

## **ROLA DYFUZJI KATIONÓW W ODKSZTAŁCANIU NADPLASTYCZNYM CERAMIKI TLENKOWYCH. CZ.2. POMIARY SZYBKOŚCI ODKSZTAŁCANIA.**

Marek Boniecki<sup>1)</sup>

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów szybkości odkształcania nadplastycznego dla próbek z tetragonalnej ceramiki cyrkonowej (stabilizowanej 3% mol  $Y_2O_3$ ) w zakresie temperatur od 1553 – 1773 K oraz dla próbek z ceramiki korundowej i spinelowej w zakresie temperatur 1606 – 1810 K. Do interpretacji wyników pomiarów wykorzystano otrzymane w pracy [1] oraz wzięte z literatury współczynniki dyfuzji kationów i anionów własnych badanych ceramik: dla  $ZrO_2$  jonów  $Zr^{4+}$  po granicach ziaren, dla  $Al_2O_3$  jonów  $Al^{3+}$  i  $O^{2-}$  po granicach ziaren oraz dla  $MgAl_2O_4$  jonów  $Al^{3+}$  w objętości ziaren. Przeprowadzona analiza wykazała, że krzywe teoretyczne wyprowadzone przy założeniu, że o szybkości odkształcania nadplastycznego dla ceramiki cyrkonowej decyduje szybkość emisji i absorpcji wakansów w źródłach i upływach (którymi są dyslokacje granic ziarnowych) dobrze opisują doświadczalną zależność tej szybkości od przyłożonego naprężenia i temperatury. W przypadku ceramiki korundowej krzywe teoretyczne leżały od 1 do 3 rzędów wielkości poniżej punktów doświadczalnych, a z kolei dla ceramiki spinelowej obliczone krzywe przechodziły w pobliżu danych eksperymentalnych.

### **1. WSTĘP**

W Cz. 1 pracy [1] wyznaczono współczynniki dyfuzji jonów hafnu w stabilizowanej 3% mol  $Y_2O_3$  tetragonalnej ceramice cyrkonowej oraz tzw. efektywny współczynnik dyfuzji jonów magnezu w ceramice korundowej i spinelowej ( $MgAl_2O_4$ ). Ze względu na powinowactwo elektronowe chemiczne i zbliżony promień jonowy współczynniki dyfuzji hafnu i cyrkonu w ceramice cyrkonowej są takie same [2], a więc wyznaczone współczynniki mogą być użyte do wykreślenia krzywej teoretycz-

---

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

nej zależności szybkości odkształcania nadplastycznego od przyłożonego naprężenia i temperatury (wzór (1) z [1]). Ponieważ współczynniki dyfuzji tlenu są znacznie większe od współczynników dyfuzji cyrkonu (od  $10^2$  do  $10^5$  razy) [3], a równocześnie dyfuzja  $Zr^{4+}$  po powierzchniach ziaren jest  $\sim 10^4$  razy szybsza od dyfuzji w objętości (Rys. 4 i 6 z [1]) to wtedy na podstawie równania (3) z [1] szybkość odkształcania nadplastycznego  $d\varepsilon/dt$  dla  $ZrO_2$  może być opisana wzorem:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 33.4 \frac{\delta D_{Zr(gb)}}{akT} \left( \frac{b}{d} \right)^3 \sigma \quad (1)$$

gdzie:  $\delta$  oznacza grubość granicy ziarna,  $D_{Zr(gb)}$  - współczynnik dyfuzji jonów  $Zr^{4+}$  po granicach ziaren,  $a = 2$  (wartościowość tlenu),  $k$  - stałą Boltzmanna,  $T$  - temperaturę w K,  $b$  - wektor Burgersa,  $d$  - wielkość ziarna,  $\sigma$  - przyłożone naprężenie.

Zależność (1) jest równaniem Coble'a, które jest słuszne przy założeniu, że granice ziaren są doskonałym i ciągłym źródłem i upływem dla wakansów. W praktyce może wystąpić sytuacja, w której granice ziaren są tzw. dyskretnym (nieciągłym) źródłem i upływem dla wakansów i wówczas prawą stronę równania (1) trzeba pomnożyć przez czynnik  $\Phi$  [3]:

$$\Phi = N^2 / (N^2 + 0.5) \quad (2)$$

gdzie:  $N$  oznacza liczbę dyslokacji na granicy ziarna,

$$N = \frac{\sigma d}{Gb} \quad (3)$$

gdzie:  $G$  oznacza moduł ścinania, a reszta oznaczeń została zdefiniowana wcześniej.

Z kolei, jeśli struktura ziaren jest na tyle doskonała, że granice ziaren charakteryzują się małą gęstością dyslokacji, to wówczas szybkość emisji i absorpcji wakansów decyduje o szybkości odkształcania materiału. Dla tego przypadku wyrażenie na szybkość odkształcania nadplastycznego ma postać [4]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{A_0 D_{Zr(gb)} (b\sigma)^2}{kTGd} \quad (4)$$

gdzie:  $A_0$  jest bezwymiarową stałą zależną od gęstości progów dyslokacji.

Przytoczne powyżej wzory mają też zastosowanie dla przypadku ceramiki  $Al_2O_3$  i  $MgAl_2O_4$  po podstawieniu odpowiednich współczynników. Celem tej części pracy jest zastosowanie otrzymanych w [1] współczynników dyfuzji do interpretacji wyznaczonych eksperymentalnie przebiegów szybkości odkształcania nadplastycznego ww. ceramiek w funkcji przyłożonego naprężenia i temperatury.

