ZrO_2 występowało w fazie tetragonalnej, stabilizowane 2.4% mol Y_2O_3). Sprasowane izostatycznie kształtki o wymiarach 50x50x30 mm z proszku firmy Tosoh o ww. składzie spiekano swobodnie w powietrzu w temperaturze 1727 K przez 2 h. Następnie część kształtek poddano tzw. prasowaniu izostatycznemu na gorąco (*hot isostatic pressing*) w temperaturze 1773 K, pod ciśnieniem 172 MPa, przez 1/2 h w atmosferze argonu. Obie grupy kształtek pocięto na belki o wymiarach 32x6x3 mm przeznaczone do testu zginania czteropunktowego. W wyniku prasowania gęstość spiekanych próbek zwiększyła się

z 5.47 g/cm^3 do 5.51 g/cm^3 (wartość gęstości teoretycznej) co świadczyło o zaniku porowatości. Zmierzono rozkłady wytrzymałości próbek w warunkach pokojowych. Dla próbek jedynie spiekanych średnia wytrzymałość na zginanie wynosiła $965 \pm 92 \text{ MPa}$, a tzw. moduł Weibulla $m_w = 12.7$. Dla próbek spiekanych i prasowanych na gorąco ta średnia wytrzymałość wzrosła do $1814 \pm 152 \text{ MPa}$, a $m_w = 14.6$. Wynik ten świadczy o wyeliminowaniu największych wad materiałowych, w tym w szczególności porów obecnych w spieczonym swobodnie materiale. Omawiane tworzywo ze względu na skład chemiczny, jak i mikrostrukturę (wielkości ziaren ZrO_2 mieszczą się w zakresie $0.2\text{--}0.3 \text{ }\mu\text{m}$, a Al_2O_3 $0.2\text{--}0.5 \text{ }\mu\text{m}$) jest analogiczne do kompozytu Al80 z Rozdz. 5.6 (Tab. 14) i w związku z tym powyżej temperatury 1500 K ma już wyraźne własności nadplastyczne (Rys. 51). W trakcie prasowania na gorąco wskutek płynięcia nadplastycznego zanikły pory oraz mikropęknięcia, w związku z czym wzrosła gęstość materiału oraz prawie dwukrotnie jego wytrzymałość na zginanie.

Ilustracją do opisanej powyżej sytuacji jest eksperyment przeprowadzony przez autora rozprawy w [33], który polegał na tym, że na wypolerowanej powierzchni bocznej próbki na ściskanie z ceramiki 3Y-TZP E1 (Rys. 15) wykonano dwa odciski Vickersa siłą $P = 98.1$ i 19.6 N wprowadzając w ten sposób kontrolowane wady w postaci pęknięć wychodzących z naroży odcisków. Długości początkowe pęknięć wynosiły odpowiednio 140 i $45 \text{ }\mu\text{m}$. Następnie tak przygotowaną próbkę odkształcano o $\sim 50\%$ w temperaturze 1553 K przy naprężeniu 75 MPa . Po przeprowadzonym teście oglądano zmiany długości pęknięcia przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Okazało się, że dla $P = 98.1 \text{ N}$ pęknięcia prostopadłe do kierunku ściskania zanikły, zaś równoległe skupiły się w „łezki” o wymiarach $\sim 10 \times 4 \text{ }\mu\text{m}$. W przypadku $P = 19.6 \text{ N}$ znikły pęknięcia zarówno równoległe jak i prostopadłe. Na Rys. 65 przedstawiono przykładowe odciski i pęknięcia.

Przeprowadzona próba wykazała jednoznacznie, że odkształcanie nadplastyczne (w układzie ściskania) prowadzi do „zaleczania” wad w materiale wyjściowym.



Rys. 65. Próba ściskania na próbce 3Y-TZP-E1 z odciskami Vickersa. Odciski Vickersa dla $P = 19.6$ N przed (a) i po odkształceniu (b). Na Rys. c i d pokazano pęknięcia Vickersa powstałe przy nacisku $P = 98.1$ N przed (c) i po (d) odkształceniu w kierunku prostopadłym do linii pęknięcia.

Fig. 65. Compression test made on 3Y-TZP-E1 sample with Vickers indentations for $P = 19.6$ N before (a) and after (b) deformation. On Fig. c and d cracks from Vickers indentations at $P = 98.1$ N before (c) and after (d) deformation in perpendicular direction.

6.3. Łączenie ze sobą kształtek ceramicznych

W przemyśle wysokiej technologii często występują potrzeby zastosowania elementów ceramicznych złożonych z różnych części i do tego o skomplikowanych kształtach. Otrzymanie takich elementów poprzez obróbkę mechaniczną z tzw. jednego kawałka jest zwykle bardzo kosztowne i trudne ze względów technologicznych, gdyż mamy do czynienia z materiałami bardzo twardymi i kruchymi w temperaturze

pokojoyej. Rozwiązaniem problemu jest więc łączenie dwu albo więcej prostszych części ceramicznych. Łączenie to może się odbywać za pomocą znanych od lat technik stosowanych do złącz ceramika-metal [96-97] z użyciem metalizacji i lutów. Techniki te, tak jak np. obróbka kształtowa, są pracochłonne i kosztowne, a poza tym otrzymane złącze nie może pracować w wysokich temperaturach. W ostatnich latach do łączenia ze sobą kształtek ceramicznych zaczęto wykorzystywać zjawisko nadplastyczności [98-108]. Pozwala ono wykonać połączenia ceramika-ceramika w prostszy i bardziej ekonomiczny sposób niż metodami opisanymi w [96-97]. Możliwości jakie oferuje metoda odkształcania nadplastycznego zostały zilustrowane w szczególności w [98] oraz w badaniach własnych [108]. W obu tych pracach badano złącza pomiędzy kompozytami Al_2O_3 - ZrO_2 o składach od 0-100% ZrO_2 (stabilizowane 3% mol Y_2O_3). Materiały użyte do wykonania złącz w [98] przedstawiono w Tab. 22.

Tabela 22. Wybrane własności materiałów zastosowanych do otrzymania złącz w temperaturze pokojowej [98].

Table 22. Chosen properties of bonding materials at room temperature from [98].

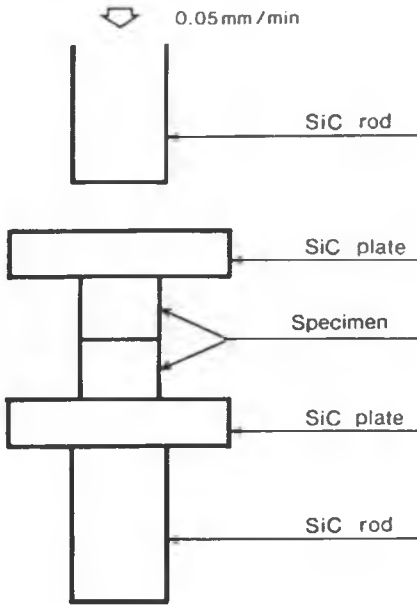
| Oznaczenie | V_1 | d (μm) | ρ (g/cm^3) | σ_c (MPa) | $\alpha_r \times 10^{-6}/\text{K}$ |
|----------------------------|-------|-----------------------|-----------------------------------|------------------|------------------------------------|
| L- Al_2O_3 | 1 | 5.87 | 3.90 | 300 | 9.16 |
| S- Al_2O_3 | 1 | 0.64 | 3.92 | 420 | |
| 80A | 0.8 | 1.06 | 4.30 | 1200 | 9.48 |
| 40A | 0.4 | 0.79 | 5.10 | 2300 | 10.4 |
| 20A | 0.2 | 0.77 | 5.50 | 2300 | 11.2 |
| TZP | 0 | 0.59 | 6.05 | 750 | 12.0 |

gdzie: V_1 oznacza zawartość Al_2O_3 , d - średnią wielkość ziarna, ρ - gęstość, σ_c - wytrzymałość na zginanie czteropunktowe, zaś α_r - współczynnik rozszerzalności cieplnej. Wszystkie materiały oprócz gruboziarnistej L- Al_2O_3 odkształcały się nadplastycznie w temperaturze 1723 K.

Złącza wykonywano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej w temperaturach 1723, 1748 i 1773 K pod ciśnieniem 12.5 MPa przez 30 min w powietrzu w układzie przedstawionym na Rys. 66.

Ściskane próbki miały wymiar 15x25x20 mm. Po połączeniu próbki cięto na belki o wymiarach 3x4x40 mm przeznaczone do testu wytrzymałości na zginanie czteropunktowe.

Tabela 23 przedstawia ocenę prób łączenia ze sobą materiałów opisanych w Tab.22. W materiałach różniących się od siebie składem więcej niż 40% (a tym samym różnica współczynników rozszerzalności cieplnej $\Delta\alpha_r > 1 \times 10^{-6}/\text{K}$) zaobserwowano pęknięcia. Ceramika nienadplastyczna L- Al_2O_3 łączyła się z ceramikami nadplastycznymi, ale nie ze sobą.



Rys. 66. Schemat układu do wykonywania złączy z wykorzystaniem zjawiska nadplastyczności [98].

Fig. 66. Scheme of bonding set for superplastic materials [98].

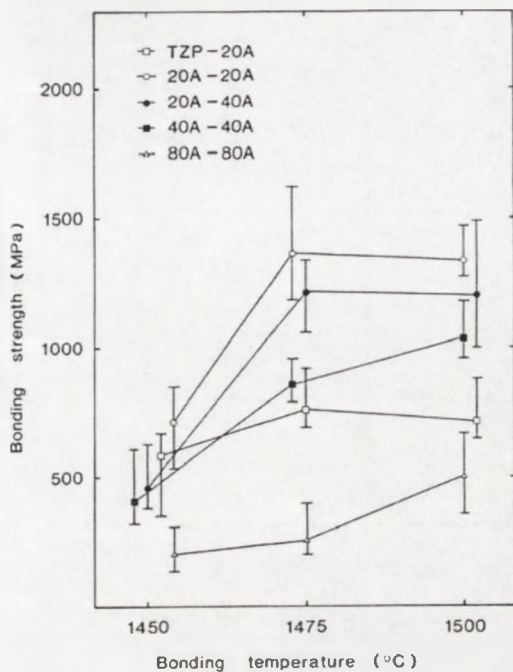
Tabela 23. Ocena prób łączenia materiałów z Tab.22 [98].

