

ROLA DYFUZJI KATIONÓW W ODKSZTAŁCANIU NADPLASTYCZNYM CERAMIK TLENKOWYCH. CZ. 1. POMIARY WSPÓŁCZYNNIKÓW DYFUZJI.*

Marek Boniecki¹⁾

W pracy wyznaczono współczynniki dyfuzji jonów Hf^{4+} w tetragonalnej ceramice ZrO_2 stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 w zakresie temperatur od 1556 do 1769 K za pomocą SIMS, a w temperaturach 1628-1783 K za pomocą mikros sondy rentgenowskiej (dyfuzja wzajemna Zr-Hf) w złączu pomiędzy ZrO_2 i kompozytem ZrO_2 - HfO_2 . Równania Arrheniusa wyznaczone z pomiarów SIMS mają postać odpowiednio: dla dyfuzji objętościowej

$$D_l = 0.50 \exp\left(-\frac{591(kJ/mol)}{RT}\right) \text{ (m}^2\text{/s)}, \text{ a dla dyfuzji po granicach ziaren}$$

$$D_{gb} = 0.13 \exp\left(-\frac{442(kJ/mol)}{RT}\right) \text{ (m}^2\text{/s)}, \text{ w przypadku mikros sondy}$$

$$D_l = 7.1 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{360(kJ/mol)}{RT}\right) \text{ (m}^2\text{/s)}. D_{gb} = 0.37 \exp\left(-\frac{480(kJ/mol)}{RT}\right) \text{ (m}^2\text{/s)}.$$

Określono również efektywny współczynnik dyfuzji D_{Mg}^e jonów Mg^{2+} dla pary ceramic Al_2O_3 i $MgAl_2O_4$ (za pomocą mikros sondy rentgenowskiej):

$$D_{Mg}^e = 0.39 \exp\left(-\frac{445(kJ/mol)}{RT}\right) \text{ (m}^2\text{/s)}.$$

1. WSTĘP

Dyfuzja odgrywa istotną rolę w zjawiskach występujących w ceramice w wysokich temperaturach takich jak pełzanie, odkształcanie nadplastyczne, spiekanie czy

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

* Cz. 2 ukaże się w nr. 2/2008

przewodnictwo elektryczne [1]. Analiza wyników prowadzonych od szeregu lat badań zjawiska nadplastyczności w ceramikach tlenkowych [2 - 10] doprowadziła do wniosku, że prawidłowa ich interpretacja wymaga znajomości zmierzonych niezależnie wielkości współczynników dyfuzji. Można wyróżnić trzy typy dyfuzji w materiałach polikrystalicznych jakimi są materiały ceramiczne: w objętości ziaren, po granicach ziaren oraz po powierzchni. Ta ostatnia jest istotna w układach zdyspergowanych (proszkach) lub materiałach porowatych [1]. Dyfuzja występująca w podwyższonej temperaturze w materiałach poddanych jednocześnie obciążeniom mechanicznym prowadzi do zjawiska zwanego pełzaniem, czyli stosunkowo powolnego i trwałego odkształcania się materiałów przy obciążeniach znacznie niższych od granicy plastyczności wyznaczonej w temperaturze pokojowej [1]. Nadplastyczność w porównaniu z pełzaniem charakteryzuje się znacznymi szybkościami odkształcania (przyjmuje się umownie ponad $10^{-5}/s$) oraz wielkościami osiągniętych odkształceń przed zniszczeniem ($\sim 1000\%$ dla ceramiki [11]). Warunkiem zaistnienia tego zjawiska są bardzo małe ziarna (o średnicy mniejszej od $1\mu m$ dla ceramiek) oraz odpowiednio wysoka temperatura $T > 0.5T_p$ (gdzie T_p to jest temperatura topnienia). Przyłożenie naprężenia do ziaren powoduje powstanie w nich gradientu stężeń wakansów. W obszarach w stanie naprężeń rozciągających stężenie to jest większe, a w obszarach w stanie naprężeń ściskających mniejsze niż w obszarach nienaprężonych. W odpowiednio wysokich temperaturach powoduje to ukierunkowaną dyfuzję wakansów z obszarów o wyższych do obszarów o niższych stężeniach. Dyfuzja wakansów może powodować również wspinanie się i zstępowanie dyslokacji (krawędziowych) [1]. Wspinanie się dyslokacji wiąże się z przeskokiem pojedynczych atomów z progów na linii dyslokacji do wakansowi w najbliższym położeniu. W wyniku tego linia dyslokacji przesuwa się w górę, a wakans ulega eliminacji (jest absorbowana) na progu linii dyslokacji. Możliwy jest też proces odwrotny czyli przyłączanie się atomu do progu linii dyslokacji powodujący jej zstępowanie, czemu towarzyszy powstanie (emisja) wakansu. W przypadku ceramiki drobnodziarnistej procesy te są szczególnie istotne dla dyslokacji granic ziarnowych (wspinanie się dyslokacji w objętości występuje w ceramice dopiero dla bardzo dużych naprężeń). Dyslokacje te są źródłem i wpływem wakansu. Na granicach ziarnowych poddanych naprężeniu rozciągającemu zachodzi zstępowanie dyslokacji z emisją wakansu, a na granicach ziaren w stanie naprężeń ściskających wspinanie dyslokacji z absorpcją wakansu. Jak podano w [1] wspinanie się i zstępowanie dyslokacji granic ziarnowych może powodować wzajemny poślizg ziaren po granicach i w związku z tym odkształcanie się materiału. Szybkość odkształcania się materiału w wyniku wspinania się i zstępowania dyslokacji jest proporcjonalna do gęstości strumienia wakansu dyfundujących między ich źródłami i wpływami. Jeśli strumień ten płynie przez objętość ziaren, to wtedy towarzyszące temu odkształcenie zwane jest pełzaniem Nabarro-Herringa, a jeśli po granicach ziaren, to jest to pełzanie Coble'a. Warunkiem zaistnienia pełzania Nabarro-Herringa oraz Coble'a jest to aby szybkość emisji i absorpcji wakansów była

duża w porównaniu z szybkością dyfuzji między ich źródłami a upływami i wtedy to ta ostatnia kontroluje szybkość odkształcania. Jeśli jednak struktura ziaren jest doskonała i granice ziaren charakteryzują się małą gęstością dyslokacji, to wówczas szybkość emisji i absorpcji wakansu decyduje o szybkości odkształcania.

Na podstawie powyższych rozważań przeprowadzonych w [1] szybkość odkształcania materiału $d\varepsilon/dt$ pod wpływem przyłożonego naprężenia σ można przedstawić w postaci [12]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{ADGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (1)$$

gdzie: A oznacza bezwymiarową stałą, $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ - współczynnik dyfuzji (D_0 - stała dyfuzji, Q - energia aktywacji, R - stała gazowa, T - temperatura bezwzględna), G - moduł ścinania, b - wektor Burgersa, d - wielkość ziarna, k - stała Boltzmanna, n - wykładnik naprężeniowy, p - wykładnik przy wielkości ziarna.

Współczynniki A , n , p i D w wyrażeniu (1) przyjmują różne wartości w zależności od mechanizmu pełzania (zebrano je w Tab.1).

Tabela 1. Wartości współczynników A , n , p oraz D równania (1) w zależności od mechanizmu pełzania [1, 12].

Table 1. Values of parameters A , n , p and D of equation (1) for various creep mechanisms [1, 12].