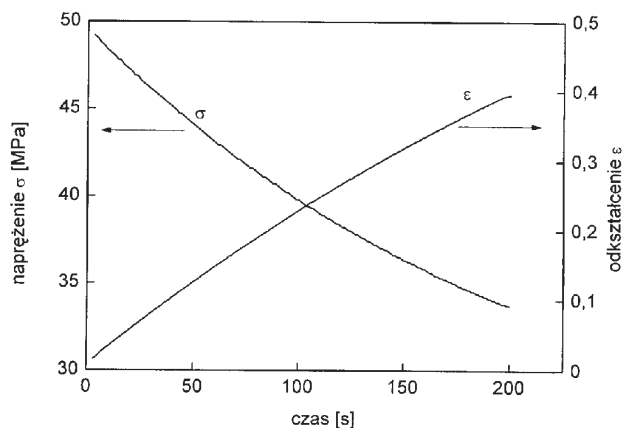
## 2. POMIARY SZYBKOŚCI ODKSZTAŁCANIA NADPLASTYCZNEGO

Pomiary szybkości odkształcania nadplastycznego prowadzono w układzie ściskania dla próbek z ceramiki cyrkonowej w zakresie temperatur od 1553 – 1773 K oraz zginania czteropunktowego dla próbek z ceramiki korundowej i spinelowej w zakresie temperatur 1606 – 1810 K. Testy wykonywano na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1446 z zamontowanym piecem pozwalającym na osiągnięcie temperatury 1873 K. Sposób wykonania oraz rodzaje otrzymanych próbek opisano w [1]. Pomiar realizowano przy stałym zadanym obciążeniu rejestrując zmianę odkształcenia w czasie. Szczegółowo metodykę prowadzenia pomiarów i obliczania szybkości odkształcania przedstawiono w pracy [5]. W przypadku ceramiki cyrkonowej dla każdej wybranej temperatury przeprowadzono test dla początkowych naprężeń 30 i 50 MPa, a dla ceramiki korundowej i spinelowej dla naprężenia 50 MPa.

## 3. WYNIKI POMIARÓW

Na Rys. 1 pokazane są przykładowe przebiegi odkształcenia i naprężenia w funkcji czasu dla próbki z  $ZrO_2$  ściskanej w temperaturze 1773 K. Na podstawie takich przebiegów obliczano następnie zależność  $d\epsilon/dt = f(\sigma)$ .

Na Rys. 2 przedstawiono wyniki pomiarów dla ceramiki cyrkonowej we współrzęd-



**Rys. 1.** Odkształcenie  $\epsilon$  oraz naprężenie  $\sigma$  w funkcji czasu dla próbki z ceramiki cyrkonowej w teście na ściskanie przeprowadzonym w temperaturze 1773 K. Naprężenie początkowe wynosiło 50 MPa.

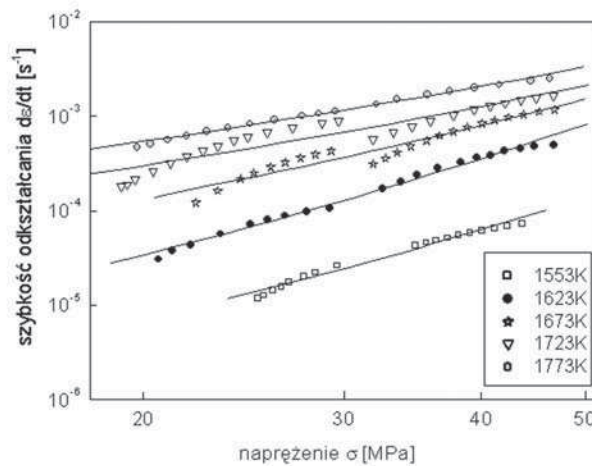
**Fig. 1.** Strain  $\epsilon$  and stress  $\sigma$  in function of time for zirconia samples in compression test made at 1773 K. Initial stress was 50 MPa.

nych  $\log(d\epsilon/dt)$  i  $\log(\sigma)$  dla pięciu różnych temperatur. W każdej temperaturze otrzymano dwie krzywe składające się z ciągu wartości szybkości odkształcania odpowiadających przyłożonym naprężeniom w zakresie od początkowego (30 lub 50 MPa) do pewnego końcowego wynikającego ze zwiększającego się w trakcie testu przekroju próbki. W Cz.1 stwierdzono, że wyniki te powinny spełniać zależność typu:

$$d\epsilon/dt = B\sigma^n \quad (5)$$

gdzie:  $B$  i  $n$  – parametry płynięcia nadplastycznego (wzór w pracy [1]).

Przez punkty doświadczalne na Rys. 2 poprowadzono proste metodą najmniejszych kwadratów. Parametry tych prostych zebrano w Tab.1.



**Rys. 2.** Szybkość odkształcania nadplastycznego  $d\epsilon/dt$  ceramiki cyrkonowej w funkcji przyłożonego naprężenia  $\sigma$  dla różnych temperatur. Test wykonano w układzie ściskania.

**Fig. 2.** Strain rate  $d\epsilon/dt$  in function of stress  $\sigma$  for zirconia (compression test was made at various temperatures).

