

RIADENÁ KRYŠTALIZÁCIA V SYSTÉME $Al_2O_3 - (Y_2O_3) ZrO_2$

DIRECTIONAL SOLIDIFICATION IN SYSTEM $Al_2O_3 - (Y_2O_3) ZrO_2$

Roman ČIČKA¹ - Viera TRNOVCOVÁ² - M.Yu. STAROSTIN³
Vladimír LABAŠ¹ - Stanislav MINÁRIK¹ - Marián KUBLIHA¹
- Ondrej BOŠÁK¹

Autori: Ing. Roman Čička¹, Ing. Viera Trnovcová², CSc., Dr. M.Yu. Starostin, PhD.³, Doc. RNDr. Vladimír Labaš, PhD.¹, Ing. Stanislav Minárik, PhD.¹, Ing. Marian Kubliha, PhD.¹, Mgr. Onrej Bošák¹

Pracovisko: ¹Katedra nekovových materiálov, Materiálovotechnologická fakulta STU

²Katedra fyziky, Materiálovotechnologická fakulta STU

³Ústav fyziky tuhých látok, RAV, Černogolovka, Rusko

Adresa: Paulínska 16, 917 24 Trnava

Tel.: 00421 33 5516983, E-mail: cicka@mtf.stuba.sk, fyzitrno@mtf.stuba.sk,

labas@mtf.stuba.sk, minarik@mtf.stuba.sk, kubliha@mtf.stuba.sk, bosak@mtf.stuba.sk

Abstract

The paper deals with directional solidification of eutectic composites. The influence of composition, growth rate, curving of solid-liquid interface and faceting of solid-liquid interface on microstructure of $Al_2O_3 - (Y_2O_3) ZrO_2$ eutectic composites is shown.

Článok sa zaoberá riadenou kryštalizáciou eutektických kompozitov. Na príklade systému $Al_2O_3 - (Y_2O_3) ZrO_2$ sú ukázané niektoré faktory ovplyvňujúce výslednú mikroštruktúru, ako zloženie, rýchlosť rastu, zakrivenie kryštalizačného frontu, fazetovanie kryštalizačného frontu.

Key words

eutectic composites, unidirectional solidification, solid-liquid interface

kompozit eutektický, kryštalizácia riadená, front kryštalizačný

Úvod

Moderné technológie si často vyžadujú materiály so špeciálnymi vlastnosťami, napr. mechanickými, elektrickými, magnetickými, tepelnými, chemickými či optickými. Jedným z možných riešení, ako pripraviť materiály s optimálnou kombináciou vlastností, je riadená kryštalizácia zliatin eutektického zloženia. Takto pripravené materiály sa označujú ako eutektické kompozity. Ich významnou vlastnosťou je štruktúrna stabilita v širokom intervale teplôt [1,2] ďalšie vlastnosti súvisia s vlastnosťami eutektických fáz, ich morfológiou a vlastnosťami medzifázových rozhraní [3].

Riadená kryštalizácia eutektických kompozitov

Princíp riadenej kryštalizácie spočíva v kontrolovanom odvode tepla z taveniny cez tuhú fázu tak, aby sa dosiahol rovnomerný pohyb kryštalizačného rozhrania vopred stanovenou rýchlosťou. Obe fázy eutektika pritom rastú súčasne tzv. kooperatívnym rastom. Tavenina pred každou fázou sa obohacuje o dominantný prvok druhej fázy, čo vedie k priečnej difúzii oboch prvkov. Stredné difúzne dráhy určujú vzdialenosti medzi fázami λ , v závislosti od rýchlosti rastu v približne platí [4]:

$$\lambda^2 v = \text{konšt.}$$

Ak objemové podiely jednotlivých fáz eutektika sú približne rovnaké (resp. podiel jednej fázy je v intervale 0,28 – 0,5), mikroštruktúra eutektika bude lamelárna. Ak objemový podiel jednej fázy je menší ako 0,28, výsledná mikroštruktúra bude kvôli zníženiu povrchovej energie pravdepodobne vláknitá. Výnimku tvoria niektoré druhy nepravidelných eutektík (Fe-C, Al-Si), ktoré z dôvodu anizotropie povrchovej energie uprednostňujú mikroštruktúru blízku lamelárnej aj pri objemovom podiele oveľa menšom ako 0,28.