Table 23. Bonding results for materials from Tab.22 [98].

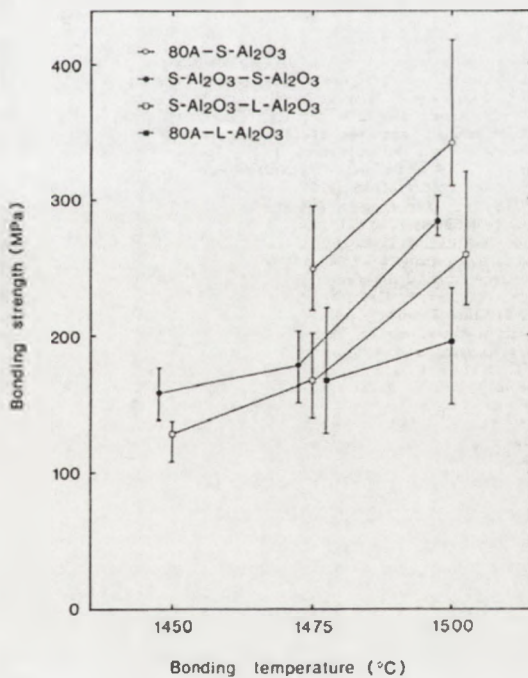
| Materiał | 20A | 40A | 80A | S-Al ₂ O ₃ | L-Al ₂ O ₃ |
|----------------------------------|-----|-----|-----|----------------------------------|----------------------------------|
| TZP | B | C | C | C | C |
| 20A | B | B | C | C | C |
| 40A | | B | C | C | C |
| 80A | | | B | B | B |
| S-Al ₂ O ₃ | | | | B | B |
| L-Al ₂ O ₃ | | | | | U |

B – połączenie bez pęknięć, C- połączenie z pęknięciami, U – brak połączenia.

Zdjęcia z mikroskopu skaningowego przekrojów otrzymanych złączy pokazują, że są one zwarte i jednorodne; nie widać żadnych porów ani mikropełnięć na granicy, ani też w pobliżu połączenia. Nieznaczna porowatość w złączach pomiędzy S-Al₂O₃, L-Al₂O₃ oraz 80A wynika z tego, że tworzywa te deformują się stosunkowo najwolniej i w związku z tym kontakt dwóch łączonych powierzchni być może nie jest całkowity. Na Rys. 67-68 pokazano zależności wytrzymałości złączy od temperatury łączenia, ciśnienia oraz od wielkości odkształcenia.



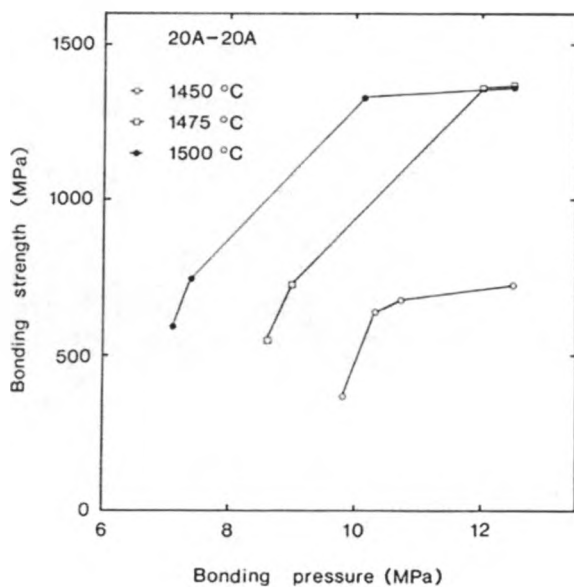
(a)



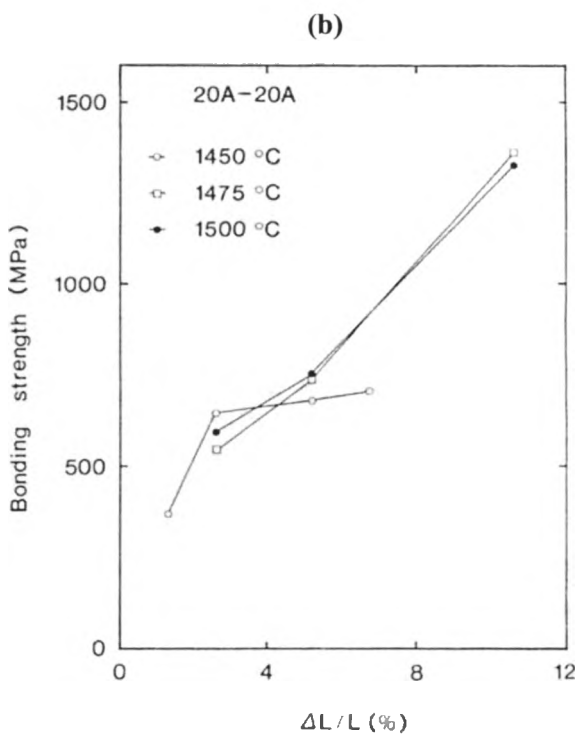
(b)

Rys. 67. Zależności wytrzymałości złączy od temperatury procesu łączenia różnych materiałów [98].

Fig. 67. Bonding strength versus bonding temperature for various materials [98].



(a)



(b)

Rys. 68. Zależności wytrzymałości złączy w różnych temperaturach od zastosowanego ciśnienia (a) i wielkości odkształcenia łączonych materiałów (b) dla połączenia 20A-20A [98].

Fig. 68. Relationship between bonding strength and bonding pressure (a) and strain and bonding strength (b) for bonding 20A-20A for various temperatures [98].

Wnioski z pracy [98] są następujące:

- złącza ceramika-ceramika otrzymane z wykorzystaniem odkształcania nadplastycznego charakteryzują się dużą wytrzymałością porównywalną z wytrzymałością materiałów wyjściowych,
- warunkiem otrzymania złączy bez pęknięć jest to aby różnica wartości współczynników rozszerzalności cieplnej nie przekraczała wartości $1 \times 10^{-6}/K$,
- wytrzymałość złączy rośnie w funkcji temperatury i ciśnienia łączenia, a także w funkcji wielkości odkształcenia łączonych materiałów,
- możliwe jest uzyskanie złącza pomiędzy ceramiką nienadplastyczną (w tym wypadku gruboziarnistą ceramiką korundową $L-Al_2O_3$), a ceramiką nadplastyczną.

Ten ostatni wniosek stwarza duże możliwości zastosowania metody nadplastycznego łączenia ze sobą elementów z ceramiki konstrukcyjnej (nienadplastycznej) za pomocą cienkich nadplastycznych przekładek. Jest to korzystniejsze od łączenia elementów wykonanych z ceramiki nadplastycznej, gdyż te wskutek przyłożonego obciążenia ulegają odkształceniu w trakcie procesu łączenia. Nie bez znaczenia jest też fakt, że drobnoziarnista ceramika nadplastyczna jest droższa od gruboziarnistej ceramiki technicznej.

W pracy autora rozprawy [108] wykonano i badano złącza z wykorzystaniem kompozytów omówionych w Rozdz.5.6. Celem tej pracy było zbadanie rozkładu naprężeń wewnętrznych w złączu pomiędzy kompozytami różniącymi się składem (a więc i współczynnikami rozszerzalności cieplnej), otrzymanie tworzywa gradientowego od ZrO_2 do Al_2O_3 oraz wykonanie połączeń pomiędzy nienadplastycznymi ceramikami korundowymi za pomocą różnych przekładek nadplastycznych. Wybrane własności mechaniczne zastosowanych materiałów przedstawiono w Tab. 24.

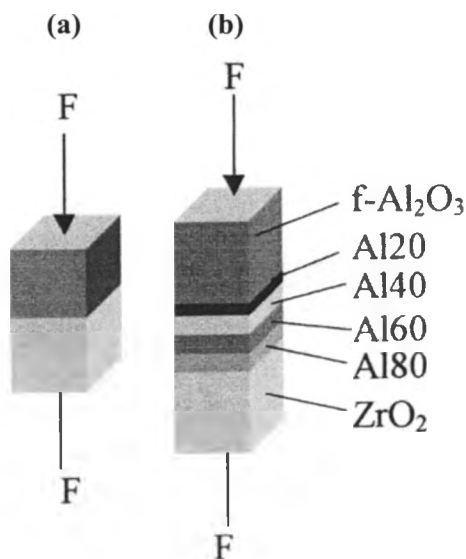
Tabela 24. Wybrane własności kompozytów w temperaturze pokojowej użytych do wykonania złączy [108].

Table 24. Chosen properties of composites at room temperatures used for bonding in [108].

| Materiał | E (GPa) | σ_r (MPa) | K_{Ic} (MPam ^{1/2}) | α_r ($\times 10^{-6}/K$) |
|------------------|--------------|---------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| f- Al_2O_3 | 341 (20) | 190 (17) | 3.30 (0.05) | 8.46 |
| Al20 | 319 (6) | 215 (17) | 3.95 (0.06) | 8.92 |
| Al40 | 293 (8) | 245 (22) | 4.36 (0.05) | 9.09 |
| Al60 | 269 (8) | 260 (36) | 4.40 (0.12) | 9.64 |
| Al80 | 235 (5) | 265 (20) | 4.77 (0.32) | 10.71 |
| ZrO ₂ | 200 (4) | 800 (79) | 5.10 (0.35) | 11.26 |
| c- Al_2O_3 | 386 (5) | 351 (40) | 3.62 (0.05) | 8.50 |
| E | 312 | 319 | 4.8 | 9.10 |
| S15 | 247 (9) | 191 (16) | 4.49 (1.03) | 8.85 |
| SAIZr | 241 (5) | 219 (5) | 3.86 (0.13) | 9.64 |

gdzie: E – oznacza moduł Younga, σ_c – wytrzymałość na zginanie czteropunktowe, K_{Ic} – odporność na kruche pękanie, α_r – współczynnik rozszerzalności cieplnej w zakresie temperatur od 293–1173 K, c- Al_2O_3 – nienadplastyczna ceramika o wielkości ziaren $d = 4.27 \pm 3.52 \mu\text{m}$ zawierająca 99.5% Al_2O_3 , 0.2 wt% MgO, 0.25 wt% Y_2O_3 i 0.05 wt% innych tlenków. Pozostałe kompozyty przedstawiono wcześniej w Tab. 14, 15 i 20 (f- Al_2O_3 odpowiada Al00, a $\text{ZrO}_2 - 3\text{Y-TZP}$ z Tab. 14) (w nawiasach podano odchylenie standardowe).