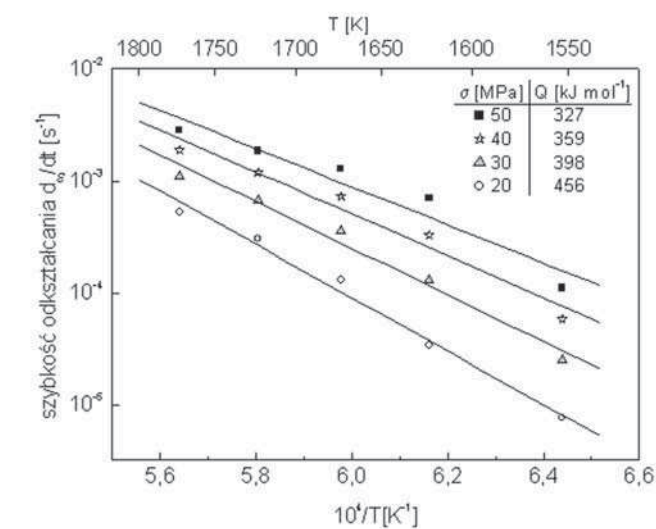
**Tabela 1.** Parametry płynięcia nadplastycznego  $n$  oraz  $B$  w funkcji temperatury dla ceramiki cyrkonowej.

**Table 1.** Parameters of superplastic flow  $n$  and  $B$  in function of temperature for zirconia.

$T$ (K)	$n$	$B$ [1/s(MPa) <sup>n</sup> ]
1553	2.9	$1.2 \times 10^{-9}$
1623	3.3	$1.8 \times 10^{-9}$
1673	2.5	$7.5 \times 10^{-8}$
1723	2.0	$8.6 \times 10^{-7}$
1773	1.8	$2.2 \times 10^{-6}$

M. Boniecki

Na Rys. 3. przedstawiono wykresy szybkości odkształcania nadplastycznego w funkcji odwrotności temperatury dla kilku wartości naprężenia. Szybkości odkształcania odpowiadające wybranym naprężeniom i temperaturom obliczano z (5) wstawiając dane z Tab. 1. Szybkość odkształcania nadplastycznego jest proporcjonalna do współczynnika dyfuzji (wzór (1) z Cz. 1]), a ten przedstawia się w postaci równania Arrheniusa ((6) z [1]). Na Rys. 3 umieszczono obliczone dla kilku wybranych naprężeń energie aktywacji  $Q$ .

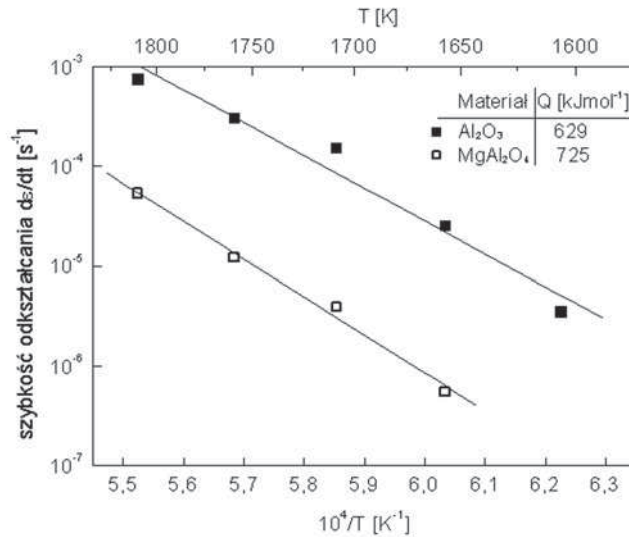


**Rys. 3.** Szybkość odkształcania nadplastycznego  $d\varepsilon/dt$  dla ceramiki cyrkonowej w funkcji odwrotności temperatury dla różnych naprężeń  $\sigma$  i wyznaczone stąd energie aktywacji  $Q$ .

**Fig. 3.** Strain rate  $d\varepsilon/dt$  in function of inverse temperature at various stresses  $\sigma$  and calculated hence values of activation energy  $Q$  for zirconia.

Zmniejszanie się wartości  $Q$  w funkcji naprężenia dla którego jest obliczana na Rys.3 jest konsekwencją zmniejszania się wartości wykładnika naprężeniowego  $n$  w funkcji temperatury (Rys. 2 i Tab. 1).

Na Rys. 4. przedstawiono wyniki pomiarów odkształcania nadplastycznego dla ceramik  $Al_2O_3$  i  $MgAl_2O_4$ .



**Rys. 4.** Szybkość odkształcania nadplastycznego  $d\varepsilon/dt$  dla ceramiki korundowej i spinelowej w funkcji odwrotności temperatury dla naprężenia  $\sigma = 50$  MPa i wyznaczone stąd energie aktywacji  $Q$ . Test wykonano w układzie zginania czteropunktowego.

**Fig. 4.** Strain rate  $d\varepsilon/dt$  in function of inverse temperature for alumina and spinel at  $\sigma = 50$  MPa and calculated hence values of activation energy  $Q$ . Test was made in four-point bending system.

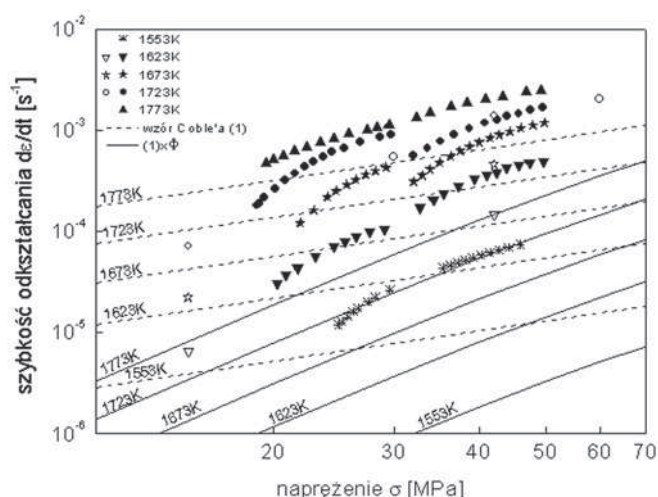
#### 4. Dyskusja wyników

Jak zaznaczono we Wstępie celem tej części pracy jest zastosowanie otrzymanych w [1] współczynników dyfuzji do interpretacji wyznaczonych eksperymentalnie przebiegów szybkości odkształcania nadplastycznego badanych ceramiek w funkcji przyłożonego naprężenia i temperatury. Tam gdzie brakuje odpowiednich wartości własnych jak w przypadku ceramiki korundowej i spinelowej autor posłużył się danymi zaczerpniętymi z literatury.

