



Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstruktcyjne

### Dwutlenek cyrkonu

Naturalne kryształy minerału baddeleytu (forma jednoskośna) zostały odkryte przez Josepha Baddeleya w 1892 r. na Ceylonie. W 1937 von Stackelberg i Chudoba odkryli kryształy dwutlenku cyrkonu o strukturze regularnej (cyrkonia).



Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstruktcyjne

### Dwutlenek cyrkonu - polimorfizm

jednoskośna  $\xrightleftharpoons[670-1070^{\circ}\text{C}]{1170^{\circ}\text{C}}$  tetragonalna  $\xrightleftharpoons{2377^{\circ}\text{C}}$  regularna  $\xrightarrow{2710^{\circ}\text{C}}$  stop

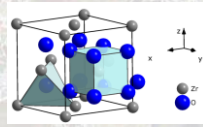
Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstruktcyjne

### Dwutlenek cyrkonu - polimorfizm

jednoskośna  $\longleftrightarrow$  tetragonalna  $\longrightarrow$  regularna  $\longrightarrow$  stop

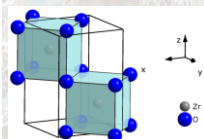
**Faza regularna Fm-3m**

- struktura typu fluorytu;
- jony cyrkonu tworzą sieć regularną ściennie centrowaną obsadzając naroża i środki ścian komórki elementarnej, pozycje 4(a);
- jon cyrkonu otoczony jest przez osiem jonów tlenu tworzących sześcián  $\text{ZrO}_6$ ;
- jon tlenu otoczony jest czterema jonami cyrkonu obsadzającymi naroża regularnego czworokąta  $\text{OZr}_4$ ;



## Dwutlenek cyrkonu - polimorfizm

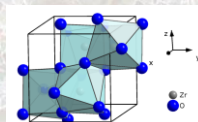
jednoskośna ← tetragonalna → regularna → stop

Faza tetragonalna  $P4_1/nmc$ 

- powstaje ze struktury fluorytu poprzez ruch kolumn jonów tlenu w dowolną stronę wzdłuż kierunku  $\langle 001 \rangle$ ;
- Działanie to powoduje przybliżenie się czterech jonów tlenu do jonu cyrkonu oraz oddalenie się od niego pozostałych czterech jonów tlenu, co w konsekwencji powoduje ułożenie się jonów tlenu wokół jonu cyrkonu w dwa wzajemnie przenikające się tetraedry.

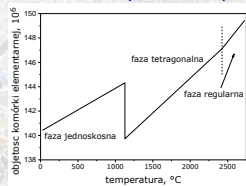
## Dwutlenek cyrkonu - polimorfizm

jednoskośna ← tetragonalna → regularna → stop

Faza jednoskośna  $P2_1/c$ 

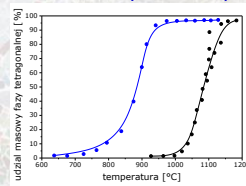
- jony tlenu jak i cyrkonu obsadzają niosymetryczne pozycje 4e;
- liczba koordynacyjna cyrkonu zmienia się z 8 na 7, co może być interpretowane jako pojawienie się wakuacji tlenowej;

## Dwutlenek cyrkonu – przemiany polimorficzne



- przemiana fazy tetragonalnej w regularną ( $t \rightarrow r$ ) ma cechy przemiany fazowej II rodzaju – podobieństwo struktur, niska energia aktywacji zarodkowania, ...
- duża zmiana objętości przy przemianie fazy jednoskośnej w tetragonalną ( $j \rightarrow t$ ) wskazuje, że przemiana ta jest przemianą fazową I rodzaju, ale inne cechy ...

## Dwutlenek cyrkonu – przemiany polimorficzne



- Przemiana  $j \rightarrow t$ :
- ma charakter **nieciągły**,
  - jest **atermiczna**,
  - wykazuje **histerzę** temperaturową, można zatem przypuszczać, że ma ona charakter **martenzytyczny**, tak jak ...

Reprinted from Nature, 258(5537), 1975, pp. 703-4

[5.2]

Ceramic Steel?