Lp.	Mechanizm	A	n	p	D
1	Nabarro-Herringa	9.3	1	2	D_l
2	Coble'a	33.4	1	3	D_{gb}
3	kontrolowany przez emisję /absorpcję wakansu	A_0	2	1	D_1 lub D_{gb}

gdzie: D_l i D_{gb} - odpowiednio współczynniki dyfuzji w objętości i po granicach ziaren, A_0 - stała zależna od gęstości progów dyslokacji.

W praktyce pełzanie Nabarro-Herringa i Coble'a występuje równolegle i niezależnie i dlatego szybkość odkształcania jest sumą wyrażen dla obu mechanizmów:

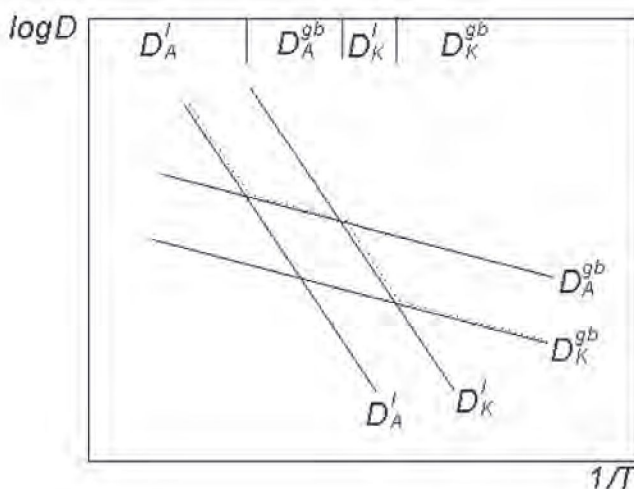
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 9.3 \frac{D_l G b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{G}\right) \left[1 + 3.6 \frac{D_{gb}}{D_l} \left(\frac{\delta}{d}\right) \right] \quad (2)$$

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. jony tlenu). Uwzględniając udział obu typów jonów w dyfuzji objętościowej i po granicach ziaren, otrzymuje się wg [12] wzór :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 9.3 \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{b}{d} \right)^2 \left(\frac{\sigma}{G} \right) \left[\frac{\frac{1}{\alpha} (D_{c(l)} + 3.6 D_{c(gb)} \delta_c / d)}{1 + \frac{\beta (D_{c(l)} + 3.6 D_{c(gb)} \delta_c / d)}{\alpha (D_{a(l)} + 3.6 D_{a(gb)} \delta_a / d)}} \right] \quad (3)$$

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 (3) upraszcza się ze względu na duże różnice w wartościach poszczególnych współczynników dyfuzji [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: $D_{c(gb)} \rightarrow D_{c(l)} \rightarrow D_{a(gb)} \rightarrow D_{a(l)}$ (Rys. 1 [1]). Taka sama sytuacja występuje przy wzroście wielkości ziaren.



Rys. 1. Współczynniki dyfuzji mechanizmów kontrolujących pełzanie dyfuzyjne w różnych zakresach temperatury w materiałach tlenkowych [1]. Linia kropkowana pokazuje, który współczynnik dyfuzji kontroluje szybkość pełzania.

Fig. 1. Diffusion coefficient for the mechanisms which monitor the creep in different temperature ranges [1]. Dotted line shows which diffusion coefficient controls the creep rate.

Ponieważ dyfuzja kationów kontroluje pełzanie dyfuzyjne ceramiek tlenkowych w zakresie niższych temperatur, staje się szczególnie istotne zbadanie odpowiadających im współczynników dyfuzji.

Celem pracy było:

- wyznaczenie współczynników dyfuzji własnej kationów w stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 tetragonalnej ceramice cyrkonowej ZrO_2 , w ceramice korundowej Al_2O_3 oraz w spinelu $MgAl_2O_4$ (opisane w Cz.1),
- zastosowanie tych współczynników do opisanie przebiegów szybkości odkształcania nadplastycznego ww. ceramiek w funkcji przyłożonego naprężenia i temperatury (będzie opisane w Cz.2).

2. METODY POMIARU WSPÓŁCZYNNIKÓW DYFUZJI KATIONÓW W CERAMIKACH TLENKOWYCH

Metody pomiaru współczynników dyfuzji można ogólnie podzielić na bezpośrednie i pośrednie. Do grupy pierwszej zalicza się metody w których mierzy się profile stężenia wprowadzonej substancji (zwykle jakiegoś pierwiastka) w badanym materiale. W grupie drugiej analizowane są zjawiska na które bezpośredni wpływ ma dyfuzja np. wymienione we Wstępie pełzanie, nadplastyczność, spiekanie czy przewodnictwo elektryczne.

2.1. Metody bezpośrednie

W przedstawionych w dalszej części artykułu przykładach będzie analizowana głównie tzw. dyfuzja własna (samodyfuzja). Oznacza to, że np. w ZrO_2 będzie badana dyfuzja jonów Zr^{4+} , w Al_2O_3 Al^{3+} , a w spinelu $MgAl_2O_4$ Al^{3+} i Mg^{2+} . Do obserwacji dyfuzji własnej używa się zwykle tzw. traserów, którymi są izotopy stałe lub promieniotwórcze pierwiastków matrycy, a w niektórych przypadkach pierwiastki o bardzo zbliżonych własnościach chemicznych i promieniach jonowych. W zależności od rodzaju traseru stosuje się różne techniki pomiaru profili jego stężenia. Pomiar zawartości izotopów stałych przeprowadza się za pomocą spektrometru masowego jonów wtórnych (SIMS). Z kolei profile dyfuzji dla traserów promieniotwórczych określa się rejestrując promieniowanie od kolejnych warstw próbki zdejmowanych równoległe do pierwotnej powierzchni na której osadzony był przed wygrzewaniem izotop promieniotwórczy. Trasery - pierwiastki można mierzyć za pomocą SIMS oraz mikrosondy rentgenowskiej.

W przypadku ceramiki cyrkonowej występują trzy następujące możliwości:

1. izotop stały cyrkonu ^{96}Zr (zawartości 2.8%) [13],
2. sztuczny izotop β^- promieniotwórczy ^{95}Zr z okresem połowicznego rozpadu 65 dni [14],

3. hafn [15–16].

W przypadku ceramiki korundowej istnieje tylko jeden izotop stały ^{27}Al . Jako traser można używać sztuczny, β^+ promieniotwórczy izotop ^{26}Al otrzymywany przez bombardowanie protonami w cyklotronie naturalnego glinu. Izotop ^{26}Al rozpada się przez emisję β^+ do ^{26}Mg z okresem połowicznego rozpadu 7.2×10^5 lat. Rejestrowane w wyniku tego promieniowanie γ (anihilacja pozytonów) może być miernikiem zawartości izotopu i służyć do określania profili dyfuzji [17–18].

W przypadku spinelu MgAl_2O_4 należy zbadać dyfuzję dwóch kationów Al^{3+} i Mg^{2+} . Glin omówiono powyżej. Magnez naturalny składa się z trzech izotopów stałych ^{24}Mg , ^{25}Mg i ^{26}Mg o zawartości odpowiednio 78.6, 10.1 i 11.3 %. Spośród sztucznych izotopów promieniotwórczych Mg znaczenie praktyczne ma tylko ^{28}Mg o okresie połowicznego rozpadu 21.2 h (emisja β^-). Dane literaturowe dotyczące pomiarów współczynników dyfuzji kationów w spinelu są skąpe. W publikowanej w Internecie pracy doktorskiej Yu [19] autor powołuje się na pracę Stubican'a i in. z 1972 r. [20], w której zmierzono współczynnik dyfuzji Al^{3+} w monokryształe spinelu za pomocą mikros sondy rentgenowskiej. Z kolei współczynnik dyfuzji Mg^{2+} został zmierzony w polikrystalicznym spinelu przez Lindner'a i Aakerstrom'a w 1958 r. [21] metodą radioaktywnego traseru ^{28}Mg (za Yu [19]).