Na Rys. 5 przedstawiono dane z Rys. 2 dla ceramiki cyrkonowej z naniesionymi krzywymi teoretycznymi obliczonymi ze wzoru (1) i ww. wzoru zmodyfikowanego o czynnik  $\Phi$  (2). Do obliczeń użyto następujących danych:

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

SIMS [1],  $\delta = 1 \times 10^{-9}$  m,  $d = 2.9 \times 10^{-7}$  m,  $b = 3.6 \times 10^{-10}$  m [3],  $G = 1.54 \times 10^5 - 35.2 \times T$  (MPa) [6].



**Rys. 5.** Dane eksperymentalne z Rys. 2 (zaczernione symbole) z naniesionymi krzywymi teoretycznymi obliczonymi z równania Coble'a (1) (linie przerywane) i dla  $(1) \times \Phi$  (linie ciągłe) dla ceramiki cyrkonowej. Dla porównania naniesiono również znormalizowane do wielkości ziarna  $d = 0.29 \mu\text{m}$  (przyjmując  $p = 1.6$  [7] gdzie  $p$  jest wykładnikiem potęgowym przy wielkości ziarna ((1) z Cz.1)) dane z pracy Owena i Chokshi [8] (puste symbole) dla  $T = 1623, 1673$  i  $1723$  K dla  $d = 0.41 \mu\text{m}$  (normalizacja polegała na pomnożeniu szybkości odkształcania dla  $d = 0.41 \mu\text{m}$  przez czynnik  $(0.41/0.29)^{1.6} = 1.74$ ).

**Fig. 5.** Experimental data from Fig. 2 (full symbols) with theoretical curves calculated from Coble equation (1) (dashed lines) and for  $(1) \times \Phi$  (solid lines) for zirconia. For comparison normalized Owen and Chokshi [8] data (for  $p = 1.6$  [7] where  $p$  is the grain size exponent ((1) from Part 1)) are placed (empty symbols) for  $T = 1623, 1673$  and  $1723$  K for  $d = 0.41 \mu\text{m}$  (the normalization was made by multiplication of strain rate for  $d = 0.41 \mu\text{m}$  by factor  $(0.41/0.29)^{1.6} = 1.74$ ).

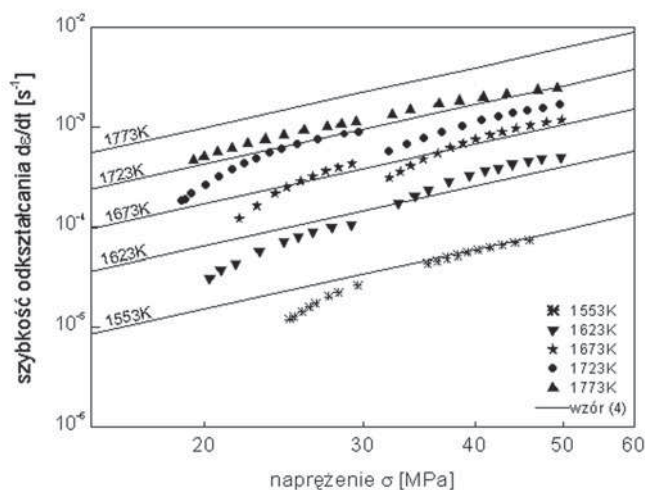
Z obserwacji przebiegów krzywych teoretycznych w stosunku do punktów doświadczalnych wynikają następujące wnioski:

1. Zależność Coble'a (1) nie opisuje doświadczenia gdyż wyznaczony z eksperymentu parametr  $n > 1$  (Tab. 1) oraz większość punktów doświadczalnych leży powyżej krzywej teoretycznej.
2. Wyznaczone ze zmodyfikowanej o czynnik  $\Phi$  zależności Coble'a krzywe leżą o ponad rząd wielkości poniżej punktów pomiarowych.

Porównanie rezultatów własnych z danymi z literatury przeprowadzone na Rys. 5 wskazuje na to, że otrzymano podobne wyniki. Z kolei wartości współczynnika dyfuzji dla  $\text{Zr}^{4+}$  otrzymane w pracy [1] i użyte tutaj do obliczeń przebiegów krzywych teoretycznych są również zbliżone do tego co otrzymano w literaturze oraz dodatkowo zostały one zweryfikowane drugą metodą pomiarową (za pomocą mikrosondy).

A więc przyczyna pokazanych na Rys. 5 rozbieżności nie leży w błędach pomiaru wartości szybkości odkształcania nadplastycznego lub współczynnika dyfuzji jonów Zr. Wzór (1) zawiera wektor Burgersa  $b$ , którego wartość dla tetragonalnego  $ZrO_2$  nie została dokładnie ustalona. Praca [6] podaje  $b = 2.57 \times 10^{-10} m$ , a [3]  $b = 3.6 \times 10^{-10} m$  (użyte do obliczeń). Ponieważ  $b$  występuje w równaniu (1) w trzeciej potęgce, więc niewielkie nawet różnice jego wartości powodują istotne różnice w obliczanej wartości  $de/dt$ .