Rast nepravidelných eutektík je charakterizovaný atómovo hladkým kryštalizačným rozhraním aspoň jednej fázy. Keďže rýchlosť rastu rôznych atómových rovín je rozličná, fáza bude rásť v smere najrýchlejšie rastúcich rovín a bude ohraničená pomalšie rastúcimi rovinami – fazetami. Kritériom pre výskyt fazetovania je hodnota parametra α :

$$\alpha = \frac{\Delta S}{R} \xi,$$

kde ΔS je entropia tavenia fázy, R univerzálna plynová konštanta a ξ faktor zahrňujúci orientáciu rozhrania. Ak $\alpha > 2$, fáza rastie s fazetovaným rozhraním, pre $\alpha < 2$ s nefazetovaným rozhraním.

Z hľadiska vlastností sa najvýhodnejšou mikroštruktúrou eutektických kompozitov javí taká, pri ktorej je rozmer oboch fáz v smere rastu dostatočne veľký (dlhé vlákna, lamely), so silnou väzbou na rozhraniach a minimálnym počtom mikroštruktúrnych defektov (ohýbanie lamiel, prerušenie vlákien). Takáto mikroštruktúra môže byť dosiahnutá iba za podmienky, že tuhnutie prebieha pri rovinnom kryštalizačnom rozhraní. Najčastejším javom destabilizujúcim rovinné rozhranie je tzv. konštitučné podchladenie, ktoré vzniká v dôsledku zmeny koncentrácie taveniny pred postupujúcim kryštalizačným rozhraním. To spôsobuje lokálne zvýšenie teploty liquidu, takže v tavenine môžu existovať oblasti, v ktorých je aktuálna teplota menšia ako teplota liquidu a tavenina v nich sa nachádza v metastabilnom stave. Tam vznikajú hnacie sily vývoja porúch rovinného kryštalizačného frontu, čoho výsledkom je materiál s celulárnou alebo dendritickou mikroštruktúrou.

Kritériom rovinného rastu eutektika bez konštitučného podchladenia je rovnica [5]:

$$\frac{G}{v} = \frac{-m(c_e - c_0)}{D},$$

kde G je teplotný gradient v tavenine pri kryštalizačnom rozhraní,
 v – rýchlosť rastu,
 m – sklon krivky liquidu,

c_e – eutektická koncentrácia,
 c_0 – počiatočná koncentrácia taveniny,
 D – difúzny koeficient prvku v tavenine.

Z tejto rovnice vyplýva, že pri vhodných technologických parametroch (strmý teplotný gradient, malá rýchlosť rastu) možno riadenou kryštalizáciou pripraviť kompozitné materiály s usporiadanou mikroštruktúrou aj mimo eutektického zloženia. Tento fakt má veľkú dôležitosť, lebo ponúka určitú voľnosť pri voľbe zloženia, a tým aj možnosť napr. zvýšiť podiel spevňujúcej fázy, alebo zlepšiť vlastnosti matrice.

Popis vzoriek a experimentálnych metód

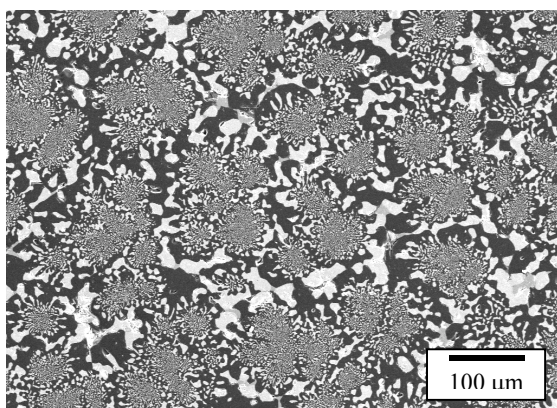
Eutektické kompozity $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Y}_2\text{O}_3) \text{ZrO}_2$ boli pripravené Stepanovovou/EFG metódou [6] v tvare tyčiniek s priemerom niekoľko milimetrov a dĺžkou až 30 centimetrov so zložením:

- 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40 \text{ mol.}\% \text{ZrO}_2 - 1 \text{ mol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$
- 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 41,3 \text{ mol.}\% \text{ZrO}_2 - 1,7 \text{ mol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$
- 3) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 39,2 \text{ mol.}\% \text{ZrO}_2 - 2,2 \text{ mol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$
- 4) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 35 \text{ mol.}\% \text{ZrO}_2 - 2 \text{ mol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$.