2.2. Metody pośrednie

Współczynniki dyfuzji wyznacza się odpowiednio z pomiarów szybkości odkształcania wykorzystując wzór (1) przy założeniu określonego mechanizmu pełzania (Tab. 1) [22], lub z szybkości zmiany gęstości spiekanych próbek [23]. Metody pośrednie są zwykle dużo prostsze, szybsze i tańsze od metod bezpośrednich, ale na ich podstawie trudno jest określić, które jony decydują w danym zakresie temperatur o szybkości analizowanego procesu. Otrzymane w ten sposób wyniki mogą być też obciążone błędem przyjęcia niewłaściwego mechanizmu pełzania.

3. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I PRZEPROWADZENIE POMIARÓW

Po przeprowadzeniu analizy literatury, możliwości technicznych oraz kosztów wybrano następujące metody bezpośrednich pomiarów współczynników dyfuzji dla badanych materiałów (Tab. 2).

Tabela 2. Wybrane metody pomiaru współczynników dyfuzji.**Table 2.** The selected methods of diffusion coefficient measurements.

Material	Metoda	Traser
ZrO ₂	SIMS Mikrosonda rentgenowska	Hf Dyfuzja wzajemna Zr-Hf
Al ₂ O ₃	Mikrosonda rentgenowska	Dyfuzja wzajemna Al-Mg
MgAl ₂ O ₄	Mikrosonda rentgenowska	Dyfuzja wzajemna Al-Mg

Ceramikę cyrkonową otrzymano z proszku ZrO₂ stabilizowanego 3% mol Y₂O₃ z firmy Zhongshun Sci&Tech – Chiny (tzw. ZS-2). Zawartość innych tlenków poza HfO₂ (~1.4% mol) nie przekraczała wg producenta 0.05 wag.%, a wielkości krystalitów 30 nm. Z proszku prasowano jednoosiowo płytki o wymiarach 65 x 41 x 8 mm pod ciśnieniem 20 MPa, które następnie dogęszczano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa. Płytki spiekano w temperaturze docelowej 1623 K przez 2 h. Szybkość dochodzenia do temperatury spiekania wynosiła ~ 2°C/min. Po procesie spiekania piec wyłączano, a spieczone kształtki wyjmowano po ~ 24 h. Kształtki te cięto i szlifowano na następujące wymiary:

- 1 x 4 x 11 mm przeznaczone na pomiar na SIMS,
- 2.5 x 4 x 4 mm przeznaczone na pomiar dyfuzji wzajemnej jonów Zr i Hf na mikrosondzie rentgenowskiej
- 2.5 x 2,5 x 5 mm przeznaczone na pomiar szybkości odkształcania nadplastycznego w układzie ściskania.

Kształtki 1 x 4 x 11 i 4 x 4 x 2.5 mm przeznaczone do badań dyfuzji polerowano jednostronnie (odpowiednio powierzchnie 4 x 11 i 4 x 4 mm).

Ceramikę cyrkonowo-hafnową o zawartości HfO₂ ~ 10% mol otrzymano z mieszaniny wyżej opisanego proszku ZrO₂ i HfO₂ f-my Alfa-Aesar (Johnson Matthey Company) wg ww. procedury dla ceramiki cyrkonowej. Wykonano kształtki do pomiarów dyfuzji wzajemnej.

Ceramikę korundową otrzymano z proszku Al₂O₃ oznaczonego jako AKP-53 z japońskiej firmy Sumitomo. Proszek zawierał zanieczyszczenia w wysokości 0.0131% mol w tym 0.01% mol SiO₂. Po dodaniu 0.05% mol proszku MgO spiekano wyprasowane kształtki w powietrzu, w temperaturze 1773 K przez 2 h. Szybkość dochodzenia do temperatury spiekania wynosiła ~ 4°C/min. Spieczone kształtki cięto i szlifowano na wymiar :

- 2.5 x 4 x 4 mm przeznaczone na pomiar dyfuzji wzajemnej jonów Al i Mg na mikrosonde rentgenowską
- 1 x 4 x 30 mm przeznaczone na pomiar szybkości odkształcania nadplastycznego w układzie zginania czteropunktowego.

Ceramikę spinelową otrzymano z proszku firmy BaikaloX zawierającego ~ 0.0045% mol zanieczyszczeń. Próbkę wykonano wg procedury opisanej powy-

żej dla ceramiki korundowej z wyjątkiem temperatury spiekania, która wynosiła 1903 K.

Niektóre własności badanych ceramiek przedstawiono w Tab.3.

Tabela 3. Gęstości ρ i wielkości ziaren d badanych ceramiek.

Table 3. Density ρ and grain size d of the studied ceramics.

Materiał	ρ (g/cm ³)	% gęstości teoretycznej	d (μ m)
ZrO ₂	5.97	0.98	0.29±0.06
ZrO ₂ -HfO ₂	6.16	0.95	0.25±0.04
Al ₂ O ₃	3.91	0.98	0.87±0.49
MgAl ₂ O ₄	3.55	0.99	1.91±1.71

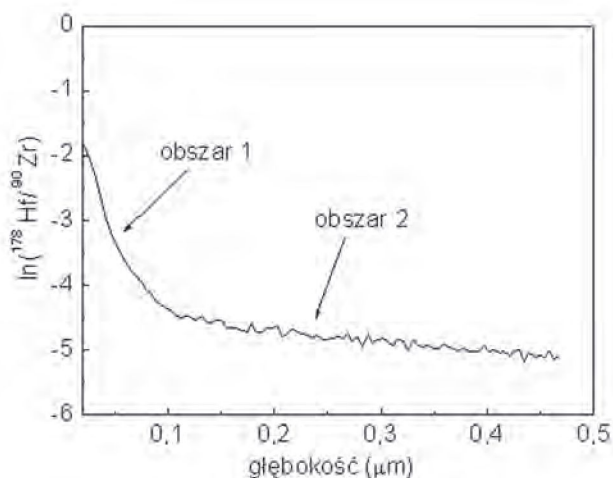
Na próbki cyrkonowe przeznaczone do badań na SIMS nakładano metodą sputteringu warstwę HfO₂ wykorzystując tarczę z hafnu. Proces przeprowadzano w atmosferze Ar+O₂ (ciśnienie parcjale O₂ było na poziomie 2.3 - 2.4 x 10⁻³ hPa, a Ar+O₂ na poziomie 1.2 - 1.4 x 10⁻² hPa) uzyskując warstwę grubości ~ 30 nm. Następnie próbki wygrzewano w temperaturach 1769, 1731, 1669, 1628 i 1556 K odpowiednio w czasach 1, 1, 2, 6 i 24 h w powietrzu w piecu Carbolite. Pomiaru profili dyfuzji hafnu prowadzono za pomocą SIMS typu Cameca IMS 6f w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie wyposażonego w źródło jonów pierwotnych Cs⁺ (energia wiązki 5.5 keV, natężenie prądu 200 nA). Analizowane powierzchnie próbek przed pomiarem pokrywano cienką warstwą złota w celu odprowadzenia ładunku.