Z kolei na Rys. 6 do wykreślenia krzywych teoretycznych skorzystano z zależności (4) w której naprężenie  $\sigma$  występuje w drugiej potęgce. Podstawiając do (4) wartości  $D_{Zr^{(gb)}}$ ,  $b$  i  $G$  jak wyżej oraz przyjmując  $A_0 = 1$  otrzymano krzywe przebiegające w pobliżu punktów doświadczalnych.



**Rys. 6.** Dane eksperymentalne z Rys. 2 z naniesionymi krzywymi teoretycznymi obliczonymi z równania (4) (linie ciągłe) dla ceramiki cyrkonowej.

**Fig. 6.** Experimental data from Fig.2 with theoretical curves calculated from equation (4) (solid lines) for zirconia.

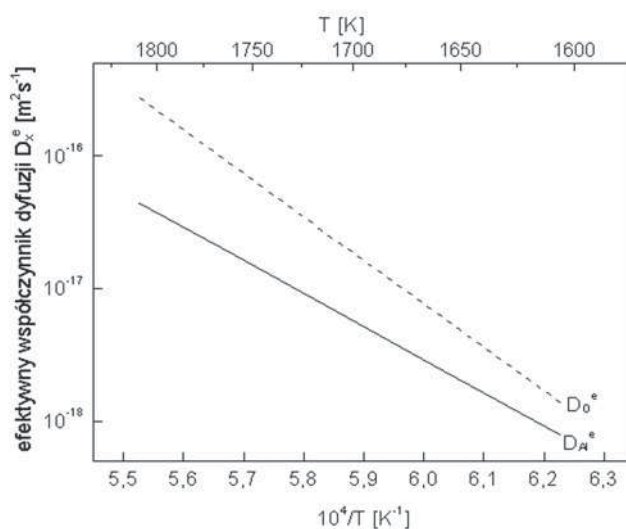
Przeprowadzone analizy (Rys.5 - 6) oraz fakt, że wartości energii aktywacji  $Q$  płynięcia nadplastycznego (Rys. 3) są zbliżone do wartości energii aktywacji dla dyfuzji jonów Zr po granicach ziaren (442 kJ/mol – własne i 370 kJ/mol z [9]) potwierdzają słuszność przyjętego we Wstępie założenia, że ww. typ dyfuzji odgrywa zasadniczą rolę w procesie odkształcania nadplastycznego ceramiki cyrkonowej. Ponieważ wartości tzw. wykładnika naprężeniowego  $n > 1$  to wyniki doświadczalne przedstawione w postaci zależności  $de/dt = f(\sigma, T)$  mogą być (z dużym przybliżeniem) opisywane przez zmodyfikowane o czynnik  $\Phi$  (2) równanie Coble'a (1) lub równanie



M. Boniecki

(4) wyprowadzone przy założeniu, że o szybkości odkształcenia nadplastycznego decyduje szybkość emisji i absorpcji wakansów w źródłach i upływach, którymi są dyslokacje granic ziarnowych.

W przypadku ceramiki korundowej i spinelowej (Rys. 4) nie były przeprowadzone badania szybkości odkształcania w funkcji naprężenia i w związku z tym nie wyznaczono parametru  $n$ . Dane literaturowe [7, 10] wskazują na to, że do opisu zależności  $d\varepsilon/dt = f(\sigma, T)$  w ceramice korundowej można stosować równanie Coble'a (dla  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w [10]  $n \approx 1$  a  $p \approx 3$ ). Problemem jest tu wybór odpowiedniego współczynnika dyfuzji. Paladino i Kingery [11] przeprowadzili pomiary współczynników dyfuzji  $\text{Al}^{3+}$  w ceramice korundowej o średniej wielkości ziarna  $130 \mu\text{m}$ . Wyznaczona przez nich zależność (wykreślona na Rys. 7) uwzględnia zarówno dyfuzję objętościową jak i po granicach ziaren; czyli można przyjąć, że jest to tzw. efektywny współczynnik dyfuzji  $D_{Al}^e$ . W przypadku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  należy również wziąć pod uwagę wkład dyfuzji jonów tlenu w odkształcanie nadplastyczne gdyż, jak się okazuje, wartości współczynników dyfuzji dla jonów  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{O}^{2-}$  są do siebie zbliżone.



**Rys. 7.** Temperaturowe zależności efektywnych współczynników dyfuzji jonów  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{O}^{2-}$  w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na podstawie odpowiednio [11-12] ( $X = \text{Al}$  lub  $\text{O}$ ).

**Fig. 7.** Effective diffusion coefficient for  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  accordingly to [11,12] ( $X = \text{Al}$  or  $\text{O}$ ).

Na Rys. 7 wykreślono na podstawie [12] efektywny współczynnik dyfuzji jonów tlenu w  $D_O^e$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  zdefiniowany na podstawie wzoru (3) z Cz.1 jako:

Rola dyfuzji kationów w odkształcaniu nadplastycznym ceramik tlenkowych...

$$D_O^e = D_{O(l)} + 3.6D_{O(gb)}\delta / d \quad (6)$$

gdzie:  $D_{O(l)}$  oznacza współczynnik dyfuzji  $O^{2-}$  w objętości ziaren,  $D_{O(gb)}$  - współczynnik dyfuzji  $O^{2-}$  po granicach ziaren,  $\delta$  - grubość granicy ziarna równa  $1 \times 10^{-9}$  m,  $d$  - wielkość ziarna.

Pierwszy człon wyrażenia (6) jest znacznie mniejszy od drugiego, a więc istotna jest tylko dyfuzja jonów tlenu po granicach ziaren.