Do badań naprężeń łączono ze sobą wypolerowanymi ściankami sześciiany o boku 2.5 mm (Rys. 69a). W celu otrzymania tworzywa gradientowego pomiędzy dwoma sześcianami z ceramiki ZrO_2 i f- Al_2O_3 umieszczano wypolerowane obustronnie przekładki z kompozytów korundowo-cyrykonowych o przekroju $2.5 \times 2.5 \text{ mm}$ i grubości 0.5 mm w sekwencji pokazanej na Rys. 69b.

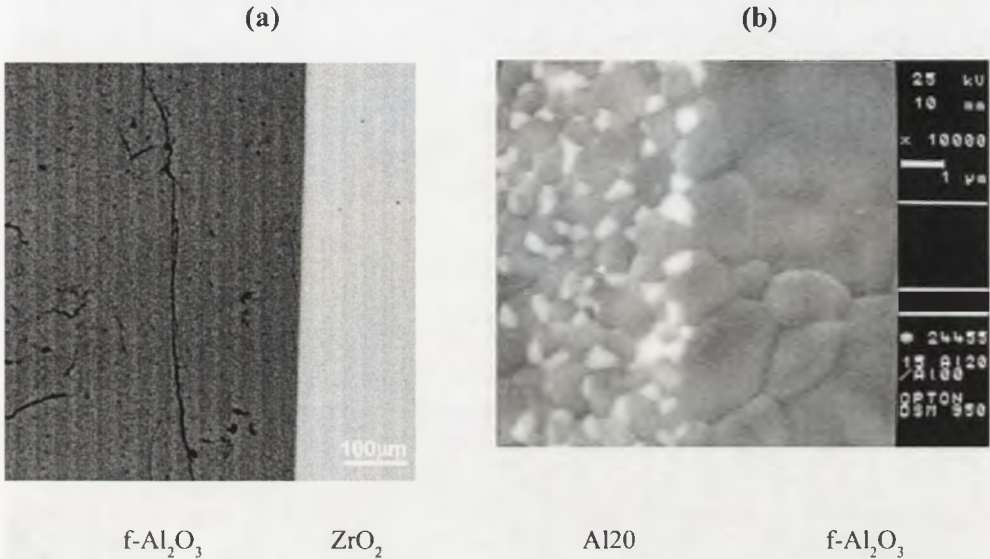


Rys. 69. Sposób łączenia ze sobą kształtek z kompozytów korundowo-cyrykonowych do badań naprężeń (a) i w celu otrzymania tworzywa gradientowego (b) [108].

Fig. 69. Illustration of bonding of alumina-zirconia samples for studying stresses (a) and for obtaining FGM (b) [108].

Połączenia wykonywano w zamontowanym na maszynie wytrzymałościowej piecu, w temperaturach 1553 i 1623 K w powietrzu, pod ciśnieniem 30 i 50 MPa. Czas przetrzymywania wynosił w zależności od zastosowanej temperatury i ciśnienia od kilkunastu minut do kilku godzin i był dobierany tak aby odkształcenie całkowite ściskanych próbek nie przekraczało 5%. Otrzymane złącza szlifowano z jednej strony zdejmując warstwę $\sim 0.3 \text{ mm}$ (w kierunku prostopadłym do powierzchni złącza), a następnie polerowano. Tak przygotowane złącza segregowano pod mikroskopem

optycznym odrzucając te z pęknięciami. Pęknięcia pojawiały się zwykle w ceramice o mniejszym współczynniku rozszerzalności w odległości 100-200 μm od powierzchni złącza i biegiły w przybliżeniu równoległe do niego (Rys.70 a). Z kolei obserwacje wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego (Rys.70 b) prowadzą do wniosku podobnego jak w omawianej powyżej pracy [98], że otrzymane złącza są zwarte i jednorodne; nie widać żadnych porów ani mikropęknięć na linii łączenia.



Rys. 70. Zdjęcia złączy pomiędzy ceramiką korundową (f-Al₂O₃), a ceramiką cyrkonową (ZrO₂) (a) oraz pomiędzy f-Al₂O₃ a kompozytem Al20 (biała faza oznacza ZrO₂) (b). Zdjęcia wykonywano odpowiednio za pomocą mikroskopu optycznego NEOPHOT 2 (a) oraz elektro-nowego mikroskopu skaningowego OPTON DSM – 950 (b). Zdjęcie (a) pokazuje pęknięcie jakie pojawia się w ceramice f-Al₂O₃ w pobliżu linii złącza, a zdjęcie (b) charakteryzuje dobrą jakość połączenia (brak porowatości i pęknięć). Złącza otrzymano w temperaturze 1673 K pod ciśnieniem 30 MPa w czasie odpowiednio 55 i 38 min.

Fig. 70. Photos of bonding between alumina (f-Al₂O₃) and zirconia (ZrO₂) (a) and between f-Al₂O₃ and Al20 (white phase means ZrO₂) (b). They were made accordingly in aid of optical microscope NEOPHOT 2 (a) and SEM OPTON DSM-950 (b). The photo (a) shows a crack which appears in f-Al₂O₃ near the bonding interface but the photo (b) the good bonding (without any pores and cracks). Joints were obtained at 1673 K under the compressive stress 30 MPa for 55 and 38 min accordingly.

W Tab.25 przedstawiono wyniki obserwacji połączeń pomiędzy różnymi kompozytami wykonane za pomocą mikroskopu optycznego.

Tabela 25. Wyniki obserwacji połączeń między różnymi nadplastycznymi kompozytami korundowo-cytrkonowymi z Tab. 24 [108].

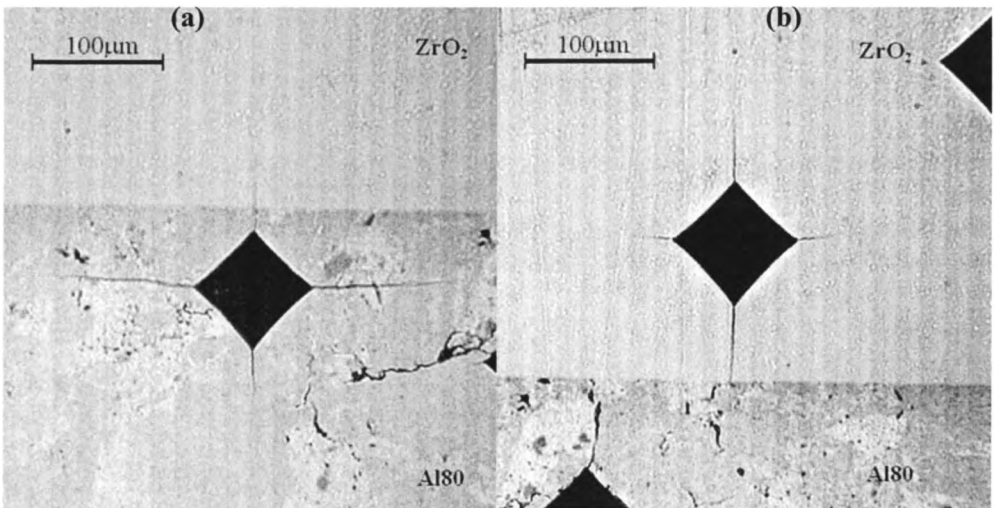
Table 25. Bonding results for some materials from Tab. 24 [108].

| | f-Al ₂ O ₃ | Al20 | Al40 | Al60 | Al80 | ZrO ₂ |
|----------------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------------------|
| f-Al ₂ O ₃ | B | B | B | C | C | C |
| Al20 | | B | B | B | C | C |
| Al40 | | | B | B | B | C |
| Al60 | | | | B | B | B |
| Al80 | | | | | B | B |
| ZrO ₂ | | | | | | B |

gdzie: B – połączenie bez pęknięć, C – połączenie z pęknięciami

Zestawienie wyników z Tab. 25 z wartościami współczynników α z Tab. 24 prowadzi do wniosku, że pęknięcia powstają jeżeli $\Delta\alpha_p > 1 \times 10^{-6} / \text{K}$ (podobnie jak w pracy [98]).

Na wypolerowanych powierzchniach próbek bez pęknięć wykonywano w pobliżu płaszczyzny łączenia (w różnych odległościach od niej) szereg nagnieć wgłębni-kiem Vickersa za pomocą twardościomierza ZWICKA siłą $P = 49.1 \text{ N}$ (Rys. 71).



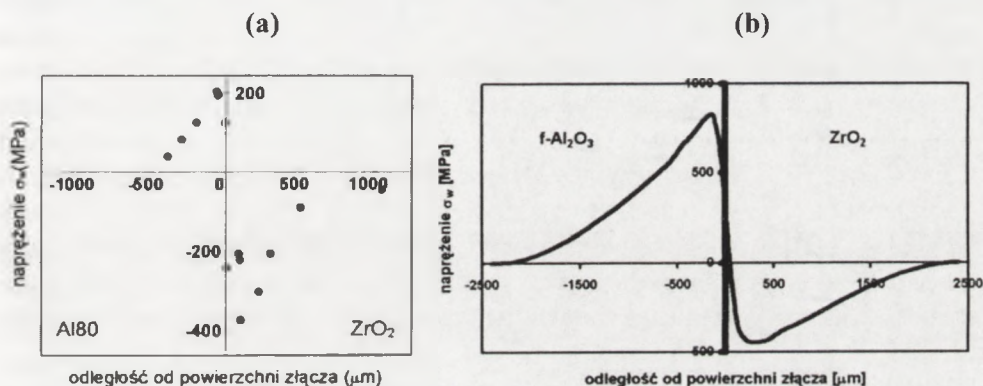
Rys. 71. Odciski Vickersa oraz towarzyszące im pęknięcia biegnące z naroży wykonane na przekroju złącza ZrO₂ - Al80 spjanego w temperaturze 1553 K, pod ciśnieniem 30 MPa przez 115 min. Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot 2 [108].