Próbki przeznaczone do badań na mikrosondzie rentgenowskiej wykonano łącząc ze sobą wypolerowanymi powierzchniami kształtki o wymiarach 2.5 x 4 x 4 mm z ceramiki cyrkonowej i cyrkonowo-hafnowej oraz korundowej i spinelowej. Proces łączenia przeprowadzano w piecu umieszczonym na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1446, odpowiednio w temperaturze 1623 K i pod ciśnieniem 20 MPa przez ~ 15 min dla złączy ZrO₂/ZrO₂-10% mol HfO₂ oraz w temperaturze 1673 K i pod ciśnieniem 30 MPa przez ~ 30 min dla złączy Al₂O₃/MgAl₂O₄. Następnie próbki wygrzewano w temperaturach 1783, 1731, 1680, 1628 K odpowiednio w czasach 72, 120, 240 i 312 h w powietrzu w piecu Carbolite. Wygrzane próbki przecinano na dwie części prostopadle do płaszczyzny połączenia. Płaszczyzny cięcia polerowano, a następnie badano na nich odpowiednio koncentracje jonów Zr, Hf, Y i O oraz Al, Mg i O w funkcji odległości od granicy złącza za pomocą mikrosondy rentgenowskiej Cameca SX-100 na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (napięcie przyspieszające wiązki elektronów 15 kV, natężenie prądu 20 nA). Próbki przed pomiarem pokrywano cienką warstwą grafitu w celu odprowadzenia ładunku.

4. WYNIKI POMIARÓW

4.1. Współczynniki dyfuzji Hf w ZrO₂

Na Rys. 2 przedstawiono przykładowy wykres profilu dyfuzji Hf⁴⁺ w ZrO₂ otrzymany metodą SIMS. W celu wyeliminowania wpływu wahań strumienia jonów wtórnych do analizy matematycznej zastosowano stosunek zliczeń Hf/Zr. Głębokość krateru (o powierzchni ~ 100 x 100 μm) powstałego na powierzchni próbki w wyniku bombardowania wiązką jonów pierwotnych mierzono po zakończeniu pomiaru profilometrem. Mając czas pomiaru (~ 500 s) otrzymywano szybkość trawienia jonowego co umożliwiło przyporządkowanie wielkości zliczeń odpowiedniej głębokości, albo inaczej odległości od powierzchni na której osadzono warstwę traseru.



Rys. 2. Profil dyfuzji jonów Hf⁴⁺ w próbce ceramiki ZrO₂ wygrzewanej w temperaturze 1556 K przez 24 h.

Fig. 2. Diffusion profile of Hf⁴⁺ in ZrO₂ sample annealed at 1556 K for 24 h.

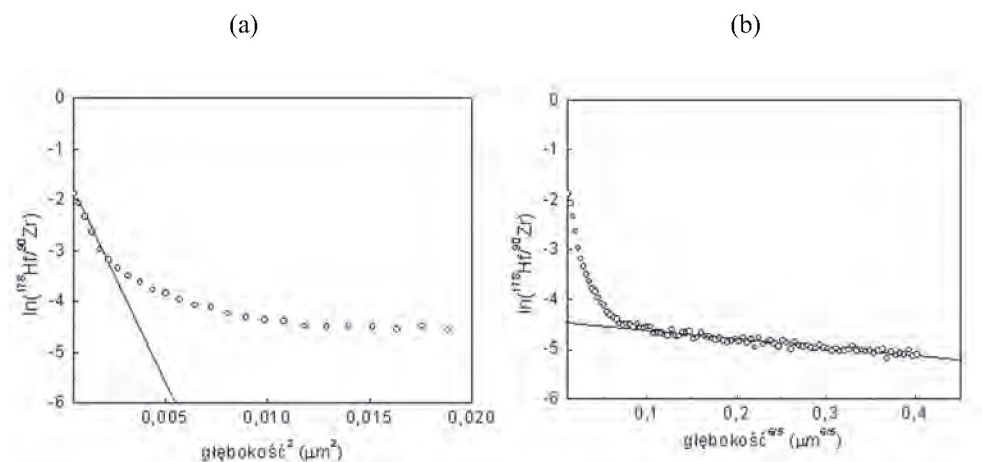
Współczynniki dyfuzji objętościowej D_l oraz po granicach ziaren D_{gb} obliczano odpowiednio z profili dyfuzji w obszarze 1 i 2 dopasowując do nich odpowiednie wzory wyprowadzone z drugiego prawa Ficka dla przypadku tzw. chwilowego źródła dyfuzji (bardzo cienkiej warstwy traseru) [24-25]:

$$D_l = \left(-4t \frac{\partial \ln c}{\partial x^2} \right)^{-1} \quad (4)$$

$$sD_{gb}\delta = 1.3I\left(\frac{D_b}{t}\right)^{1/2}\left[-\frac{\partial \ln c}{\partial x^{6/5}}\right]^{-5/3} \quad (5)$$

gdzie: c oznacza średnie stężenie traseru w odległości x od powierzchni z traserem, s – współczynnik segregacji (=1 dla dyfuzji własnej), δ - grubość granicy ziarnowej przyjmowana zwykle jako 1 nm, t – czas wygrzewania dyfuzyjnego.

Zależność (5) jest prawdziwa, jeśli spełniony jest warunek $\delta \ll (D_l t)^{1/2} \ll d$ [25]. Warunek powyższy zachodzi w większości znanych przypadków pomiaru dyfuzji. Zależność $\ln c$ w funkcji kwadratu głębokości jest linią prostą w obszarze 1 na Rys. 2 (Rys. 3a). Mając tangens kąta nachylenia tej prostej można obliczyć D_l ze wzoru (4). Z kolei wyznaczenie nachylenia prostej $\ln c = ax^{6/5}$ w obszarze 2 (Rys. 3b) daje możliwość obliczenia D_{gb} ze wzoru (5).



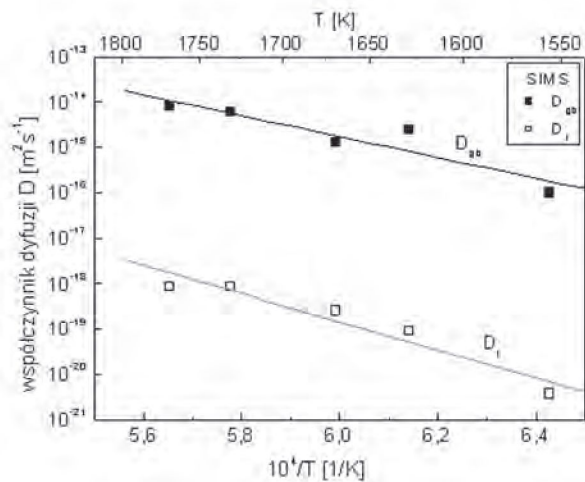
Rys. 3. Metody wyznaczania współczynnika dyfuzji objętościowej D_l (a) i po granicach ziaren D_{gb} (b), na przykładzie z Rys. 2.

Fig. 3. Methods of lattice D_l (a) and grain boundary diffusion coefficient D_{gb} (b) calculation for the example from Fig.2.

Otrzymane wyniki D_l oraz D_{gb} przedstawiono na Rys. 4 w postaci zależności Arrheniusa (6):

$$D_x = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (6)$$

gdzie: $D_x = D_l$ lub D_{gb} , D_0 oznacza stałą dyfuzji, Q – energię aktywacji, R – stałą gazową, T – temperaturę.



Rys. 4. Zależność Arrheniusa dla dyfuzji objętościowej D_l i po granicach ziaren D_{gb} jonów Hf^{4+} w ceramice cyrkonowej (pomiarzy wykonano za pomocą SIMS). D_{gb} obliczono dla $s = 1$ i $\delta = 1 \times 10^{-9} \text{m}$.