Efektywny sumaryczny współczynnik dyfuzji dla  $Al_2O_3$   $D_{eff}$  wynosi na podstawie (3) z [1]:

$$D_{eff} = \frac{D_O^e D_{Al}^e}{2D_O^e + 3D_{Al}^e} \quad (7)$$

a szybkość odkształcania nadplastycznego  $d\varepsilon/dt$  ma postać:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{9.3b^3\sigma D_{eff}}{kTd^2} \quad (8)$$

Wyznaczone za pomocą wzorów (8) i (4) (w (4)  $D_{Zr(gb)}$  zastąpione zostało  $D_{eff}$  z (7)), krzywe wraz z wynikami doświadczalnymi z Rys. 4 dla  $Al_2O_3$  przedstawiono na Rys. 8. Do obliczeń użyto następujących danych:

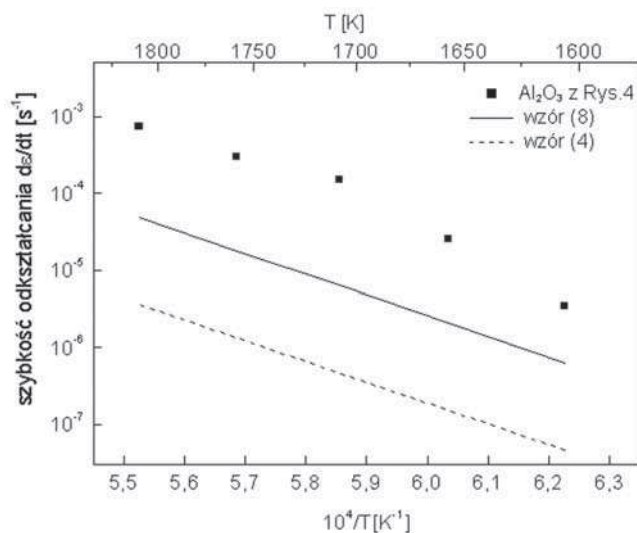
$b = 0.475$  nm [6],  $\sigma = 50$  MPa,  $d = 0.87$   $\mu$ m,

$$D_{Al}^e = 2.8 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-478 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad [11],$$

$$D_O^e = 3.5 \times 10^2 \exp\left(\frac{-627 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad \text{obliczone z (6) na podstawie [12],}$$

$$G = 1.71 \times 10^5 - 23.4 \times T \quad (\text{MPa}) \quad [6].$$

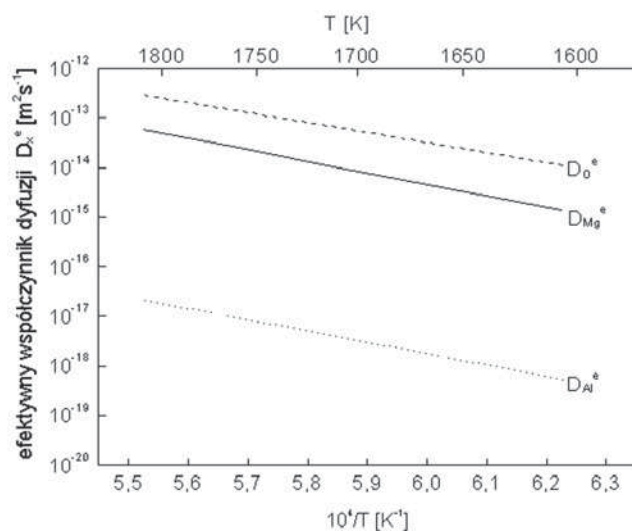
Zwraca uwagę fakt zgodności wartości energii aktywacji  $Q$  dla odkształcania nadplastycznego i dyfuzji jonów tlenu po granicach ziaren (odpowiednio 629 i 627 kJ/mol). Również wartość  $Q$  obliczona z testu nadplastycznego rozciągania próbek z  $Al_2O_3$  w [10] wynosiła  $\sim 630$  kJ/mol. Krzywe teoretyczne wyznaczone z (8) leżą  $\sim 1$  rząd wielkości niżej od punktów doświadczalnych a z (4) dla  $A_0 = 1$  o  $\sim 2$  rzędy wielkości co świadczy o tym, że wartości współczynników dyfuzji użytych do obliczeń są prawdopodobnie zaniżone.



Rys.8. Dane eksperymentalne z Rys.4 dla ceramiki korundowej z naniesionymi krzywymi teoretycznymi obliczonymi z równań (8) i (4).

Fig.8. Experimental data from Fig.4 for alumina with theoretical curves calculated from equations (8) and (4).

W przypadku ceramiki spinelowej  $MgAl_2O_4$  należy brać pod uwagę dyfuzję trzech jonów. Na Rys. 9 porównano efektywne współczynniki dyfuzji jonów w spinelu:  $D_{Mg}^e$  dla  $Mg^{2+}$  wyznaczone w Cz.1 pracy, a pozostałe wzięto z literatury.



**Rys. 9.** Temperaturowe zależności efektywnych współczynników dyfuzji jonów  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  i  $O^{2-}$  w spinelu na podstawie odpowiednio [1, 13-14] ( $X = Mg, Al$  lub  $O$ ).

**Fig. 9.** Temperature dependences of effective diffusion coefficients for  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  and  $O^{2-}$  in spinel accordingly to [1, 13-14] ( $X = Mg, Al$  or  $O$ ).