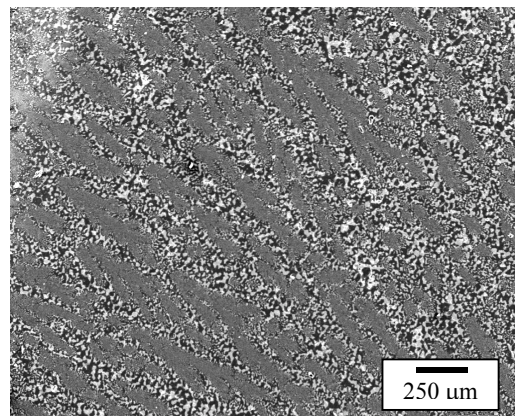
Použité rýchlosti rastu boli v intervale (10 ÷ 80) mm/hod. Mikroštruktúra uvedených materiálov bola pozorovaná v priečných i pozdĺžnych rezoch vzhľadom na smer rastu pomocou rastovacej elektrónovej mikroskopie. Fázové zloženie bolo zistené rtg difrakciou pomocou CuK_α a Co žiarenia na práškoch získaných drvením niekoľkých vzoriek.

Výsledky

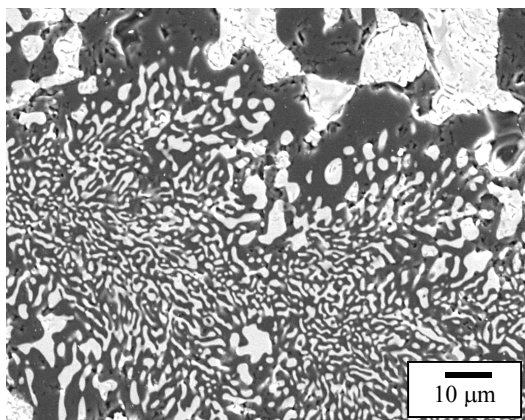
Pomocou rtg difrakčnej analýzy sa zistilo, že v štruktúre eutektických kompozitov $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Y}_2\text{O}_3) \text{ZrO}_2$ sa nachádzajú tieto fázy: hexagonálny Al_2O_3 a monoklinický, tetragonálny, alebo kubický ZrO_2 . Pri nízkom obsahu yttria (zloženie 1) bola časť ZrO_2 stabilizovaná v tetragonálnej forme, zvyšná časť počas tuhnutia prešla do monoklinickej formy. Pri strednom obsahu yttria (zloženie 2) bola zistená prítomnosť tetragonálnej a kubickej fázy ZrO_2 , pri vyššom obsahu yttria (zloženie 3, 4) iba kubickej fázy ZrO_2 .



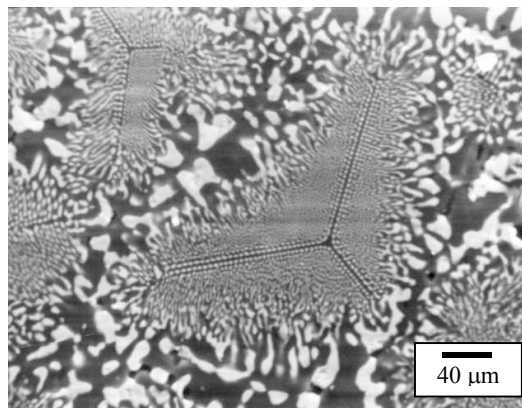
Obr. 1 Celulárna mikroštruktúra eutektických kompozitov $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Y}_2\text{O}_3) \text{ZrO}_2$, vzorka s vyšším obsahom yttria (zloženie 3), rýchlosť rastu 40 mm/h; priečny rez, (tmavá fáza Al_2O_3 , svetlá fáza ZrO_2)