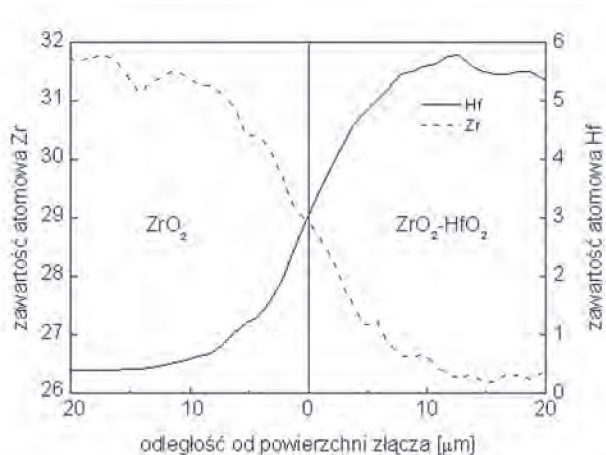
Fig. 4. Arrhenius plot of lattice D_l and grain boundary diffusion coefficient D_{gb} for Hf^{4+} ions in zirconia (measurements were made using SIMS). D_{gb} was calculated for $s = 1$ and $\delta = 1 \times 10^{-9} \text{m}$.

Metodą najmniejszych kwadratów obliczono parametry zależności Arrheniusa dla współczynników dyfuzji D_l i D_{gb} wyznaczonych za pomocą SIMS (wzory (7) i (8)):

$$D_l = 0.50 \exp\left(\frac{-591(\text{kJ/mol})}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (7)$$

$$D_{gb} = 0.13 \exp\left(\frac{-442(\text{kJ/mol})}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (8)$$

Na Rys. 5 przedstawiono rozkład zawartości HfO_2 w funkcji odległości od płaszczyzny połączenia kształtek ZrO_2 i $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, otrzymany za pomocą mikros sondy rentgenowskiej.



Rys. 5. Rozkład zawartości Hf i Zr w funkcji odległości od płaszczyzny połączenia płytek z ceramiki ZrO_2 i $ZrO_2 - HfO_2$ po wygrzewaniu w $T = 1731$ K przez $t = 120$ h.

Fig. 5. Concentration distributions of Hf and Zr in function of a distance from joint plane of ZrO_2 and $ZrO_2 - HfO_2$ after annealing at $T = 1731$ K for $t = 120$ h.

Do analizy danych z Rys. 5 zastosowano wzory (9-11) zaproponowane w pracy [26] dla przypadku dyfuzji wzajemnej.

$$\frac{2(c - c')}{c'' - c'} = A \exp(-Bx) \quad (9)$$

gdzie:

$$A = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp\left(- \frac{D_b n^2 \pi^2 t}{r^2} \right) \quad (10)$$

$$B = \left[\frac{4D_b}{r\delta D_{gb}} \sum_{n=1}^{n=\infty} \exp\left(- \frac{D_b n^2 \pi^2 t}{r^2} \right) \right]^{1/2} \quad (11)$$

gdzie: c' i c'' – stężenia początkowe badanego pierwiastka w obu próbkach, c – oznacza średnie stężenie trasaera w odległości x od płaszczyzny złącza, t – czas wygrzewania dyfuzyjnego, r – promień ziarna, δ - grubość granicy ziarna.

Po zlogarytmowaniu zależność (9) staje się równaniem prostej we współrzędnych $\ln[2(c-c')/(c''-c')]$ i x . Stałe A i B tego równania obliczono metodą najmniejszych kwadratów. Wzór (10) na stałą A przekształcono tak, że po jednej stronie równania była znana liczba L równa: $L = -(A-1)\pi^2/6$, a po drugiej stronie suma

szeregu (wystarczało 30 wyrazów), w której nieznaną wartością była tylko D_l . Opracowano program, który wyznaczał taką wartość D_l żeby suma szeregu była równa L . Wartość D_{gb} obliczano ze wzoru (11). Ponieważ w trakcie wygrzewania nastąpił rozrost ziaren w równaniach (10) i (11) wstawiano wartości $r = (d_o + d_k)/4$ (Tab. 4) gdzie d - wielkości ziaren przed wygrzewaniem (Tab. 3), a d_k – po wygrzewaniu (Tab. 4).

Tabela 4. Wielkości ziaren ceramiki ZrO_2 i $ZrO_2 - HfO_2$ po wygrzewaniu dyfuzyjnym.
Table 4. Grain size of ZrO_2 and $ZrO_2 - HfO_2$ ceramics after diffusion annealing.

T(K)	t(h)	d_k (μm)		r (μm)	
		ZrO_2	$ZrO_2 - HfO_2$	ZrO_2	$ZrO_2 - HfO_2$
1628	312	0.52±0.31	0.61±0.28	0.20	0.22
1680	240	0.61±0.23	0.55±0.34	0.23	0.20
1731	120	0.84±0.31	0.79±0.31	0.28	0.26
1783	72	0.81/2.31	1.12/1.16	0.32*	0.35

Zapis typu a/b w kolumnie d_k oznacza rozkład dwumodalny

Wartość r oznaczona * została wyznaczona na podstawie wzoru opisującego wzrost wielkości ziaren ZrO_2 w funkcji czasu i temperatury wygrzewania:

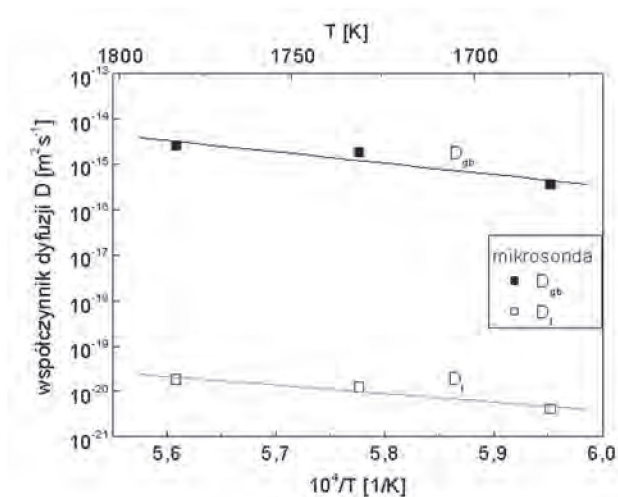
$$d_k^N - d_o^N = K_g t \quad (12)$$

gdzie: $N = 3$ [27],

$$a (K_g = 8.9 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{575000}{RT}\right) \mu\text{m}^3/\text{s})$$

wyznaczono na podstawie trzech wartości d (dla $T = 1628, 1680$ i 1731 K). Obliczone d_k dla 1783 K wynosi $0.97 \mu\text{m}$, a stąd $r = 0.32 \mu\text{m}$.

Temperaturową zależność współczynników dyfuzji otrzymaną na podstawie wyników badań przeprowadzonych za pomocą mikros sondy retngeńskiej przedstawiono na Rys. 6 i w postaci równań (13) i (14).



Rys. 6. Zależność Arrheniusa dla dyfuzji objętościowej D_l i po granicach ziaren D_{gb} jonów Hf^{3+} w ceramice cyrkonowej (pomiar wykonano za pomocą mikrosondy rentgenowskiej). D_{gb} obliczono dla $s = 1$ i $\delta = 1 \times 10^{-9} m$ (niezadowalająca jakość otrzymanych z mikrosondy wykresów nie pozwoliła na obliczenie współczynników dyfuzji dla $T = 1628 K$).