Fig. 71. Vickers indentation and crack pattern around the indents made on the cross section of ZrO₂ - Al80 junction obtained at 1553 K under the stress 30 MPa for 115 min. Photos were made in aid of optical microscope Neophot 2 [108].

Pomiar długości pęknięć w materiale naprężonym (a więc w pobliżu złącza dwóch materiałów różniących się współczynnikami α (Rys. 71) oraz nie naprężonym pozwalał na oszacowanie wielkości naprężeń własnych σ_w z zależności wyprowadzonej w [105]:

$$\sigma_w = K_{Ic} \frac{1 - (c/c_0)^{-3/2}}{\psi c^{1/2}}, \quad (28)$$

gdzie: K_{Ic} oznacza odporność na kruche pęknięcie, c i c_0 – odpowiednio długość pęknięcia w materiale naprężonym i nie naprężonym, ψ – współczynnik geometryczny zależny od kształtu pęknięcia i sposobu obciążenia (w naszym przypadku dla pęknięcia eliptycznego umieszczonego w jednorodnym polu naprężeń $\psi = 1.16$ [105]).



Rys. 72. Rozkłady naprężeń własnych (prostopadłych do powierzchni złącza) otrzymane z pomiarów pęknięć od odcisków Vickersa na przykładzie złącza ZrO₂ – Al80 (a) i policzone MES na przykładzie złącza ZrO₂ – f-Al₂O₃ (b) [108].

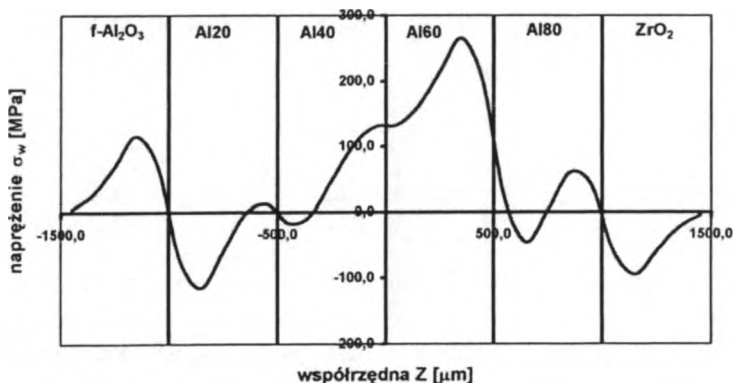
Fig. 72. Residual stress distribution (perpendicular to the interface) obtained from by indentation analysis for ZrO₂ – Al80 junction (a) and FEA for ZrO₂ – f-Al₂O₃ (b) [108].

Na Rys. 72a przedstawiono obliczone za pomocą równania (28) rozkłady naprężeń własnych prostopadłych do powierzchni złącza. Wyniki eksperymentalne potwierdzono wykonując obliczenia naprężeń metodą elementów skończonych (MES) (Rys. 72b). Obliczenia wykonano przy założeniach, że:

- materiał jest izotropowy,
- naprężenia własne nie są relaksowane przez deformację plastyczną (bądź nadplastyczną) podczas studzenia złącza od temperatury 1473 K do temperatury pokojowej,
- moduł Younga oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej są funkcją temperatury.

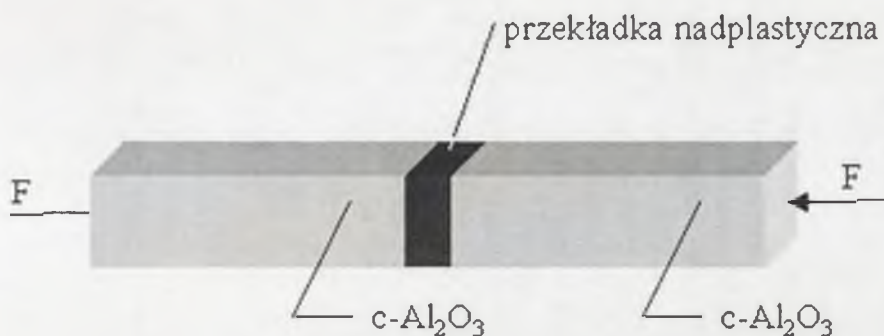
Dane eksperymentalne, jak i obliczenia numeryczne potwierdzają fakt występowania w pobliżu płaszczyzny połączenia naprężeń rozciągających prostopadłych do niej w materiale o niższym współczynniku rozszerzalności cieplnej α oraz ścisających w kierunku równoległym. Odwrotna jest sytuacja w materiale o wyższym współczynniku α . Przy dużej wartości $\Delta\alpha$ prowadzi to do powstawania pęknięć gdyż naprężenie rozciągające przekracza wytrzymałość materiału. Obliczenia MES wykazują, że w przypadku połączenia $ZrO_2 - f-Al_2O_3$ największe naprężenie rozciągające ~ 820 MPa występuje w odległości $130 \mu m$ od płaszczyzny łączenia w ceramice korundowej (Rys. 72b). Przekracza ono znacznie wytrzymałość tej ceramiki (Tab. 24) i stąd pęknięcie widoczne na Rys. 70a.

Przygotowano 8 próbek gradientowych (Rys. 69b) z czego 4 w temperaturze 1553 K i pod ciśnieniem 50 MPa w czasach 40 – 125 min, a kolejne 4 w temperaturze 1623 K pod ciśnieniem 30 MPa w czasach 25–75 min. Próbkę tę, podobnie jak omówione poprzednio, szlifowano w kierunku prostopadłym do powierzchni połączenia. W trakcie szlifowania trzy złącza wykonane w 1623 K i 30 MPa oraz jedna w 1553 K i 50 MPa pękły w płytce z Al60. Obliczenia wykonane z wykorzystaniem MES (Rys. 73) wykazały, że w tej płytce naprężenie rozciągające prostopadłe do powierzchni osiągnęło maksimum ~ 250 MPa (zbliżone do wytrzymałości ceramiki Al60 (Tab. 24)). Próbkę otrzymane przy wyższym ciśnieniu okazały się trwalsze, co może być związane z tym, że większe ciśnienie zlikwidowało największe wady materiałowe. Czas wygrzewania nie miał wpływu na trwałość złączy gradientowych.



Rys. 73. Rozkład naprężeń prostopadłych do powierzchni złączy dla próbki gradientowej przedstawionej na Rys. 69b, wyznaczony metodą elementów skończonych (MES). Dla uproszczenia przyjęto, że płytki z $f-Al_2O_3$ i ZrO_2 miały też grubość 0.5 mm.

Fig. 73. Residual stress distribution (perpendicular to the interface) calculated with aid of FEA for FGM sample from Fig. 69b. It was assumed for simplification that $f-Al_2O_3$ and ZrO_2 plates were 0.5 mm thick.



Rys. 74. Sposób łączenia ze sobą kształtek o wymiarach 14x4x4 mm z nienadplastycznej ceramiki $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, za pomocą nadplastycznych przekładek o grubości 1 mm wykonanych z niektórych materiałów wymienionych w Tab. 24.

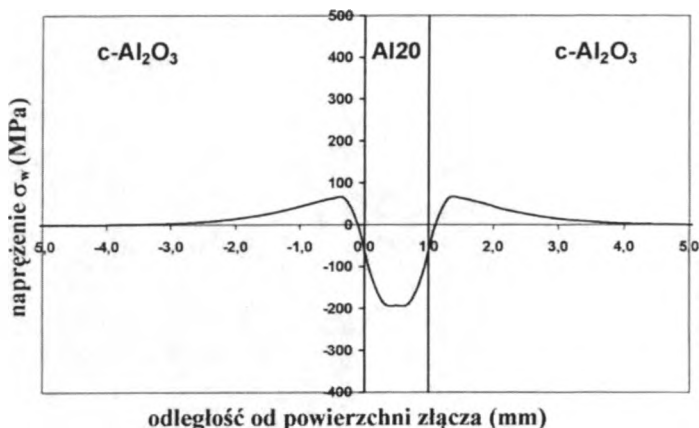
Fig. 74. Illustration of bonding of non-superplastic $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ bars (14x4x4 mm) with aid superplastic interlayers 1 mm thick made from some materials listed in Tab. 24 .

W drugiej części pracy [108] wykonano szereg połączeń kształtek z nienadplastycznej ceramiki $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 1673 K pod ciśnieniem 30 MPa przez 3 h za pośrednictwem przekładek z różnych ceramik nadplastycznych (Rys. 74). Łączone powierzchnie (4x4 mm) były jedynie szlifowane. Na otrzymanych w ten sposób próbkach przeprowadzono następnie test na zginanie trójpunktowe przy rozstawie podpór 25 mm i szybkości przesuwu głowicy 1 mm/min. Wyniki zebrano w Tab. 26. Z wyjątkiem połączenia wykonanego za pomocą przekładki z $f\text{-Al}_2\text{O}_3$ wszystkie próbki pękały w ceramice $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ w pobliżu płaszczyzny łączenia. Obliczenia naprężeń występujących w próbce z Rys. 74 przeprowadzono za pomocą MES na przykładzie przekładki z Al20 (Rys. 75).

Tabela 26. Wytrzymałość na zginanie złączy pomiędzy kształtkami z $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ w zależności od rodzaju zastosowanych przekładek nadplastycznych.