R. C. Garvie, R. H. Hammiak & R. T. Pascoe  
Division of Tribophysics, CSIRO, Melbourne 3001, Australia

Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstrukcyjne

### Dwutlenek cyrkonu – przemiany polimorficzne

- W trakcie przemiany martenzytycznej niektóre zespoły atomów przemieszczają się w sposób skorelowany na odległości mniejsze niż odległości międzyatomowe.

Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstrukcyjne

### Dwutlenek cyrkonu – przemiany polimorficzne

Jedną z konsekwencji konieczności przechodzenia układu do zajęcia reakcji przemiany odmiany tetragonalnej w jednoskośną jest możliwość istnienia faz tetragonalnej i regularnej w stanie metastabilnym. Termodynamiczny warunek istnienia danej fazy ma postać:

$$\Delta G_{I \rightarrow II} = \Delta G_C + \Delta G_S + \Delta G_E$$

Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstrukcyjne

### Dwutlenek cyrkonu – przemiany polimorficzne

$$\Delta G_{I \rightarrow II} = \Delta G_C + \Delta G_S + \Delta G_E$$

$\Delta G_C$  – zmiana entalpii swobodnej spowodowana zmianą właściwości chemicznych układu. W jej skład wchodzi zmiana entalpii (spowodowana zmianą ciepła właściwego –  $C_p = f(T)$ ) oraz zmiana entropii, głównie konfiguracyjnej, wynikająca ze zmiany symetrii sieci krystalicznej –  $\Delta G_C = \Delta H - T\Delta S$

Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstrukcyjne

### Dwutlenek cyrkonu – przemiany polimorficzne

$$\Delta G_{I \rightarrow II} = \Delta G_C + \Delta G_S + \Delta G_E$$

$\Delta G_S$  – zmiana energii międzyfazowej lub powierzchniowej związana z nadmiarową energią powierzchniową, w przypadku cząstek proszku, lub granic międzyziarnowych, w przypadku spieku. Nadmiarowa energia powierzchniowa, rozumiana w kategoriach napięcia powierzchniowego, prowadzi do powstania naprężeń ściskających.

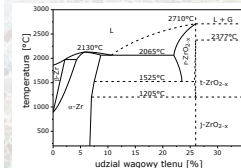
Dwutlenek cyrkonu – przemiany polimorficzne

$$\Delta G_{I \rightarrow II} = \Delta G_C + \Delta G_S + \Delta G_E$$

$\Delta G_E$  – zmiana energii związana z naprężeniami zewnętrznymi. Podobnie jak w przypadku energii powierzchniowej również naprężenia zewnętrzne w zależności od ich znaku mogą wspomagać bądź też hamować przemiany polimorficzne. Sytuacja tak ma miejsce głównie w przypadku kompozytów ziarnistych, w których dwutlenek cyrkonu pełni rolę wtrąceń. Jeżeli współczynnik rozszerzalności cieplnej materiału osnowy jest większy niż  $ZrO_2$  to w trakcie chłodzenia zaciska się on na wtrąceniu powodując powstanie w nim naprężeń ściskających blokujących zajście przemiany  $t \rightarrow j$ .

Jak zachować fazy wysokotemperaturowe w temperaturze pokojowej?

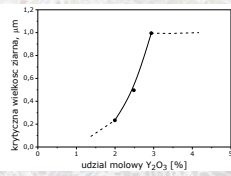
Dwutlenek cyrkonu – roztwory stałe



Z diagramu fazowego Zr-O wynika, że regularna odmian dwutlenku cyrkonu jest trwała nie tylko w postaci ściśle stechiometrycznego związku, lecz również w zakresie dość istotnego odstępstwa od stechiometrii w stronę niedoboru tlenu. Sugeruje to, że **wakancje tlenowe** będące skutkiem odstępstwa od stechiometrii powodują stabilizację tej fazy.

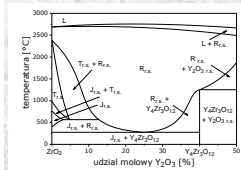
Jak wywołać powstanie wakancji tlenowych w strukturze dwutlenku cyrkonu?