Analiza danych na Rys.9 wskazuje na to, że o szybkości odkształcania nadplastycznego decyduje dyfuzja  $Al^{3+}$ . Efektywny sumaryczny współczynnik dyfuzji dla  $MgAl_2O_4$   $D_{eff}$  wynosi na podstawie [15]:

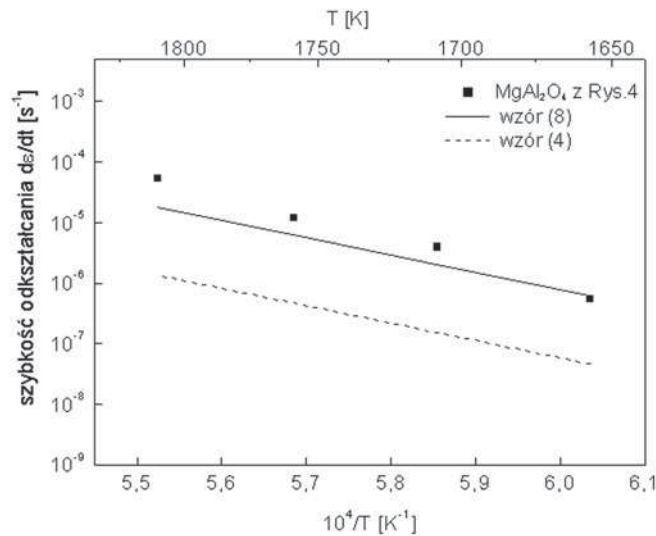
$$D_{eff} = \frac{l}{\frac{l}{D_{Mg}^e} + \frac{2}{D_{Al}^e} + \frac{4}{D_O^e}} \quad (9)$$

Ponieważ  $D_{Al}^e \ll D_{Mg}^e$  i  $D_O^e$  to:

$$D_{eff} = \frac{D_{Al}^e}{2} \quad (10)$$

Wyznaczone za pomocą wzorów (8) i (4) (w (4)  $D_{Zr(gb)}$  zastąpione zostało  $D_{eff}$  z (10)) krzywe wraz z wynikami doświadczalnymi z Rys. 4 dla  $MgAl_2O_4$  przedstawiono na Rys. 10. Do obliczeń użyto następujących danych:

$b = 0.57$  nm [16],  $\sigma = 50$  MPa,  $d = 1.91$   $\mu$ m,  $D_{Al}^e = 8.9 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-437 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$  ( $m^2/s$ ) [13],  $G$  na podstawie [17].



**Rys. 10.** Dane eksperymentalne z Rys. 4 dla ceramiki spinelowej z naniesionymi krzywymi teoretycznymi obliczonymi z równania (8) i (4).

**Fig. 10.** Experimental data from Fig. 4 for spinel with theoretical curves calculated from equation (8) and (4).

Na Rys. 10 krzywe teoretyczne leżą w pobliżu punktów doświadczalnych co potwierdza słuszność przyjętego założenia, że dyfuzja jonów  $Al^{3+}$  (w objętości ziaren)

M. Boniecki

decyduje o szybkości odkształcania nadplastycznego ceramiki spinelowej. Autor nie miał dostępu do pracy [13] z której wzięto współczynnik dyfuzji  $\text{Al}^{3+}$ . Yu [18], który cytuje pracę [13] podaje informację, że pomiary dyfuzji przeprowadzono na próbkach monokryształów  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W Cz.2 pracy przedstawiono wyniki pomiarów szybkości odkształcania nadplastycznego dla stabilizowanej 3% mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tetragonalnej ceramiki cyrkonowej  $\text{ZrO}_2$ , ceramiki korundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz spinelowej  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  w funkcji przyłożonego naprężenia i temperatury. Następnie podjęto próbę interpretacji tych wyników w oparciu o uzyskane w Cz.1 wyniki pomiarów współczynników dyfuzji kationów własnych. Tam gdzie ich brakowało posłużono się danymi literaturowymi w tym również uwzględniono współczynniki dyfuzji jonów tlenu. Analiza wyników prowadzi do następujących wniosków:

1. Dyfuzja kationów odgrywa istotną rolę w procesie odkształcania nadplastycznego badanych ceramik. Dla  $\text{ZrO}_2$  jest to dyfuzja jonów  $\text{Zr}^{4+}$ , dla  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dyfuzja jonów  $\text{Al}^{3+}$  (w powyższych przypadkach jest to dyfuzja po granicach ziaren), a dla  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dyfuzja objętościowa  $\text{Al}^{3+}$ . Spełniona jest więc zasada opisana w Cz.1, że szybkość pełzania dyfuzyjnego kontrolowana jest przez jon o najniższym w danym zakresie temperatur współczynniku dyfuzji, dyfundujący po najszybszej drodze dyfuzji.
2. W przypadku ceramiki cyrkonowej klasyczne równanie Coble'a nie opisuje zależności szybkości odkształcania nadplastycznego od naprężenia, gdyż wyznaczona eksperymentalnie nie jest funkcją liniową naprężenia  $\sigma$ . Wykładnik potęgowy przy  $\sigma^n$  dla ceramiki cyrkonowej przybiera wartości od 1.8 do 3.3. W bardzo przybliżony sposób opisuje tę relację równanie Coble'a zmodyfikowane o czynnik  $\Phi$  wyprowadzony przy założeniu, że granice ziaren są dyskretnym źródłem i wpływem wakansów. Lepiej tę zależność charakteryzuje równanie wyznaczone przy założeniu, że granice ziaren charakteryzują się małą gęstością dyslokacji i wówczas szybkość emisji i absorpcji wakansów decyduje o szybkości odkształcania materiału. W tym równaniu wykładnik  $n = 2$ . Przyjmując wartość bezwymiarowej stałej  $A_0 = 1$  otrzymuje się krzywe przebiegające w pobliżu punktów doświadczalnych.
3. W przypadku ceramiki korundowej interpretację wyników odkształcania nadplastycznego utrudnia brak wiarygodnych wartości współczynników dyfuzji po granicach ziaren i to zarówno dla  $\text{Al}^{3+}$  jak i  $\text{O}^{2-}$ . Dostępne w literaturze dane pozwalają na obliczenie przebiegu krzywych leżących poniżej punktów doświadczalnych (o 1 do 2 rzędów wielkości).