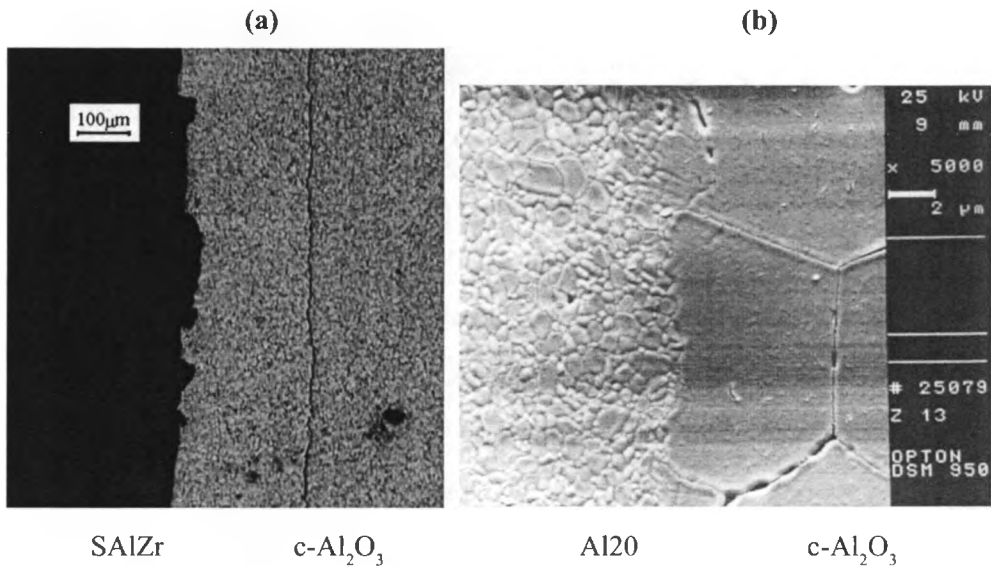
Table 26. Bending strength of bonding between $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ bars in function of various superplastic.

| Rodzaj przekładki | Wytrzymałość (MPa) |
|---------------------------|--------------------|
| $f\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 120.0 |
| Al20 | 154.6 |
| S15 | 195.4 |
| E20 | 166.1 |
| SAIZr | 60.8 |



Rys.75. Rozkład naprężeń prostopadłych do powierzchni złącza (obliczenia MES) dla próbek c-Al₂O₃ – Al₂O₃ – c-Al₂O₃ (Rys. 74).

Fig. 75. Residual stress distribution perpendicular to the interface calculated with aid of FEA for c-Al₂O₃ – Al₂O₃ – c-Al₂O₃ sample (Fig. 74).



Rys. 76. Zdjęcie z mikroskopu optycznego połączenia pomiędzy przekładką z SAlZr i kształtką z ceramiki nienadplastycznej c-Al₂O₃ (a) pokazuje pęknięcie jakie pojawia się w ceramice c-Al₂O₃ w pobliżu linii złącza, a zdjęcie (SEM) (b) charakteryzuje dobrą jakość połączenia (brak porowatości i pęknięć) pomiędzy przekładką z Al₂O₃ i kształtką c-Al₂O₃.

Fig. 76. An optical microscope photograph of c-Al₂O₃ – SAlZr bonding (a) showing the parallel to the interface crack in c-Al₂O₃ and SEM photograph of Al₂O₃ – c-Al₂O₃ (b) showing a good joining (without any pores and cracks).

Ze względu na to że zastosowane przekładki (poza $f\text{-Al}_2\text{O}_3$) charakteryzowały się większym współczynnikiem α_f od ceramiki korundowej to występowało w nich naprężenie ściskające, a w kształtkach korundowych naprężenie rozciągające. W wyniku tego próbki pękały podczas testu na zginanie w ceramice korundowej gdzie przyłożone naprężenie sumowało się z naprężeniem własnym. W przypadku przekładki SAIZr $\Delta\alpha_f$ pomiędzy $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ a SAIZr była większa od $1 \times 10^{-6}/\text{K}$ (Tab. 24) w wyniku tego w korundowej kształtce pojawiło się pęknięcie osłabiające to połączenie (Rys. 76a) i stąd wytrzymałość na zginanie jest tu od dwóch do trzech razy mniejsza niż dla innych przekładek. Zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego przekroju złącza pomiędzy nienadplastyczną $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ a nadplastyczną przekładką z Al20 (Rys. 76b) pokazuje dobrą jakość połączenia (brak porowatości i pęknięć) podobnie jak w przypadku $f\text{-Al}_2\text{O}_3$ i Al20 (Rys. 70b).

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W niniejszej rozprawie omówiono zjawisko odkształcania nadplastycznego materiałów ceramicznych na przykładzie ceramiki cyrkonowej ZrO_2 stabilizowanej Y_2O_3 , korundowej Al_2O_3 , spinelu MgAl_2O_4 , kompozytów z udziałem wymienionych składników oraz ceramik cyrkonowej i korundowej domieszkowanych różnymi tlenkami o zawartości nie przekraczającej 2% mol. Warunkiem koniecznym uzyskania płynięcia nadplastycznego badanych materiałów były małe ziarna (zwykle o średnicy nie większej niż 1 μm) oraz temperatura nie mniejsza niż połowa temperatury topnienia. Wyniki szybkości odkształcania nadplastycznego (własne oraz zaczerpnięte z literatury) analizowano w funkcji przyłożonego naprężenia, wielkości ziaren oraz temperatury otrzymując odpowiednio wartości współczynników potęgowe n i p oraz energii aktywacji Q charakteryzujące badany proces zgodnie z zależnością (2). Poza obszarem bardzo wysokich naprężeń ($\sigma > 100$ MPa, Rys. 24) wartości n mieściły się w zakresie 1-3, podobnie p , a Q w zakresie 400 – 800 kJ/mol. Do opisu mechanizmów odkształcania nadplastycznego stosuje się pojęcia związane ze zjawiskiem pełzania materiałów (Tab. 1). Mechanizmy wymienione w Tab.1 towarzyszą poślizgowi po granicach ziaren, który obserwuje się w trakcie płynięcia nadplastycznego (Rys. 1, 2 i 3). Powodują one, że materiał zachowuje ciągliwość w czasie odkształcania; odbywa się to poprzez przemieszczanie się materii wewnątrz ziaren tak, że dopasowują się one do siebie. Jeżeli taki proces dopasowywania się jest zbyt wolny, to prowadzi to do powstania wad w materiale (porów, pęknięć itp.) i w efekcie do jego osłabienia lub nawet zniszczenia. Klasyfikacja mechanizmów pełzania, które występują w trakcie odkształcania nadplastycznego jedynie na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie wartości współczynników n i p oraz ewentualnie energii aktywacji Q jest trudna i może prowadzić do błędnych wniosków. Istotny wkład w zrozumienie

i interpretację wyników pomiarów płynięcia nadplastycznego wniosła praca Berbon'a i Langdon'a [35]. Do interpretacji wyników uzyskanych przez Owen'a i Chokshi w [34] dla próbek z ceramiki cyrkonowej 3Y-TZP zaproponowali wzór (20) będący wyrażeniem na pełzanie Coble'a związanym z dyfuzją kationów Zr^{4+} po granicach ziaren mnożonym przez czynnik Φ (7) wyprowadzony przez Arzt'a i innych w [16] przy założeniu, że dyslokacje granic ziarnowych są tzw. dyskretnym (nieciągłym) źródłem i upływem wakacji. Założenie, że to właśnie dyfuzja po granicach ziaren kationów matrycy odpowiada za odkształcanie nadplastyczne ceramiki, okazało się słuszne zarówno dla ceramiki cyrkonowej jak i korundowej dla naprężeń nie przekraczających pewnej wartości granicznej np. 100 MPa dla ceramiki cyrkonowej. Krzywe $de/dt = f(\sigma)$ wyliczone z (20) przy przyjęciu wartości współczynników dyfuzji po granicach ziaren wg Sakki i innych [36] dla ZrO_2 (21) i wg Cannon'a i innych [68] dla Al_2O_3 (23) przebiegają w pobliżu punktów doświadczalnych wyznaczonych przez autora rozprawy i innych badaczy. Przyjęcie równania (20) wyjaśnia fakt wzrostu wartości parametru p i zmniejszania się wartości parametru n w funkcji wielkości ziaren i przyłożonego naprężenia. Z kolei w przypadku spinelu $MgAl_2O_4$ przeważa pogląd [84, 85], że mechanizmem kontrolującym odkształcanie nadplastyczne w temperaturach nie przekraczających 1573 K jest dyfuzja objętościowa jonów tlenu, a w wyższych temperaturach akomodacja poślizgu po granicach ziaren w spinelu odbywa się poprzez ruch dyslokacji w objętości ziaren. Jednakże brak danych na temat współczynników dyfuzji kationów po granicach ziaren nie pozwala jednoznacznie stwierdzić czy rzeczywiście ten typ dyfuzji odgrywa główną rolę w odkształcaniu nadplastycznym spinelu. Dla dużych naprężeń ($\sigma > 100$ MPa dla ZrO_2) istotny dla omawianego zjawiska staje się ruch dyslokacji w objętości ziaren.

Dużą część tej rozprawy poświęcona jest odkształcaniu nadplastycznemu kompozytów, w skład których wchodzi omawiane wcześniej materiały, a więc ZrO_2 , Al_2O_3 i $MgAl_2O_4$. **Autor wykazał, że odkształcanie kompozytów nie jest prostą funkcją właściwości ich składników, którą można wyznaczyć z reguły mieszanin.** Okazuje się, że dyfuzja kationów z ziaren jednej fazy do drugiej zmienia istotnie współczynniki dyfuzji kationów matrycy po granicach ziaren domieszkowanej fazy co prowadzi do zwiększenia lub zmniejszenia się szybkości odkształcania nadplastycznego w zależności od rodzaju domieszki. **Autor przeprowadził szczegółowe badania dotyczące wpływu szeregu domieszek (tlenków glinu, magnezu, krzemu, germanu i tytanu) o zawartości 0.5 i 1% molowego na szybkość odkształcania nadplastycznego tetragonalnej ceramiki cyrkonowej i stwierdził, że wzrasta ona w funkcji zawartości domieszek (dla badanego zakresu od 0 – 1% mol) osiągając dla 1% mol zawartości wartość kilkakrotnie większą, a dla GeO_2 nawet 15-krotnie większą w porównaniu z ceramiką wyjściową.** W pracach [45,69-72] stwierdzono, że kationy domieszek lokujące się głównie w pobliżu granic ziarnowych powodują zmiany siły wiązań jonowych pomiędzy kationami i anionami matrycy. Gdy je zmniejszają to wówczas szybkość dyfuzji kationów matrycy wzra-

sta, w przeciwnym razie ta szybkość maleje. Przykładowo takie kationy jak Mg^{2+} i Al^{3+} , wzmacniały płynięcie nadplastyczne ZrO_2 , a Zr^{4+} i Y^{3+} spowalniały ten proces w Al_2O_3 . **W efekcie kompozyty $ZrO_2 - MgAl_2O_4$ okazały się bardziej podatne na odkształcanie nadplastyczne niż $ZrO_2 - Al_2O_3$.**

W niniejszej pracy opisano również potencjalne zastosowania zjawiska nadplastycznego odkształcania ceramiki. Z trzech wymienionych, a więc: formowanie złożonych kształtów, eliminacja wad materiałowych oraz łączenie ze sobą elementów ceramicznych to ostatnie wydaje się najbliższe praktycznego zastosowania na większą skalę. Stwierdzenie to wynika przede wszystkim z faktu, że jest możliwość łączenia ze sobą ceramiki nadplastycznej z nienadplastyczną ceramiką konstrukcyjną, a co tym idzie stosowania cienkich przekładek nadplastycznych w technologii złącz ceramika-ceramika.