Dwutlenek cyrkonu – przemiany polimorficzne



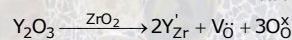
W przypadku cząstki o odpowiednio małym promieniu możliwe jest zachowanie fazy tetragonalnej nawet w temperaturze pokojowej. Wielkość cząstki, wyrażona jej średnicą przy przyjęciu sferycznych kształtów, powyżej której następuje w danych warunkach spontaniczne przejście  $t \rightarrow j$  określana jest, jako **wielkość krytyczna**. W warunkach normalnych eksperymentalnie określono jej wielkość na ok. 30 nm.

Dwutlenek cyrkonu – roztwory stałe



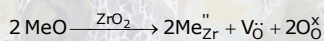
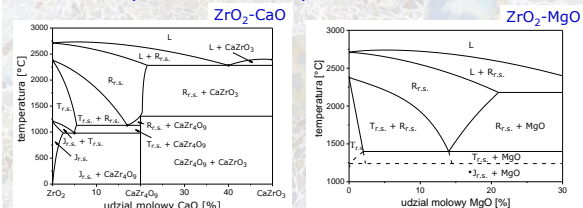
Z dwutlenkiem cyrkonu substryktywne roztwory stałe tworzą kationy dwuwartościowe (Ca i Mg) oraz trójwartościowe (Y, Sc, La, RE). Z kationami nominalnie czterowartościowymi (Ce, Ti) ZrO<sub>2</sub> tworzy roztwory substytucyjne a z kationami pięciowartościowymi (V, Mo) międzywęzłowe.

Konsekwencją wprowadzenia do sieci kationów Me<sup>II</sup> oraz Me<sup>III</sup> jest powstanie odpowiedniej ilości wakancji tlenowych i stabilizacja faz wysokotemperaturowych.

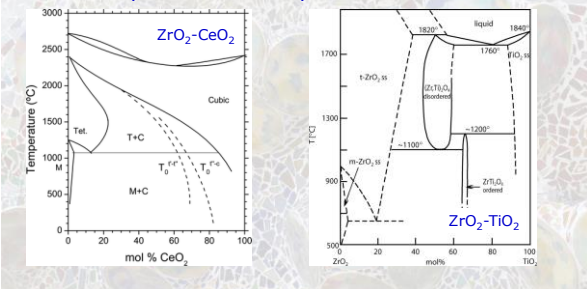




Dwutlenek cyrkonu – roztwory stałe



Dwutlenek cyrkonu – roztwory stałe



Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

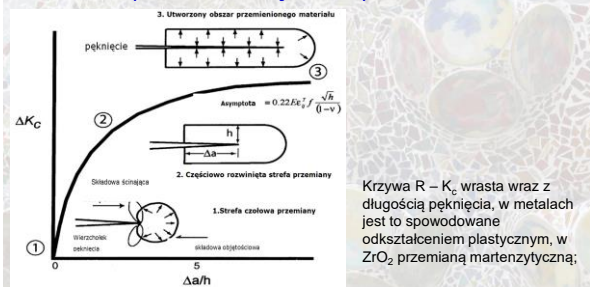
**TZP** – tetragonalne polikrystały dwutlenku cyrkonu (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*)

- gęste spieki złożone w przeważającej większości z ziaren o strukturze tetragonalnej;
- wielkość ziarna jest nieco większa niż wielkość krytyczna ziarna swobodnego;
- największe ziarna w trakcie pękania tworzywa, po zdjęciu z nich naprężeń ściskających otaczające je osnowy, przemieniają się w fazę jednoskośną;
- energia związana z tą przemianą pobierana jest z pola naprężeń propagującej szczeliny, co skutecznie hamuje jej bieg (**wzmocnienie przez przemianę martenzytyczną**);

Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

Wielkość strefy przemiany zależy od ilości fazy tetragonalnej, wielkości jej ziarna oraz ilości tlenku stabilizującego

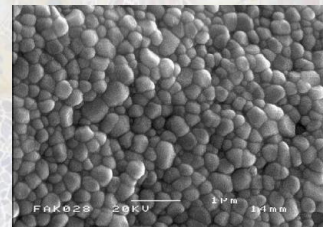
## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw



## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

Jak wytworzyć materiał typu TZP? Typowe tworzywo Y-TZP zawiera od 2 do 3 % mol.  $Y_2O_3$  i charakteryzuje się średnią wielkością ziaren od 0,3 do 0,5  $\mu m$ .