4. W przypadku ceramiki spinelowej można mówić o pełzaniu Nabarro-Herringa (dyfuzja  $Al^{3+}$  w objętości ziaren) gdyż teoretyczna krzywa leży w pobliżu punktów wyznaczonych w doświadczeniu. Również wzór oparty na założeniu, że to szybkość emisji i absorpcji wakansów decyduje o szybkości odkształcania materiału daje wykres nie odbiegający znacznie od danych eksperymentalnych.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Boniecki M.: Rola dyfuzji kationów w odkształcaniu nadplastycznym ceramiek tlenkowych, Cz.1. Pomiary współczynników dyfuzji. *Materiały Elektroniczne*, 1, (2008), 1, 5-26
- [2] Oishi Y., Sakka Y., Ando K.: Cation interdiffusion in polycrystalline fluorite-cubic solid solution. *J.Nucl.Mater.*, 96, (1981), 23-28
- [3] 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
- [4] Pampuch R.: Materiały ceramiczne, Zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych. Warszawa, PWN, 1988, (434) str.
- [5] Boniecki M., Librant Z., Tomaszewski H., Wesołowski W.: Własności nadplastyczne kompozytów korundowo-cyrkonowych. *Materiały Elektroniczne*, 30 1/2, (2002), 29-50
- [6] Cannon R., Langdon T.G.: Review: Creep of ceramics, Part 2 An examination of flow mechanisms. *J.Mater.Sci.*, 23, (1988), 1-20
- [7] Boniecki M.: Zjawisko nadplastyczności w wybranych ceramikach tlenkowych. *Prace ITME*, 58, (2007), 112 str.
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Kottada R.S., Chokshi A.H.: The high temperature tensile and compressive deformation characteristics of magnesia doped alumina. *Acta Mater.*, 48, (2000), 3905-3915
- [11] Paladino A.E., Kingery W.D.: Aluminum ion diffusion in aluminum oxide. *J.Chem. Phys.*, 37,5, (1962), 957-962
- [12] Nagawa T., Sakaguchi I., Shibata N., Matsunaga K., Mizoguchi T., Yamamoto T., Haneda H., Ikuhara Y.: Yttrium doping effect on oxygen grain boundary diffusion in  $\alpha-Al_2O_3$ . *Acta Mater.*, 55, (2007), 6627-6633
- [13] Stubican V.S., Greskovich C., and Whitney W.P.: Interdiffusion studies in some oxide systems. *Materials Science Research*, 6, (1972), 55-63
- [14] Oishi Y., Ando K.: Self-diffusion of oxygen in polycrystalline  $MgAl_2O_4$ . *J.Chem.Phys.*, 63, 1, (1975), 376-378

M. Boniecki

- [15] Shiono T., Ishitomi H., Okamoto Y., Nishida T.: Deformation mechanism of fine-grained magnesium aluminate spinel prepared using and alkoxide precursor. *J.Am.Ceram.Soc.* 83, 3, (2000), 645-647
- [16] Morita K., Hiraga K., Kim B-N., Suzuki T.S, Sakka Y.: Strain softening and hardening during superplastic-like flow in a fine grained  $MgAl_2O_4$  spinel polycrystal. *J.Am.Ceram.Soc.* 87, 6, (2004), 1102-1109
- [17] Baudin C., Martinez R., Pena P.: High-temperature behavior of stoichiometric magnesium spinel. *J.Am.Ceram.Soc.*, 78 ,7, (1995), 1857-1862
- [18] 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.

### **Podziękowania**

*Składam serdeczne podziękowania mgr. Władysławowi Wesółowskiemu za pomoc w wykonaniu pomiarów nadplastyczności próbek ceramicznych i opracowywaniu wyników.*

*Praca powstała w wyniku wykonywania projektu badawczego własnego Nr 3 T08D 013 29 MNiI (17.10.2005 do 16.07.2008 r.) oraz prac statutowych ITME nr 04-1-1016-7 w 2007 r. i 04-1-1016-8 w 2008 r.*

### **SUMMARY**

#### **THE ROLE OF CATION DIFFUSION IN SUPERPLASTIC DEFORMATION OF OXIDE CERAMICS. PART 2. STRAIN RATE MEASUREMENTS.**

The strain rate measurements for tetragonal zirconia polycrystal (3 mol%  $Y_2O_3$  stabilized ), alumina and spinel samples were made in the temperature range 1553 – 1773 K and 1606 – 1810 K accordingly. In order to interpret the obtained results the cation and anion diffusion coefficients taken from [1] and literature were used, namely grain boundary coefficients for  $Zr^{4+}$  ions in  $ZrO_2$ ,  $Al^{3+}$  and  $O^{2-}$  in  $Al_2O_3$  and a lattice coefficient for  $Al^{3+}$  in  $MgAl_2O_4$ . The considerations showed that theoretical curves calculated under the assumptions that superplastic strain rate for zirconia depends on vacancy emission and absorption in sources and sinks, i.e. grain boundary dislocations, described well the experimental relationship between strain rate and stress or temperature. In the case of alumina theoretical values are one to three orders below the experimental data, whereas for spinel calculated values are close to the experimental points.