Do podstawowych osiągnięć poznawczych przedstawionych w pracy należy zaliczyć stwierdzenia że:

- podstawowym mechanizmem towarzyszącym poślizgowi po granicach ziaren w trakcie odkształcania nadplastycznego ceramiki cyrkonowej i korundowej jest dyfuzja kationów matrycy po granicach ziaren. Jest to słuszne dla naprężeń mniejszych od granicznych, przy których istotny staje się ruch dyslokacji wewnątrz ziaren,
- szybkość odkształcania nadplastycznego ww. ceramik jest opisywana za pomocą zmodyfikowanego równania Coble'a. Modyfikacja polegała na przyjęciu założenia, że granice ziaren są dyskretnym źródłem i wpływem wakancji,
- domieszki niektórych tlenków mają znaczny wpływ na szybkość odkształcania nadplastycznego ceramiki cyrkonowej,
- szybkości odkształcania nadplastycznego kompozytów ceramicznych nie można przewidywać na podstawie reguły mieszanin gdyż nieznaczne nawet domieszki kationów obcych faz wpływają istotnie na szybkość dyfuzji kationów matrycy po granicach ziaren,
- kompozyty $ZrO_2 - MgAl_2O_4$ odkształcają się szybciej w porównywalnych warunkach niż kompozyty $ZrO_2 - Al_2O_3$,
- są możliwości praktycznych zastosowań zjawiska odkształcania nadplastycznego tworzyw ceramicznych, a w szczególności do łączenia ze sobą elementów wykonanych z ceramiki konstrukcyjnej nienadplastycznej za pomocą nadplastycznych przekładek.

Summary

SUPERPLASTICITY PHENOMENON IN SELECTED OXIDE CERAMICS

A phenomenon of superplasticity of ceramics (yttria stabilised zirconia, alumina, spinel $MgAl_2O_4$, composites based on mentioned ceramics and zirconia and alumina doped with different oxides with contents not more than 2% mol) was studied in this treatise. It was proved that grain boundary diffusion of cations is the basic accommodation mechanism of grain boundary sliding which was responsible for superplastic flow (for not very high stress where a dislocation movement becomes significant). Superplastic flow of the ceramics is described by Coble equation in function of applied stress, temperature and grain size. The equation is modified by the factor which has been established under the assumptions that grain boundaries are discrete sources and sinks of vacancies. It was found out that superplastic flow of ceramic composites is not on mixture principle because addition of even few cations to pure alumina or zirconia significantly changed the rate of matrix cation grain boundary diffusion. The several possibilities of practical application of superplasticity were presented, particularly for joining between non-superplastic coarse grained structural ceramics with aid of thin superplastic interlayers.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chandra N.: Constitutive behavior of superplastic materials. *Int. J. of Non-Linear Mech.*, 37, 2002, 461- 484
- [2] Chokshi A.H, Mukherjee A.K., Langdon T.G.: Superplasticity in advanced materials. *Mater. Sci. Eng.*, R10, 1993, 237-274
- [3] Wakai F., Sakaguchi S., Matsuno Y.: Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals. *Adv. Ceram. Mater.*, 1, [3], 1986, 259-263
- [4] Wakai F., Kato H.: Superplasticity of TZP/ Al_2O_3 composite. *Adv. Ceram. Mater.*, 3, [1], 1988, 71-76
- [5] Wang J.N.: An investigation of the deformation mechanism in grain size-sensitive newtonian creep. *Acta Mater.*, 48, 2000, 1517-1531
- [6] Duclos R.: Direct observation of grain rearrangement during superplastic creep of a fine-grained zirconia. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 24, 2004, 3103-3110
- [7] Guy A.G.: Wprowadzenie do nauki o materiałach. Warszawa, PWN, 1977, 560 s.
- [8] Chokshi A.: Superplasticity in fine grained ceramics and ceramics composites: current understanding and future prospects. *Mater.Sci.Eng.*, A166, 1993, 119-133
- [9] Cannon R., Langdon T.G.: Review creep of ceramics, Part 1. Mechanical characteristics *J.Mater.Sci.*, 18, 1983, 1-50

- [10] Cannon R., Langdon T.G.: Review: Creep of ceramics, Part 2. An examination of flow mechanisms. *J.Mater.Sci.*, 23, 1988, 1–20
- [11] Chokshi A. H., Langdon T.G.: Characteristics of creep deformation in ceramics. *Mater. Sci.Techn.*, July, 7, 1991, 577-584
- [12] Pampuch R.: Materiały ceramiczne, Zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych. Warszawa, PWN, 1988, 434 s.
- [13] Balasubramanian N., Langdon T.G.: Comment on the role of intragranular dislocations in superplastic yttria-stabilized zirconia. *Scripta Mater.*, 48, 2003, 599-604
- [14] Morita K., Hiraga K.: Reply to „Comment on the role of intragranular dislocations in superplastic yttria-stabilized zirconia. *Scripta Mater.*, 48, 2003, 1403-1407
- [15] Mrowec S.: Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych. Warszawa, PWN, 1974, 331 s.
- [16] Arzt E., Ashby M. F., Verrall R.A.: Overview no.33, Interface controlled diffusional creep. *Acta Metall.*, 31, [12], 1983, 1977-1989
- [17] Morita K., Hiraga K.: High temperature deformation behavior of a fine-grained tetragonal zirconia. *Scripta Mater.*, 42, 2000, 183-188
- [18] Crouch A.G.: High-temperature deformation of polycrystalline Fe_2O_3 . *J.Am.Ceram.Soc.* 55, 11, 1972, 558-563
- [19] Chevalier J., Olagnon C., Fantozzi G., Gros H.: Creep behaviour of alumina, zirconia and zirconia-toughened alumina. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 17, 1997, 859-864
- [20] Venkatachari K.R., Raj R.: Superplastic flow in fine-grained alumina. *J.Am.Ceram.Soc.*, 69, 2, 1986, 135-138
- [21] Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Sakka Y.: A high-strain-rate superplastic ceramics. *Nature* 413, 20 September 2001, 288-291
- [22] Boniecki M., Librant Z., Gładki A., Węglarz H.: Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego KBN nr 7 T08D 031 14 „Badanie zjawisk deformacji i nadplastyczności w tworzywach ceramicznych w podwyższonych temperaturach przy różnych rodzajach obciążenia”. Warszawa 2000
- [23] Hollenberg G.W., Terwilliger G.R., Gordon R.S.: Calculation of stresses and strains in four-point bending creep tests. *J.Am.Ceram.Soc.*, 54, [4], 1971, 196 – 199
- [24] Stevens R.: Zirconia and zirconia ceramics. Introduction to zirconia. *Magnesium Elektron Publication*. 113, July 1986, 56 s.
- [25] Eichler J., Eisele U., Rödel J.: Mechanical properties of monoclinic zirconia. *J.Am.Ceram.Soc.*, 87, 7, 2004, 1401-1403
- [26] Yoshida M., Shinoda Y., Akatsu T., Wakai F.: Superplasticity-like deformation of nanocrystalline monoclinic zirconia at elevated temperatures. *J.Am.Ceram.Soc.*, 87, 6, 2004, 1121-1125
- [27] Cutler R.A., Reynolds J.R., Jones A.: Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal and cubic zirconia. *J.Am.Ceram.Soc.*, 75, 8, 1992, 2173 - 2183
- [28] Boniecki M., Librant Z., Tomaszewski H., Wesołowski W.: Fracture toughness and strength of $Al_2O_3 - ZrO_2$ nanocomposites. *Key Engineering Materials*, 223, 2002, 209 – 214