A co z Ca-TZP i Mg-TZP?



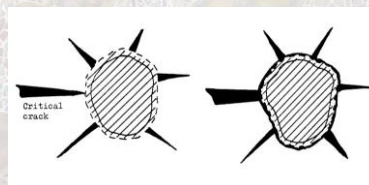
## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

**PSZ** – częściowo stabilizowany dwutlenek cyrkonu (*Partially Stabilized Zirconia*)

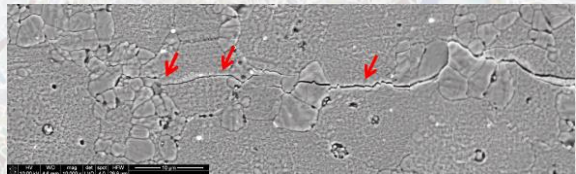
- większe ilości stabilizatora niż TZP (ok. 10 % mol. MeO, ok. 6 %  $Y_2O_3$ );
- materiał spiekany jest w temperaturach odpowiadających jednofazowemu polu fazy regularnej, po czym poddaje się go starzeniu w temperaturach z zakresu współistnienia fazy regularnej i tetragonalnej;
- w trakcie starzenia dochodzi do segregacji składnika stabilizującego i pojawiają się soczewkowate wytrącenia fazy tetragonalnej tworząc charakterystyczną mikrostrukturę typu *tweed*. Faza ta częściowo lub całkowicie przemienia się w fazę jednoskośną podczas chłodzenia do temperatury pokojowej;
- PSZ składa się z dużych, nawet kilku mikrometrowych, ziaren fazy regularnej z rozproszonymi wśród nich mniejszymi, 0,2  $\mu m$ , ziarnami fazy tetragonalnej i/lub jednoskośnej;

## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

Oprócz mechanizmu wzmocnienia przez przemianę martenzytyczną w przypadku obecności dużych ziaren fazy tetragonalnej możliwe jest powstanie mikropęknięć przy przemianie i pojawienia się mechanizmu rozszczepienia pęknięcia.

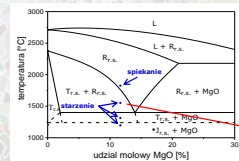


## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

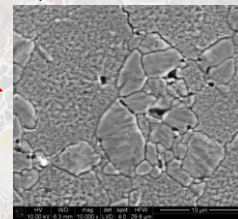


Bieg pęknięcia od prawej do lewej strony. Pęknięcie „omija” ziarna fazy regularnej/tetragonalnej, propagując pomiędzy zianami fazy jednoskośnej. Gdy pęknięcie dochodzi do ziaren C/T jej dalszy rozwój może doprowadzić do pęknięcia granicy pomiędzy dużymi zianami fazy regularnej z tetragonalnymi wytrąceniami (pierwsza strzałka od prawej) lub też do pęknięcia samych ziaren (strzałka środkowa). Dalsza propagacja odbywa się ponownie poprzez obszar ziaren fazy jednoskośnej, któremu towarzyszy odchylenie biegu pęknięcia.

## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

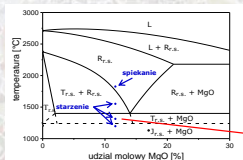


Skład fazowy, mikrostruktura oraz właściwości PSZ zależą głównie od temperatury i czasu starzenia.

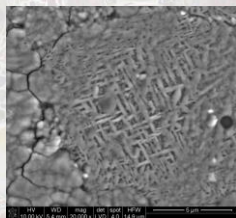


wytrączenia 100-200 nm;  
pierwotna faza jednoskośna;

## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

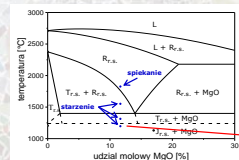


Skład fazowy, mikrostruktura oraz właściwości PSZ zależą głównie od temperatury i czasu starzenia.

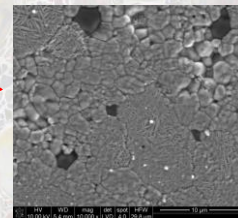


wytrączenia nawet do 1  $\mu\text{m}$ ;  
pierwotna faza jednoskośna;

## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw



Skład fazowy, mikrostruktura oraz właściwości PSZ zależą głównie od temperatury i czasu starzenia.