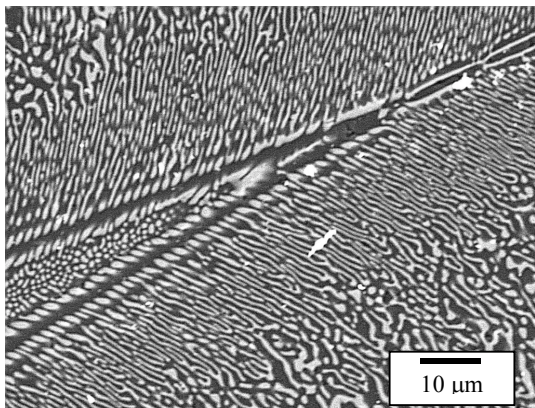
Obr. 2 Mikroštruktúra eutektických kompozitov $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Y}_2\text{O}_3) \text{ZrO}_2$, v pozdĺžnom reze



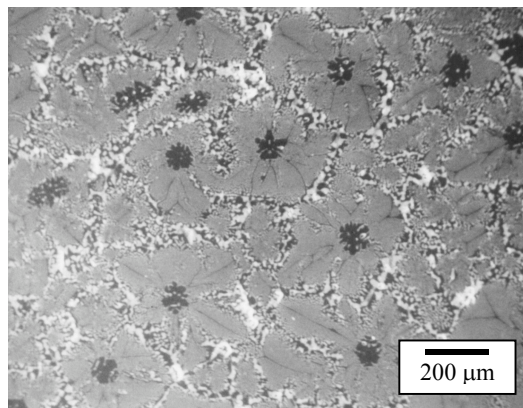
Obr. 3 Morfológia fázy ZrO_2 v eutektickej kolónii, pozdĺžny rez



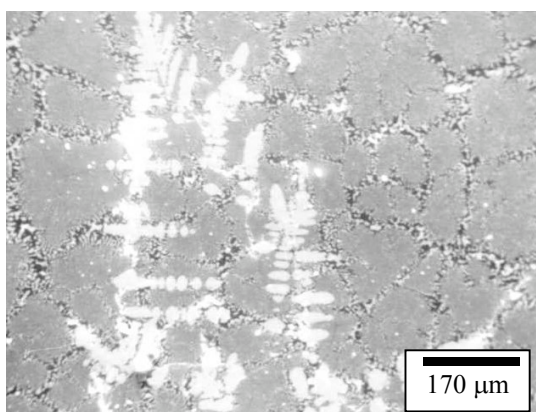
Obr. 4 Fazetované eutektické kolónie vo vzorke so stredným obsahom ytria (zloženie 2), rýchlosť rastu 60 mm/h; priečny rez



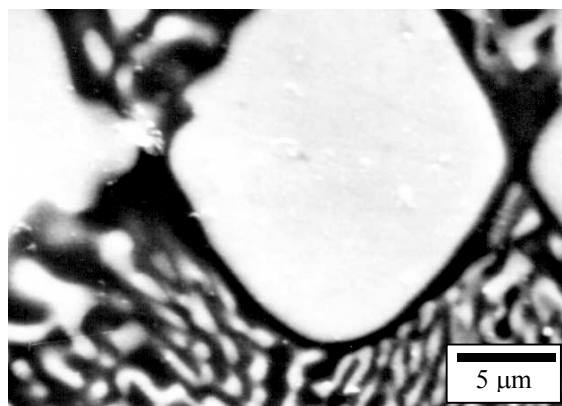
Obr. 5 Morfológia fázy ZrO_2 vo fazetovanej eutektickej kolónii, pozdĺžny rez



Obr. 6 Celulárne dendrity Al_2O_3 vo vzorke s hypoeutektickým zložením (zloženie 4), priečny rez



Obr. 7 Dendriticky vylúčené ZrO_2 vo vzorke s hypereutektickým zložením (zloženie 2); priečny rez