- [29] Chen I-W., Xue L.A.: Development of superplastic structural ceramics. *J.Am.Ceram.Soc.*, 73, 9, 1990, 2585 - 2609
- [30] Chokshi A.H.: Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia. *Scripta Mater.* 48, 2003, 791-796
- [31] Boniecki M., Librant Z., Gładki A., Tomaszewski H., Wesołowski W.: Płynięcie nadplastyczne w tworzywach ceramicznych na bazie ZrO_2 i Al_2O_3 . *Ceramika (Ceramics)* 65, 2001, 101-109
- [32] Boniecki M., Librant Z., Gładki A., Węglarz H. Wesołowski W.: Superplastic flow in 3 mol% yttria-stabilized zirconia at high temperatures. *Key Engineering Materials*, 206-213, 2002, 1013-1016
- [33] Tomaszewski H., Librant Z., Boniecki M., Węglarz H., Wajler A., Wesołowski W., Pawłowska M., Gładki A.: Raport końcowy z wykonania projektu PBZ/KBN-013/T08/14 „Nadplastyczne nanomateriały ceramiczne na bazie Al_2O_3 , ZrO_2 oraz SiC” w ramach Projektu Zamawianego KBN „Nanomateriały metaliczne, ceramiczne i organiczne: synteza-budowa-właściwości-zastosowanie”, Z-KBN K011/T08/2000, Warszawa 2004
- [34] Owen D.M., Chokshi A.H.: The high temperature mechanical characteristics of superplastic 3 mol% yttria stabilized zirconia. *Acta Mater.*, 46, 2, 1998, 667-679
- [35] Berbon M.Z., Langdon T.G.: An examination of the flow process in superplastic yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Acta Mater.*, 47, 8, 1999, 2485-2495
- [36] Sakka Y., Oishi Y., Ando K., Morita S.: Cation interdiffusion and phase stability in polycrystalline tetragonal ceria-zirconia-hafnia solid solution. *J.Am.Ceram.Soc.*, 74, 10, 1991, 2610 – 2614
- [37] Oishi Y., Ando K.: Oxygen self-diffusion in cubic ZrO_2 solid solution. Transport in non-stoichiometric compounds. Ed. by G. Simkovich, V.S. Stubican. Plenum Publishing Corp., New York, 1985, 189-202
- [38] Charit I., Chokshi A.H.: Experimental evidence for diffusion creep in the superplastic 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Acta Mater.*, 49, 2001, 2239-2249
- [39] Parthasarathy T.A., Hay R.S.: Effect of yttria concentration on low strain rate flow stress of cubic zirconia single crystals. *Acta Mater.*, 44, 12, 1996, 4663-4676
- [40] Sudhir B., Chokshi A.H.: Compression creep characteristic of 8-% mol-yttria-stabilized cubic-zirconia. *J.Am.Ceram.Soc.*, 84, 11, 2001, 2625-2632
- [41] Munoz A., Wakai F., Dominguez-Rodriguez A.: High temperature plastic deformation of a tetragonal Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 single crystals. *Scripta Mater.*, 44, 2001, 2551-2555
- [42] Nakatani K., Nagayama H., Yoshida H., Yamamoto T., Sakuma T.: The effect of grain boundary segregation on superplastic behavior in cation-doped 3Y-TZP. *Scripta Mater.*, 49, 2003, 791-795
- [43] Boniecki M., Librant Z., Wesołowski W., Węglarz H.: Wpływ niektórych tlenków na własności nadplastyczne ceramiki ZrO_2 . Sprawozdanie z wykonania pracy naukowo – badawczej, ITME, Warszawa, 2004, zlec. 04-1-1015-4
- [44] Miramuda J., Nakano M., Sasaki K., Ikuhara Y., Sakuma T.: Effect of cation doping on the superplastic flow in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. *J.Am.Ceram.Soc.*, 84, 8, 2001, 1817-1821

- [45] Kuwabara A., Nakano M., Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T.: Superplastic flow stress and electronic structure in yttria – stabilized tetragonal zirconia polycrystals doped with GeO_2 and TiO_2 . *Acta Mater.*, 52, 2004, 5563-5569
- [46] Miramuda J., Kondo T., Takigawa Y., Ikuhara Y., Sakuma T.: Superplasticity in GeO_2 – doped TZP. *Mater.Sci.For.*, 304-306, 1999, 543-548
- [47] Kim D.-., Jang J. W., Jung H. J., Hun J. W., Yang I. S.: Determination of solubility limit of GeO_2 in 2 mol% Y_2O_3 - stabilized tetragonal ZrO_2 by Raman spectroscopy. *J.Mater. Sci.Lett.*, 14, 1995, 1007-1009
- [48] Morita K., Hiraga K., Kim B. N.: Effect of minor SiO_2 addition on the creep behavior of superplastic tetragonal ZrO_2 . *Acta Mater.*, 52, 2004, 3355-3364
- [49] Guo X., Sigle W., Fleig J., Maier J.: Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia. *Solid State Ionics*, 154-155, 2002, 555-561
- [50] Bannister M., Barnes J.: Solubility of TiO_2 in ZrO_2 . *J.Am.Ceram.Soc.*, 69, 11, 1986, C-269-C-271
- [51] Suzuki T.S., Sakka Y., Morita K., Hiraga K.: Enhanced superplasticity in an alumina-containing zirconia prepared by colloidal processing. *Scripta Mater.*, 43, 2000, 705-710
- [52] Sato E., Morioka H., Kuribayashi K., Sundararaman D.: Effect of small amount of alumina doping on superplastic behavior of tetragonal zirconia. *J.Mater.Sci.*, 34, 1999, 4511-4518
- [53] Ikuhara Y., Thavorniti P., Sakuma T.: Solute segregation at grain boundaries in superplastic SiO_2 – doped TZP. *Acta Mater.*, 45, 12, 1997, 5275-5284
- [54] Dörre E., Hübner H.: Alumina - processing, properties and application, materials research and engineering. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984, 329 s.
- [55] Munro R.G.: Evaluated material properties for a sintered α - alumina. *J.Am.Ceram.Soc.*, 80, [8], 1997, 1919 – 1928
- [56] Boniecki M.: Rola mikrostruktury i wewnętrznych naprężeń cieplnych w zwiększeniu odporności na pękanie ceramiki na bazie Al_2O_3 . *Prace ITME*, 35, 1991, 28 s.
- [57] Boniecki M.: Wyznaczanie odporności na pękanie ceramiki korundowej i korundowo-cytrkonowej metodą wprowadzania kontrolowanych pęknięć wstępnych węglbnikiem Vickersa. *Materiały Elektroniczne*, 22, 3, 1994, 34-51
- [58] Xue L.A., Chen I-W.: Deformation and grain growth of low-temperature-sintered high-purity alumina. *J.Am.Ceram.Soc.*, 73, 11, 1990, 3518 – 3521
- [59] Xue L.A., Wu X., Chen I-W.: Superplastic alumina ceramics with grain growth inhibitors. *J.Am.Ceram.Soc.*, 74, 4, 1991, 842 – 845
- [60] Xue L.A.: Effect of liquid-forming additives on low-temperature superplastic deformation of alumina. *J.Mater.Sci.Lett.*, 11, 1992, 1395-1397
- [61] Xue L.A., Wu X., Chen I. W.: Superplastic alumina at temperatures below 1300°C using charge-compensating dopants. *J.Am.Ceram.Soc.*, 79, 1, 1996, 233 – 238
- [62] Kottada R.S., Chokshi A.H.: The high temperature tensile and compressive deformation characteristics of magnesia doped alumina. *Acta Mater.*, 48, 2000, 3905-3915
- [63] Fridez J.D., Carry C., Mocellin A.: Effects of temperature and stress on grain-boundary behavior in fine-grained alumina. *Advances in Ceramics*, 10, 1984, 720-740

- [64] Wakai F., Nagano T., Iga T.: Hardening in creep of alumina by zirconium segregation at the grain boundary. *J.Am.Ceram.Soc.*, 80, 9, 1997, 2361 – 2366
- [65] Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T.: High – temperature creep resistance in rare-earth-doped, fine-grained Al_2O_3 . *J.Mater.Res.*, 13, 9, 1998, 2597 – 2601
- [66] Cho J., Wang Ch. M., Chan H.M., Rickman J.M., Harmer M.P.: Improved tensile creep properties of yttrium- and lanthanum-doped alumina: a solid solution effect. *J.Mater. Res.*, 16, 2, 2001, 425 – 429
- [67] Yoshida H., Yamamoto T., Sakuma T.: The influence of lutetium-doping effect on diffusional creep in polycrystalline Al_2O_3 . *J.Eur. Ceram.Soc.*, 23, 2003, 1795- 1801
- [68] Cannon R.M., Rhodes W.H., Heuer A.H.: Plastic deformation of fine-grained alumina (Al_2O_3). I, Interface-controlled diffusional creep. *J.Am.Ceram.Soc.*, 63, 1980, 46 - 53
- [69] Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T.: Vacancy effect of dopant cation on the high-temperature creep resistance in polycrystalline Al_2O_3 . *Mater.Sci.Eng.* A319 – 321, 2001, 843-848
- [70] Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T.: Grain boundary electronic structure related to the high-temperature creep resistance in polycrystalline Al_2O_3 . *Acta Mater.*, 50, 2002, 2955-2966
- [71] Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T.: High temperature plastic deformation related to grain boundary chemistry in cation-doped alumina. *Mater.Sci.Eng.*, A387-389, 2004, 723-727
- [72] Yoshida H., Hashimoto S., Yamamoto T.: Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina. *Acta Mater.*, 53, 2005, 433-440
- [73] Yano T.: Effects of neutron irradiation on the mechanical properties of magnesium aluminate spinel single crystals and polycrystals, *J.Am.Ceram.Soc.*, 82 12, 1999, 3355-3364
- [74] Sickafus K.E., Wetteland Ch.J., Baker N.P., Yu N., Devanathan R., Nastasi M., Bordes N.: A comparison between the irradiation damage response of spinel and zirconia due to Xe ion bombardment. *Mater.Sci.Engin.*, A253, 1998, 78 – 85
- [75] Sasajima N., Matsui T., Furuno S., Shiratori T., Hojou K.: Radiation effects on $MgAl_2O_4$ – stabilized ZrO_2 composite material under He^+ or Xe^{2+} ion irradiation. *Nucl.Instr. and Meth. B*, 166-167, 2000, 250-257
- [76] Baudin C., Martinez R., Pena P.: High-temperature mechanical behavior of stoichiometric magnesium spinel. *J.Am.Ceram.Soc.*, 78 7,1995, 1857- 1862
- [77] Morita K., Hiraga K., Sakka Y.: High-strain-rate superplasticity in Y_2O_3 - stabilized tetragonal ZrO_2 dispersed with 30 vol% $MgAl_2O_4$ spinel. *J.Am.Ceram.Soc.*, 85 7, 2002, 1900-1902
- [78] Baudin C., Pena P.: Influence of stoichiometry on fracture behaviour of magnesium aluminate spinels at 1200°C. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 17, 1997, 1501-1511
- [79] MatWeb, The online materials information resource, www.matls.com
- [80] Boniecki M., J., Librant Z., Tomaszewski H., Wesołowski W.: Otrzymańie i określenie własności mechanicznych i cieplnych kompozytu $ZrO_2 - MgAl_2O_4$ przeznaczonego do zastosowań jądrowych. Sprawozdanie z wykonania pracy naukowo – badawczej, ITME, Warszawa 2002, zlec. 04-1-1056-2
- [81] Baudin C., Martinez R., Pena P.: High-temperature mechanical behavior of stoichiometric magnesium spinel. *J.Am.Ceram.Soc.*, 78, 7, 1995, 1857-1862