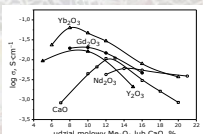


wytrączenia nawet do 1  $\mu\text{m}$ ;  
wtórna faza jednoskośna;  
ziarna MgO;

## Dwutlenek cyrkonu – rodzaje tworzyw

**FSZ (CSZ)** – całkowicie stabilizowany dwutlenek cyrkonu (**Fully Stabilized Zirconia** lub **Cubic Stabilized Zirconia**)

- materiał składający się całkowicie z ziaren fazy regularnej;
- brak przejścia w inne odmiany bez względu na wielkość ziarna;
- FSZ zawiera ok. 8 % mol. tlenku itru lub 15 % mol. tlenku wapnia;
- duże stężenie wakancji tlenowych i związane z tym przewodnictwo jonowe;



## Dwutlenek cyrkonu – wytwarzanie proszków

Naturalnym źródłem dwutlenku cyrkonu są złoża badelleitu lub krzemianu cyrkonu. Metody otrzymywania czystego  $ZrO_2$  polegają na oczyszczeniu badelleitu lub rozkładzie  $ZrSiO_4$  i usunięciu krzemionki.

I. Wysokotemperaturowa dysocjacja w piecu plazmowym ze strefową kondensacją gazowych produktów: dwutlenku cyrkonu i pylistej krzemionki.

II. Ekstrakcja dwutlenku cyrkonu wodorotlenkiem sodu i hydroliza roztworu.

III. Reakcja krzemianu cyrkonu z chlorem w obecności węgla:  
 $ZrSiO_4 + 4 C + 4 Cl_2 \rightarrow ZrCl_4 + SiCl_4 + 4 CO$   
 a następnie kondensacja produktów w różnych temperaturach.

## Dwutlenek cyrkonu – właściwości

Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	5,6 (Mg-PSZ) 6,0 (Y-TZP)	Moduł Younga, GPa	200 (Mg-PSZ) 350 (Y-TZP)
Temperatura topnienia, °C	2710	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	1700 (Mg-PSZ) 2000 (Y-TZP)
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, K <sup>-1</sup>	10·10 <sup>-6</sup>	Wytrzymałość na zginanie, MPa	550 (Mg-PSZ) 900 (Y-TZP) > 200 (CSZ)
Przewodność cieplna, W/(m·K)	2	K <sub>IC</sub> , MPa·m <sup>3/2</sup>	6 (Mg-PSZ) 13 (Y-TZP) 2-3 (CSZ)
Przewodność elektryczna, Ω·cm <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-15</sup> (RT) 0,1 (1000°C)	Twardość Vickersa, GPa	11 (Mg-CSZ) 13 (Y-TZP)
Maksymalna temperatura pracy, °C	1830 (Mg-PSZ) 1500 (Y-TZP)	Odporność na wstrząs cieplny, °C	

- dobra odporność na działanie kwasów i zasad;
- dobra odporność na ścieranie;
- zła odporność na działanie atmosfer o niskiej prężności parcjalinnej tlenu;
- powolna degradacja w atmosferach wilgotnych, zwłaszcza Y-TZP;

## Dwutlenek cyrkonu – zastosowanie TZP

- narzędzia do cięcia;
- narzędzia skrawające;
- mielniki;
- elementy maszyn i urządzeń – rolki, przewodnice, zawory, ... ;
- biomateriały;





Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstruktcyjne

### Dwutlenek cyrkonu – zastosowanie PSZ

- materiały ogniotrwale;
- młyniki;
- narzędzia do cięcia i skrawania;
- części maszyn i urządzeń;
- biomateriały;



Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstruktcyjne

### Dwutlenek cyrkonu – zastosowanie PSZ



Materiały Ceramiczne – Tlenkowe Materiały Konstruktcyjne

### Dwutlenek cyrkonu – zastosowanie CSZ

- ogniwa paliwowe;
- sondy tlenowe;
- sensory gazowe;
- pompy tlenowe;