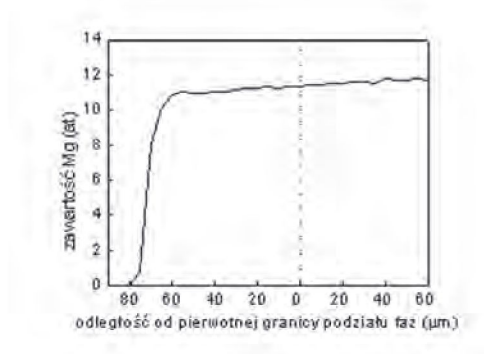
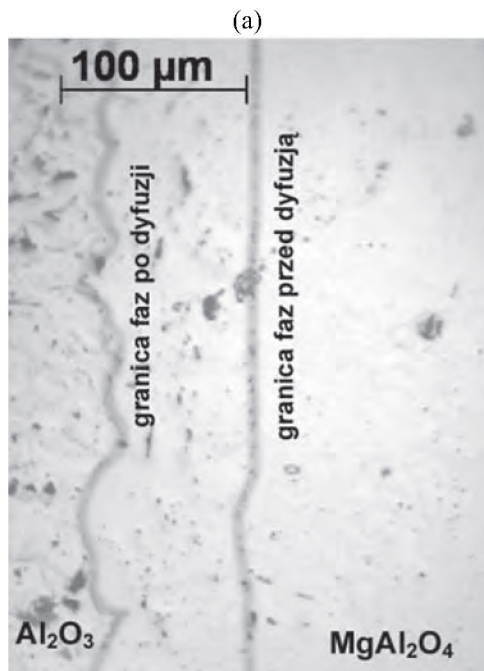
Fig. 6. Arrhenius plot of lattice D_l and grain boundary diffusion coefficient D_{gb} for Hf^{3+} ions in zirconia (measurements were made using an electron microprobe analyzer). D_{gb} was calculated for $s = 1$ and $\delta = 1 \times 10^{-9} m$ (because of a bad quality of the concentration distributions there are no coefficients for $T = 1628 K$).

$$D_l = 7.1 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{360(kJ/mol)}{RT}\right) (m^2/s) \quad (13)$$

$$D_{gb} = 0.37 \exp\left(-\frac{480(kJ/mol)}{RT}\right) (m^2/s) \quad (14)$$

4.2. Współczynniki dyfuzji Al i Mg w Al_2O_3 i $MgAl_2O_4$

Efekt procesu wygrzewania połączonej ze sobą pary materiałów $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ przedstawiono na Rys. 7. W wyniku wygrzewania nastąpiło przesunięcie się granicy podziału faz w kierunku Al_2O_3 , czyli mamy tutaj do czynienia z tzw. dyfuzją reakcyjną i efektem Kirkendalla [28] gdyż współczynnik dyfuzji jonów Mg^{2+} jest zdecydowanie większy od współczynnika dyfuzji Al^{3+} .



Rys. 7. Przekrój złącza $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ wygrzewanego w temperaturze 1783 K przez 72 h: (a) zdjęcie wykonane mikroskopem optycznym (sprzężonym z mikrosondą rentgenowską Cameca SX-100), (b) rozkład zawartości Mg^{2+} w funkcji odległości od pierwotnej granicy podziału faz.

Fig. 7. Cross-section of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ joint annealed at 1783 K for 72 h: (a) the photo made with optical microscope (linked with the electron microprobe analyzer Cameca SX-100), (b) a concentration distribution of Mg^{2+} in function of a distance from the first boundary between two phases.

W Tab. 5 zamieszczono wielkości przesunięcia się fazy spinelu w stronę Al_2O_3 i wyliczone stąd wartości tzw. efektywnego współczynnika dyfuzji D_{Mg}^e . Do ob-

liczenia tego współczynnika użyto wzoru $D_{Mg}^e = l^2/t$ przy założeniu, że wielkość przesunięcia jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z czasu przez analogię do tworzenia się warstwy tlenku na powierzchniach metali [29]. Rolę tlenu pełni tu magnez, a metalu Al_2O_3 . Współczynnik D_{Mg}^e (który ma wymiar w jednostkach SI m^2/s jak inne współczynniki dyfuzji) należy traktować jako tzw. efektywny lub wypadkowy, wynikający zarówno z dyfuzji objętościowej i po granicach ziaren Al_2O_3 i spinelu jonów Mg^{2+} , jak i z szybkości reakcji powstawania nowej fazy $MgAl_2O_4$.

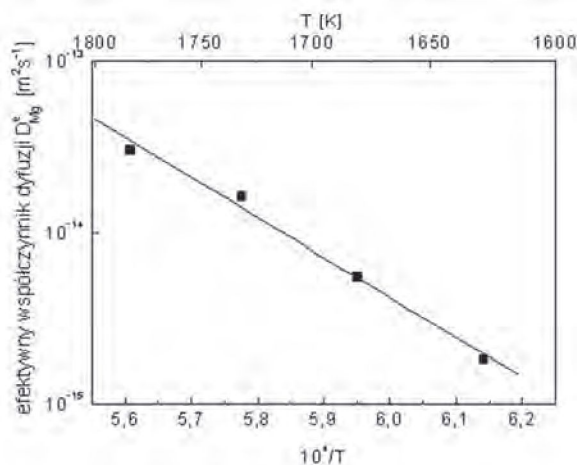
Tabela 5. Wartości przesunięcia granicy faz l i wielkości ziaren po wygrzewaniu d_k w złączy $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ w funkcji temperatury T i czasu wygrzewania t oraz obliczone wartości współczynnika D_{Mg}^e .

Table 5. Values of phase boundary displacement l and final grain size d_k in the $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ joint in function of temperature T and annealing time t and calculated hence D_{Mg}^e .

T(K)	T(h)	l (μm)	D_{Mg}^e (m ² /s)	d_k (μm)	
				Al_2O_3	$MgAl_2O_4$
1628	312	45	1.8×10^{-15}	1.18±0.52	2.21±0.75
1680	240	69±17	5.5×10^{-15}	1.28/2.14	2.46±1.27
1731	120	83±5	1.6×10^{-14}	2.93±1.37	3.82±1.42
1783	72	88±10	3.0×10^{-14}	4.52/7.57	3.63±1.42

Zapis typu a/b w kolumnie d_k oznacza rozkład dwumodalny.

Wartości D_{Mg}^e z Tab. 5 przedstawiono w funkcji $1/T$ na Rys. 8.



Rys. 8. Efektywny współczynnik dyfuzji jonów Mg^{2+} w Al_2O_3 i $MgAl_2O_4$ w funkcji odwrotności temperatury.

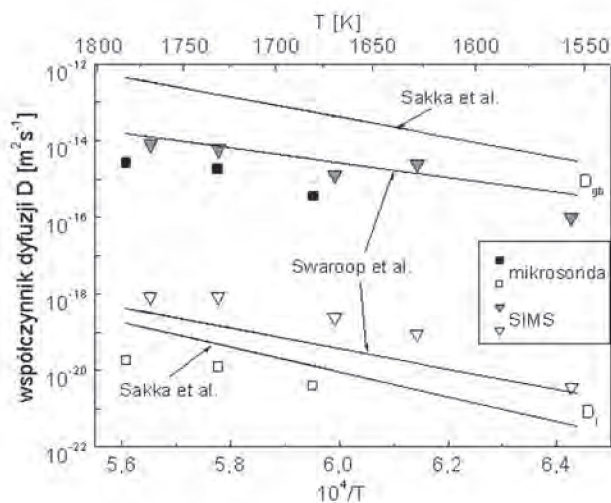
Fig. 8. Effective diffusion coefficient of Mg^{2+} ions in Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$ as a function of the reciprocal of temperature.