Obr. 8 Vrstvička Al_2O_3 na dendriticky vylúčenom ZrO_2

Mikroštruktúra uvedených kompozitov je celulárna, pozostáva z eutektických kolónií, medzi ktorými sa nachádzajú hrubé rovnoosé častice Al_2O_3 a ZrO_2 (obr. 1). Hoci eutektické kolónie sú predĺžené v smere rastu (obr. 2), fáza ZrO_2 v kolóniách je v tvare krátkych vlákien alebo lamiel rôzne odklonených od smeru rastu kompozitu (obr. 3). Vznik takejto mikroštruktúry je spojený so zakrivením kryštalizačného frontu jednak na makroskopickú úroveň bočným odvodom tepla, jednak na mikroskopickú úroveň vplyvom hromadenia yttria pred čelom kryštalizačného frontu [7]. Pri vyšších rýchlostiach rastu a menšom obsahu Y_2O_3 má fáza Al_2O_3 rastúca v smere $[0001]$ tendenciu k fazetovaniu kryštalizačného frontu v rovinách $\left\{10\bar{1}1\right\}$, čo vedie k vytváraniu tzv. fazetovaných eutektických kolónií [8] (obr. 4).

Hoci v blízkosti faziet sú vlákna ZrO_2 pomerne dobre usporiadané v jednom smere, ich dĺžka nepresahuje niekoľko mikrometrov (obr. 5). Keďže vedúcou fázou eutektickej premeny je Al_2O_3 , v prípade hypereutektického zloženia taveniny (zloženie 2) sa na prvotne vylúčených dendritoch ZrO_2 (obr. 7) vytvorila súvislá vrstvička Al_2O_3 ako substrát, na ktorom prebiehala nukleácia a rast eutektika (obr. 8). V prípade hypoeutektického zloženia taveniny (zloženie 4) najskôr vznikajú celulárne dendrity Al_2O_3 , okolo ktorých vznikajú fazetované eutektické kolónie (obr. 6).

Záver

Kvôli získaniu mikroštruktúry optimálnej z hľadiska vlastností eutektických kompozitov pripravených riadenou kryštalizáciou je potrebné, aby počas tuhnutia boli dodržané podmienky rovinného kryštalizačného frontu. V systéme $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Y}_2\text{O}_3) \text{ZrO}_2$ je riadiacou fázou eutektickej premeny Al_2O_3 , k zakriveniu kryštalizačného frontu dochádza najmä v dôsledku hromadenia yttria pred kryštalizačným frontom. Následkom toho vznikajú eutektické kolónie, ktoré obsahujú fázu ZrO_2 vo forme krátkych vlákien alebo lamiel rôzne odklonených od smeru rastu. Pri vyšších rýchlostiach rastu a menších obsahoch yttria sa vytvárajú fazetované eutektické kolónie. Ak sa zloženie taveniny odlišuje od eutektického, vylúči sa prebytočné množstvo jednej fázy vo forme dendritov (ZrO_2) alebo celulárnych dendritov (Al_2O_3).

Literatúra:

- [1] WAKU, Y. Mechanical properties and thermal stability of oxide eutectic composites at high temperatures. In *Materials and Manufacturing Processes*, 1998, 13, 6, p. 841.
- [2] SAYIR, A., FARMER, S.C. The effect of microstructure on mechanical properties of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectic. In *Acta Materialia*, 2000, 48, p. 4691.
- [3] SCHNEIDER, H.G., RUTH, V., KORMÁNY, T. *Advances in epitaxy and endotaxy*. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1990.
- [4] KURZ, W., FISCHER, D.J. *Fundamentals of solidification*. 3. ed., Switzerland: Trans.Tech.Publications Ltd, 1989.
- [5] ASHBROOK, R.L. Directionally solidified ceramic eutectics. In *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977, 60, 9-10, p. 428.
- [6] Borodin, V.A., Starostin, M.Yu., Yalovets, T.N. Structure and related mechanical properties of shaped eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ composite. In *Journal of Crystal Growth*, 1990, 104, p.148-153.
- [7] STAROSTIN, M.J. Control of the microstructure at the eutectic solidification. In: *COMATTECH '99*, Bratislava: Vydavateľstvo STU, 1999.
- [8] STAROSTIN, M.J., GNESIN, B.A., YALOVETS, T.N. Microstructure and crystallographic phase textures of the alumina-zirconia eutectics. In *J. Cryst. Growth*, 1997, 171, p.119.