- [82] Beclin F., Duclos R. Crampon J., Valin F.: Microstructural superplastic deformation in MgO·Al₂O₃ spinel. *Acta Mater.* 43, 7, 1995, 2753-2760
- [83] Beclin F., Duclos R. Crampon J., Valin F.: Superplasticity of HIP MgO·Al₂O₃ spinel: Prospects for superplastic forming. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 17, 1997, 439-445
- [84] Shiono T., Ishitomi H., Okamoto Y., Nishida T.: Deformation mechanism of fine-grained magnesium aluminate spinel prepared using alkoxide precursor. *J.Am.Ceram.Soc.*, 83, 3, 2000, 645-647
- [85] Morita K., Hiraga K., Kim B-N., Suzuki T.S., Sakka Y.: Strain softening and hardening during superplastic-like flow in a fine-grained MgAl₂O₄ spinel polycrystal. *J.Am.Ceram.Soc.*, 87, 6, 2004, 1102-1109
- [86] Ando K. Oishi Y.: Self-diffusion coefficient of oxygen ion in single crystals of MgO·nAl₂O₃ spinels. *J.Chem.Phys.*, 61, 1974, 625-629
- [87] Nuns N., Beclin F., Crampton J.: Space charge characterisation by EDS microanalysis in spinel MgAl₂O₄. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 25, 2005, 2809-2811
- [88] Shin Y-S. Rhee Y-W., Kang S-J.L.: Experimental evaluation of toughening mechanisms in alumina-zirconia composites. *J.Am.Ceram.Soc.*, 82 [5], 1999, 1229-1232
- [89] Govila R.K.: Strength characterization of yttria-partially stabilized zirconia/alumina composite. *J.Mater.Sci.*, 28, 1993, 700-718
- [90] Clarisse L., Baddi R., Bataille A. Crampon J., Duclos R., Vincens J.: Superplastic deformation mechanisms during creep of alumina-zirconia composites. *Acta Mater.* 45, 9, 1997, 3843-3853
- [91] Boniecki M., Librant Z., Tomaszewski H., Wesółowski W.: Własności nadplastyczne kompozytów korundowo-cyrkonowych. *Materiały Elektroniczne*, 30, 1/2, 2002, 29-50
- [92] Wang J., Taleff E. M., Kovar D.: High-temperature deformation of Al₂O₃/Y-TZP particulate composites. *Acta Mater.*, 51, 2003, 3571-3583
- [93] Wang J.: High-temperature deformation of Al₂O₃/Y-TZP particulate composites and particulate laminates. Doctor dissertation. The University of Texas at Austin, August 2003
- [94] French J.D., Zhao J., Harmer M.P., Chan H.M., Miller G.A.: Creep of duplex microstructures. *J.Am.Ceram.Soc.*, 77, 11, 1994, 2857-2867
- [95] Boniecki M., Librant Z., Wesółowski W., Węglarz H.: Nadplastyczne właściwości kompozytów ZrO₂-MgAl₂O₄ i ZrO₂-Al₂O₃-MgAl₂O₄. *Ceramika (Ceramics)*, 80, 2003, 259-264
- [96] Schwart M. M.: Ceramic Joining. ASM International, Materials Park (OH), 1990
- [97] Włosiński W.: The joining of advanced materials. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1999
- [98] Nagano T., Kato H.: Diffusion bonding of zirconia/alumina composites. *J.Am.Ceram.Soc.*, 73, 11, 1990, 3476-3480
- [99] Ye J., Dominguez-Rodriguez A.: Joining of Y-TZP parts. *Scripta Metall.Mater.*, 33, 3, 1995, 441-445.
- [100] Dominguez-Rodriguez A, Guiberteau F., Jimenez-Melendo M.: Heterogeneous junction of yttria partially stabilized zirconia by superplastic flow. *J.Mater.Res.*, 13, 6, 1998, 1631-1636.

- [101] Dominguez-Rodriguez A., Jimenez-Pique E., Jimenez-Melendo M.: High temperature mechanical properties of multilayer Y-TZP processed by superplastic flow. *Scripta Mater.*, 39, 1, 1998, 21-25
- [102] Gutierrez-Mora F., Dominguez-Rodriguez A., Routbort J.L.: Joining of yttria-tetragonal stabilized zirconia polycrystals using nanocrystals. *Scripta Mater.*, 41, 5, 1999, 455-460
- [103] Jimenez-Pique E., Dominguez-Rodriguez A., Martinez-Fernandez J., Lara-Curzio E., Singh M.: Microstructure and mechanical properties of superplastically joined yttria-partially-stabilized zirconia (Y-PSZ) ceramics. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 20, 2000, 147-151
- [104] Dominguez-Rodriguez, F. Gutierrez-Mora, M. Jimenez-Melendo, J.L. Routbort, R. Chaim: Current understanding of superplastic deformation of Y-TZP and its application to joining. *Mater.Sci.Eng.*, A302, 2001, 154-161
- [105] Gutierrez-Mora F., Goretta K.C., Majumdar S., Routbort J.L., Grimdich M., Dominguez-Rodriguez A.: Influence of internal stress in superplastic joining of zirconia toughened alumina. *Acta Mater.*, 50, 2002, 3475-3486
- [106] Goretta K.C., Gutierrez-Mora F., Picciolo J.J., Routbort J.L.: Joining alumina /zirconia ceramics. *Mater.Sci.Eng.*, A341, 2003, 158-162
- [107] Gutierrez-Mora F., Goretta K.C., Chen N., Routbort J.L.: Joining advanced ceramics by plastic flow. *Ceram. Int.*, 30, 2004, 1945-1948
- [108] Boniecki M., Kaliński D., Librant Z., Wesołowski W.: Superplastic joining of alumina and zirconia ceramics. IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society 19-23 June, 2005, Portorož, Slovenia. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 27, 2007, 1351-1355

Wskazówki dla autorów

Redakcja czasopisma **Materiały Elektroniczne** prosi o nadsyłanie artykułów pocztą elektroniczną na adres ointe@itme.edu.pl na nośniku magnetycznym w następujących formatach:

Tekst (edytory tekstu)

Word 6.0 lub 7.0

Grafika

PCX, TIF, BMP, WFM, WPG

1. **Grafika** (materiały ilustracyjne) powinny być zapisane w oddzielnych plikach. Każdy materiał ilustracyjny (rysunek, tabela, fotografia itp.) w innym. Pliki mogą być poddane kompresji: **ZIP, ARJ**.
2. **Objętość** do 15 str.
3. **Tekst powinien być pisany w sposób ciągły. Materiały ilustracyjne** (rysunki, tabele, fotografie itp.) umieszczone poza tekstem. Podpisy do rysunków... itp. w języku: polskim i angielskim, również winny być zapisane w oddzielnym pliku.
4. **Na pierwszej stronie artykułu** powinny znajdować się następujące elementy: tytuł naukowy, imię i nazwisko autora, nazwa miejsca pracy, adres pocztowy, e-mail. Na środku strony tytuł artykułu, również w języku angielskim.
5. **Materiały ilustracyjne, streszczenie, bibliografia, wzory:**
 - Do artykułu należy dołączyć streszczenie nie przekraczające 200 słów w języku polskim i angielskim.
 - W przypadku **wzorów i materiałów** ilustracyjnych nie będących oryginalnym dorobkiem autora/ów należy zacytować ich źródło, umieszczając je w bibliografii.
 - **Wzory** należy numerować kolejno cyframi arabskimi.
 - **Pozycje bibliograficzne** należy podawać w nawiasach kwadratowych w kolejności ich występowania.

Przykład na opis bibliograficzny artykułu z czasopisma:

[1] Tomaszewski H., Strzeszewski J., Gębicki W.: The role of residual stresses in layered composites of Y-ZrO₂ and Al₂O₃. J.Europ.Ceram.Soc. vol. 19, 1990, no. 67, 255-262

Przykład na opis bibliograficzny książki:

Raabe J., Bobryk E.: Ceramika funkcjonalna. Warszawa: Politechnika Warszawska 1997, 152 s.

6. Autora obowiązuje **wykonanie korekty autorskiej**.



**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel.: (4822) 8353041

fax: (4822) 8349003

Główne kierunki działalności Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych – prowadzenie badań naukowych i prac badawczo-rozwojowych dotyczących: technologii otrzymywania i efektywnego wykorzystania materiałów elektronicznych.

Działania te dotyczą następujących materiałów i związków półprzewodnikowych: (Si, GaAs, GaP, InAs, InP); epitaksjalne warstwy półprzewodnikowe (Si, GaAs, GaP, GAF, InP, GaAsP, InGaAs, InGaAsP, InGaAlP, GaAlAs, InAlAs); materiały laserowe (YAP, YAG: Nd, Er, Pr, Ho, Tm, Cr); epitaksjalne warstwy YAG; materiały elektrooptyczne i piezoelektryczne (kwarc, LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$); materiały optoelektroniczne i nieliniowe (CaF_2 , BaF_2 , boran baru BBO); materiały podłożowe pod wysokotemperaturowe warstwy nadprzewodzące (SrLaGaO_4 , SrLaAlO_4 , CaNdAlO_4 , NdGaO_3); materiały i kształtki ceramiczne (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4); szkła o zadanych charakterystykach spektralnych i aktywne włókna światłowodowe i obrazowody; kompozyty metalowo-ceramiczne; złącza zaawansowanych materiałów ceramicznych (Si_3N_4 , AlN) i kompozytów z metalami; kompozyty metalowe i czyste metale (Ga, In, Al, Cu, Zn, Ag, Sb); pasty do układów hybrydowych; oraz zastosowanie ich w podzespołach: diody Schottky'ego, tranzystory FET i HEMT; lasery, fotodetektory; filtry i rezonatory z akustyczną falą powierzchniową; maski chromowe do fotolitografii.

Instytut wykonuje usługi w zakresie technologii HI-TECH takich jak: fotolitografia, elektronolitografia, osadzanie cienkich warstw, obróbka termiczna oraz charakteryzacja materiałów (spektrometria mas i Mössbauera, FTIR, EPR, ICP, RBS, spektrometria IR i UV, absorpcja atomowa, wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska, fotoluminescencja, DLTS, PITS, mikroskopia optyczna i elektronowa; charakteryzacja podzespołów elektronicznych: pomiary impedancyjne i pomiary widm promieniowania i szumów).