Równanie Arrheniusa wyznaczone na podstawie zależności podanej na Rys.8 przedstawić można w postaci:

$$D_{Mg}^e = 0.39 \exp\left(-\frac{445(\text{kJ/mol})}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (15)$$

5. Dyskusja wyników

Na Rys. 9 przedstawiono razem wyniki pomiarów dla ceramiki cyrkonowej otrzymane za pomocą SIMS oraz mikrosondy rentgenowskiej i porównano to z danymi literaturowymi [15-16].



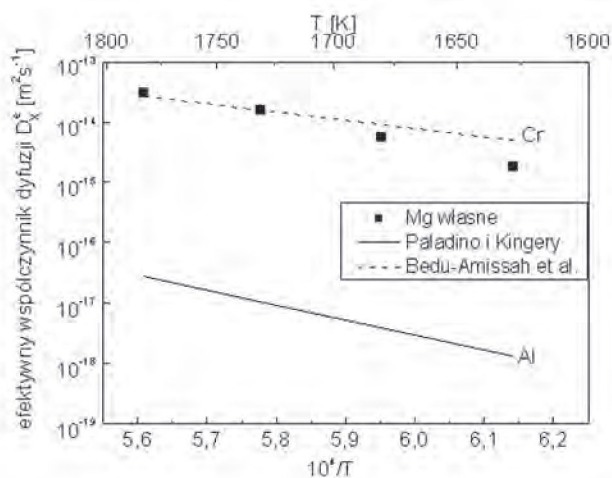
Rys. 9. Porównanie wyników własnych pomiarów współczynników dyfuzji objętościowej D_l (symbole puste) i po granicach ziaren D_{gb} (symbole pełne) jonów Hf^{4+} w tetragonalnej ceramice cyrkonowej z danymi literaturowymi Sakki i in. [15] i Swaroop'a i in. [16].

Fig. 9. Comparison of the coefficients of lattice D_l (empty symbols) and grain boundary diffusion D_{gb} (full symbols) of Hf^{4+} ions in tetragonal zirconia ceramics obtained by the author with Sakka's et al. [15] and Swaroop's et al. [16] data.

Przedstawione zależności wskazują, że wyniki własne otrzymane dwoma metodami są zbliżone (szczególnie w przypadku dyfuzji po granicach ziaren) oraz pokrywają się z danymi uzyskanymi w [16]. W pracy Swaroop'a i in. [16] badano współczynniki dyfuzji jonów Hf^{4+} w tetragonalnej ceramice cyrkonowej o wysokiej czystości stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 (o wielkości ziarna $d = 0.8 \pm 0.07 \mu\text{m}$ i gęstości zbliżonej do teoretycznej) w zakresie temperatur od 1673 – 1873 K. Badany

materiał, zastosowany traser i jedna z metod badawczych (SIMS) były takie same jak w niniejszej pracy. Fakt uzyskania bardzo zbliżonych do siebie wyników świadczy o tym, że wykonane przez obu autorów pomiary są wiarygodne. Z kolei w pracy Sakki et al. [15] zmierzono współczynniki dyfuzji Hf^{4+} również w tetragonalnej ceramice cyrkonowej, ale stabilizowanej 14% mol CeO_2 . Widoczne na Rys. 9 różnice w wielkościach uzyskanych współczynników dyfuzji pomiędzy Sakką i in. [15] z jednej strony i prezentowanymi w tej pracy i przez Swaroop'a i in. [16] z drugiej strony należy interpretować jako wynikające z innych składów chemicznych badanych materiałów.

Pomiary współczynników dyfuzji jonów Al^{3+} i Mg^{2+} w ceramikach korundowej i spinelowej przeprowadzone metodą dyfuzji wzajemnej doprowadziły jedynie do wyznaczenia tzw. efektywnego współczynnika dyfuzji jonów Mg^{2+} . Na Rys. 10 porównano go z współczynnikami dyfuzji jonów Al^{3+} i Cr^{3+} w ceramice Al_2O_3 zaczerpniętymi z literatury odpowiednio z [17] i [30] (nie znaleziono współczynników dyfuzji Mg^{2+} w ceramice Al_2O_3).



Rys. 10. Porównanie wyników własnych pomiarów efektywnego współczynnika dyfuzji Mg^{2+} w Al_2O_3 i MgAl_2O_4 z wynikami Paladino i Kingery [17] dyfuzji Al^{3+} i Bedu-Amisaha et al. [30] dyfuzji Cr^{3+} w Al_2O_3 . (X oznacza Al, Cr lub Mg).

Fig. 10. Comparison of the author's measurement results of effective diffusion coefficient of Mg^{2+} in Al_2O_3 and MgAl_2O_4 with results obtained by Paladino and Kingery [17] for Al^{3+} diffusion and Bedu-Amisaha et al. [30] for Cr^{3+} in Al_2O_3 . (X – means Al, Cr or Mg).

Współczynnik $D_{\text{Cr}}^e = D_{\text{Cr}(l)} + 3.6 \frac{\delta}{d} D_{\text{Cr}(gb)}$ wg [12] (wzór (2)) oszacowano na podstawie współczynników $D_{\text{Cr}(l)}$, $D_{\text{Cr}(gb)}^d$ oraz $d = 1.1 \mu\text{m}$ [30], a także przyjmując

$\delta = 1 \times 10^{-9}$ m. Ponieważ $D_{Cr(t)} \ll D_{Cr(gb)}$ to we wzorze D_{Cr}^e na liczy się tylko człon z $D_{Cr(gb)}$. Zbieżność wyników dla Mg^{2+} i Cr^{3+} na Rys. 10 wydaje się raczej przypadkowa. Paladino i Kingery [17] przeprowadzili pomiary współczynników dyfuzji Al^{3+} metodą traseru ^{26}Al w ceramice korundowej o średniej wielkości ziarna 130 μm . Wyznaczona przez nich zależność (wykreślona na Rys.10) uwzględnia zarówno dyfuzję objętościową jak i po granicach ziaren; czyli można przyjąć, że jest to tzw. efektywny współczynnik dyfuzji. Z porównania wyników dla Al^{3+} i Cr^{3+} na Rys. 10 można wysnuć wniosek, że wbrew sugestiom wysuwany np. w [30] chrom nie może być takim samym traserem w ceramice korundowej jak omawiany wcześniej hafn w ceramice cyrkonowej.

7. PODSUMOWANIE

W prezentowanej części pracy przedstawiono wyniki pomiarów współczynników dyfuzji kationów w tetragonalnej ceramice cyrkonowej stabilizowanej 3% mol Y_2O_3 oraz w ceramice korundowej i spinelowej ($MgAl_2O_4$). W celu wyznaczenia profili dyfuzji zastosowano dwa urządzenia: spektrometr masowy jonów wtórnych (SIMS) oraz mikrosondę rentgenowską. W ceramice cyrkonowej badano dyfuzję jonów Hf^{4+} (zastosowanych jako traser). Za pomocą SIMS zmierzono profile dyfuzji traseru z cienkiej warstwy HfO_2 nałożonej na wypolerowane powierzchnie próbek. Z kolei za pomocą mikrosondy badano dyfuzję wzajemną jonów Zr^{4+} i Hf^{4+} w połączonej ze sobą parze materiałów ZrO_2 i ZrO_2-HfO_2 . Otrzymane dwoma metodami wyniki były ze sobą zgodne (dla przypadku dyfuzji po granicach ziaren) oraz zbliżone do otrzymanych w [16].

W wyniku wygrzewania pary materiałów Al_2O_3 i $MgAl_2O_4$ nastąpiło przesunięcie się granicy podziału faz w kierunku Al_2O_3 . Zaobserwowane zjawisko jest to tzw. efekt Kirkendalla połączony z dyfuzją reakcyjną gdyż współczynnik dyfuzji Mg^{2+} okazał się zdecydowanie większy od współczynnika dyfuzji Al^{3+} . Na podstawie tego przesunięcia granicy podziału faz wyznaczono tzw. efektywny współczynnik dyfuzji jonów Mg^{2+} będący wypadkową dyfuzji objętościowej i po granicach ziaren (zarówno Al_2O_3 jak i $MgAl_2O_4$) oraz szybkości reakcji tworzenia się fazy $MgAl_2O_4$.

LITERATURA

- [1] Pampuch R.: Materiały ceramiczne, Zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych. Warszawa, PWN, (1988), 434 s.
- [2] Wakai F., Sakaguchi S., Matsuno Y.: Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals. *Adv. Ceram. Mater.*, 1, 3, (1986), 259-263

- [3] 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
- [4] 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
- [5] 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
- [6] Boniecki M., Librant Z., Tomaszewski H., Wesołowski W.: Własności nadplastyczne kompozytów korundowo-cyrkonowych, *Materiały Elektroniczne*, 30, 1/2, (2002), 29-50
- [7] Boniecki M., Librant Z., Wesołowski W., Węglarz H.: Nadplastyczne właściwości kompozytów ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ i ZrO_2 - Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$, *Ceramika (Ceramics)*, 80, (2003), 259-264
- [8] Boniecki M., Librant Z., Wesołowski W., Węglarz H.: Wpływ niektórych tlenków na własności nadplastyczne ceramiki ZrO_2 , *Ceramika (Ceramics)*, 91, (2005), 435-442
- [9] Boniecki M., Kaliński D., Librant Z., Wesołowski W.: Superplastic joining of alumina and zirconia ceramics, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 27, 2-3, (2007), 1351-1355
- [10] Boniecki M.: Zjawisko nadplastyczności w wybranych ceramikach tlenkowych, *Prace ITME*, 58, (2008), 112 s.
- [11] Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Sakka Y.: A high-strain-rate superplastic ceramics, *Nature*, 413, 20 8, (2001), 288-291
- [12] Cannon R., Langdon T.G.: Review: Creep of ceramics. Part 2. An examination of flow mechanisms. *J.Mater.Sci.*, 23, (1988), 1-20
- [13] Taylor M.A., Kilo M., Borchardt G., Weber S., Scherrer H.: ^{90}Zr diffusion in polycrystalline scandia stabilized zirconia, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 25, (2005), 1591-1595
- [14] Rhodes W.H., Carter R.E.: Cationic self-diffusion in calcia-stabilized zirconia, *J.Am. Ceram.Soc.*, 49, 5, (1966), 244-249
- [15] 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
- [16] Swaroop S., Kilo M., Argirusis Ch., Borchardt G., Chokshi A.H.: Lattice and grain boundary diffusion of cations in 3YTZ analyzed using SIMS, *Acta Mater.*, 53, (2005), 4975-4985
- [17] Paladino A.E., Kingery W.D.: Aluminum ion diffusion in aluminum oxide, *J.Chem. Phys.*, 37, 5, (1962), 957-962
- [18] Le Gall M., Lesage B., Bernardini J.: Self-diffusion in α - Al_2O_3 , I. Aluminum diffusion in single crystals, *Phil.Mag.A*, 70, 5, (1994), 761-773
- [19] Yu Y.: Diffusion reactions at metals-oxide interfaces and effect of an applied electric field. Praca doktorska wykonana w Department of Materials Science and Engineering Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, August 2005
- [20] Stubican V.S., Greskovich C., Whitney W.P.: Interdiffusion studies in some oxide systems, *Materials Science Research*, 6, (1972), 55-63

- [21] Lindner R., Aakerstrom A.: Diffusion of ^{63}Ni in nickel spinels, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 18, (1958), 303–307
- [22] Cannon R.M., Rhodes W.H., Heuer A.H.: Plastic deformation of fine-grained alumina (Al_2O_3). 1. Interface-controlled diffusional creep, *J.Am.Ceram.Soc.*, 63, 1-2, (1980), 46-53
- [23] Yoshida H., Hashimoto S., Yamamoto T.: Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina, *Acta Mater.*, 53, (2005), 433-440
- [24] Kaur I., Gust W.: Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, *Ziegler Press, Stuttgart*, (1989), 422 s.
- [25] Mishin Y., Herzig Chr., Bernardini J., Gust W.: Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments, *Int.Mat.Rev.*, 42, 4, (1997), 155-177
- [26] Oishi Y., Ichimura H.: Grain boundary enhanced interdiffusion in polycrystalline CaO-stabilized zirconia system, *J.Chem.Phys.*, 71, 12, 12, (1979), 5134-5139
- [27] 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
- [28] Mrowec S.: Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych. PWN, Warszawa, (1974), 331 s.
- [29] Doremus R.H.: Oxidation of alloys containing aluminium and diffusion in Al_2O_3 , *J.Appl.Phys.*, 95, 6, (2004), 3217-3222
- [30] Bedu-Amisah K., Rickman J.M., Chan H.M., Harmer M.P.: Grain-boundary diffusion of Cr in pure and Y-doped alumina, *J.Am.Ceram.Soc.*, 90, 5, (2007), 1551-1555

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania mgr. Władysławowi Wesolowskiemu za przygotowanie próbek do badań dyfuzji i wykonanie wykresów do publikacji, dr. Rafałowi Jakiele za przeprowadzenie pomiarów dyfuzji za pomocą SIMS i mikros sondy rentgenowskiej, dr. Wacławowi Rećko za opracowanie programów komputerowych do obliczania współczynników dyfuzji oraz mgr. Andrzejowi Gładkiemu za oszacowanie rozkładów wielkości ziaren w badanych ceramikach.

Praca powstała w wyniku wykonywania projektu badawczego własnego Nr 3 T08D 013 29 MNiI (17.10.2005 do 16.07.2008 r.) oraz pracy statutowej ITME nr wewn.04-1-1016-7 w 2007 r.

SUMMARY

THE ROLE OF CATION DIFFUSION IN SUPERPLASTIC DEFORMATION OF OXIDE CERAMICS, PART 1. MEASUREMENTS OF DIFFUSION COEFFICIENTS

The diffusion coefficient of Hf^{4+} in 3 mol % Y_2O_3 stabilized tetragonal zirconia at temperatures from 1556 to 1783 K using SIMS and at temperatures 1628-1783 K using electron microprobe analyzer (EPMA) (Zr-Hf interdiffusion) in the joint between ZrO_2 and $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ composite. The Arrhenius equations obtained from SIMS measurements are following: $D_l = 0.50 \exp\left(\frac{-591(\text{kJ/mol})}{RT}\right)$ (m^2/s) for lattice diffusion and

$D_{gb} = 0.13 \exp\left(\frac{-442(\text{kJ/mol})}{RT}\right)$ (m^2/s) for grain boundary diffusion. In the case of EPMA

$D_l = 7.1 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{-360(\text{kJ/mol})}{RT}\right)$ (m^2/s) and $D_{gb} = 0.37 \exp\left(\frac{-480(\text{kJ/mol})}{RT}\right)$

(m^2/s). The effective diffusion coefficient of Mg^{2+} for Al_2O_3 and MgAl_2O_4 ceramics was also determined (using EPMA):

$D_{\text{Mg}}^e = 0.39 \exp\left(\frac{-445(\text{kJ/mol})}{RT}\right)$