

# OTTIMIZZAZIONE DELLA TENACITA' DI MATERIALI CERAMICI A BASE ZIRCONIA (TZP) CON L'AUSILIO DELLA SPETTROSCOPIA RAMAN

Giuseppe Magnani, Sergio Sangiorgi<sup>o</sup>, Alessandro Stewart<sup>o</sup>, Aldo Brillante\*, Luca Farina\*

*ENEA - Centro Ricerche Bologna - Via Don Fiammelli 2 - 40136 Bologna*

*<sup>o</sup>ENEA - Centro Ricerche Faenza - Via Ravegnana 186 - 48018 Faenza (RA)*

*\*Dipartimento di Chimica Fisica e Inorganica-Università di Bologna-V.le Risorgimento 4-40100Bologna*

## ABSTRACT

Evaluation of toughening behaviour of the tetragonal phase of zirconia can be made with Raman spectroscopy, which is a useful method to define a correlation model between toughness and transformability. Raman analysis is based on the quantitative mapping of zirconia phases (tetragonal, monoclinic) around Vickers indentations and along cracks which yield indications about transformability of the tetragonal phase. On the basis of these considerations, zirconia-alumina composite were characterised following this procedure: first of all, indentation data were analysed with the aim of defining crack type (median crack or Palmqvist) in order to choose the right equation to calculate  $K_{Ic}$ . After this, Raman analysis were performed around Vickers indentation to determine the Transformation Zone Size (TZS) and volumetric fraction of monoclinic phase ( $V_f$ ). These parameters were correlated to toughness and the results were compared to data reported in literature.

## SOMMARIO

Per valutare l'effetto della tenacizzazione e quindi definire eventualmente dei modelli che permettono di correlare la  $K_{Ic}$  con la trasformabilità della fase tetragonale, la metodologia analitica più efficace è quella che si basa sulla spettroscopia Raman. Questa tecnica permette di effettuare delle mappature quantitative della fase tetragonale e monoclinica intorno all'indentazione Vickers e lungo la cricca tramite le quali si riescono ad avere delle informazioni utili per ottimizzare la trasformabilità della fase tetragonale. Sulla base di queste considerazioni è stato caratterizzato un materiale composto da zirconia (TZP)-allumina con due obiettivi: innanzitutto dall'analisi dei dati di tenacità ottenuti per indentazione si è voluto definire la tipologia di cricca (median crack o Palmqvist) in modo da utilizzare l'equazione che meglio si addice a questo materiale tra quelle disponibili in letteratura per il calcolo della  $K_{Ic}$ . Successivamente tramite l'ausilio della spettroscopia Raman si sono analizzate le indentazioni Vickers effettuando delle mappature che hanno permesso di determinare la dimensione della zona interessata alla trasformazione di fase (TZS) e la quantità di fase monoclinica ( $V_f$ ), parametri che sono stati correlati alla tenacità e confrontati con quelli riportati in letteratura.

## 1. INTRODUZIONE

La zirconia tetragonale TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals) è tra i materiali ceramici più studiati per la sua prerogativa di autotenacizzazione dovuta alla trasformazione di fase tetragonale-monoclina in seguito all'applicazione di un carico. La condizione necessaria affinché questo avvenga è la stabilizzazione della fase tetragonale a temperatura ambiente, altrimenti stabile ad alta temperatura, attraverso l'utilizzo di ossidi stabilizzanti quali ittria, calcia, ceria, magnesia. Inoltre dalla letteratura è noto che esiste una dimensione critica del grano cristallino al di sopra della quale la fase tetragonale si trasforma spontaneamente in monoclina pregiudicando le proprietà meccaniche (tenacità, MOR) del materiale<sup>1-3</sup>. Da tutto ciò si evince che per ottenere materiali a base TZP con buone proprietà meccaniche occorre definire dei parametri di processo che permettono di stabilizzare la fase tetragonale a temperatura ambiente, controllarne la dimensione del grano e renderla facilmente trasformabile. Per valutare da un punto di vista quantitativo la trasformabilità della TZP è possibile utilizzare sia l'analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)<sup>4,5</sup> sia la spettroscopia Raman<sup>6,7</sup>. Quest'ultima ha il vantaggio di permettere di effettuare una mappatura quantitativa della zona interessata dalla trasformazione di fase ottenendo delle informazioni maggiormente dettagliate. Diversi autori hanno già studiato la trasformabilità di TZP correlandola con la tenacità utilizzando entrambe le tecniche analitiche sopra citate e ottenendo risultati diversi tra loro<sup>4-7</sup>. Allo stesso modo abbiamo analizzato la trasformabilità della TZP in un materiale composito zirconia-allumina con la tecnica Raman con lo scopo di ottimizzarne le proprietà meccaniche (tenacità).

## 2. PROCEDURA SPERIMENTALE

Polveri di zirconia stabilizzata con ittria (3YB, Tosoh), zirconia monoclina (TZ0, Tosoh), allumina (SM8, Baikowski Chemie) e cromia (Carlo Erba) sono state miscelate ad umido in un mulino (Turbula) utilizzando corpi macinanti in zirconia.

Dopo essiccazione, le polveri sono state pressate uniassialmente in uno stampo di acciaio inox a 60 MPa e poi isostaticamente (CIP) a 100 MPa. I campioni verdi sono poi stati sinterizzati in aria a 1410°C-1500°C per 1h (Tabella 1).

I campioni sinterizzati sono stati caratterizzati dal punto di vista della densità secondo il principio di Archimede, mentre l'analisi microstrutturale è stata effettuata con l'ausilio del microscopio elettronico a scansione (Leo 438VP-Leo).

La tenacità dei campioni è stata determinata con il metodo dell'indentazione Vickers con un carico compreso nell'intervallo 98-197 N.

L'analisi Raman è stata effettuata con uno spettrometro Renishaw System 1000 con singolo monocromatore, filtro notch e rivelazione del segnale tramite camera CCD. Lo scattering Raman è stato ottenuto eccitando i campioni con un laser ad argon alla lunghezza d'onda di 514.5 nm. La potenza iniziale di 25 mw è stata attenuata dal 50 al 90% per evitare danneggiamento termico del campione. La mappatura spaziale dello scattering proveniente dal campione è stata effettuata con una piattaforma motorizzata XY, focalizzando l'eccitazione del laser con passi di 20 micron lungo la direzione dell'apice della indentazione Vickers. La risoluzione spaziale ottenuta con un obiettivo 50x è risultata di 1.2 micron.

Campione	ZrO <sub>2</sub> (3YB) % wt	ZrO <sub>2</sub> (TZ0) % wt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % wt	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % wt	Sinterizzazione
1	33.6	16.4	49.5	0.5	1500°Cx1h 1450°Cx2h (HIP)
2	33.6	16.4	49.5	0.5	1410°Cx1h 1450°Cx2h (HIP)
4	33.6	16.4	49.5	0.5	1450°Cx1h 1450°Cx2h (HIP)
8	33.6	16.4	49.5	0.5	1475°Cx1h 1450°Cx2h (HIP)
16	33.6	16.4	50		1500°Cx1h 1450°Cx2h (HIP)
17	50		50		1500°Cx1h 1450°Cx2h (HIP)
25	33.6	16.4	49.5	0.5	1450°Cx1h
38	33.6	16.4	50		1450°Cx1h

*Tabella 1: Caratteristiche dei campioni analizzati*

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

I campioni sinterizzati hanno una densità molto prossima alla teorica indipendentemente dal ciclo di sinterizzazione (Tabella 2). In alcuni casi è stato eseguito un ciclo di pressatura isostatica a caldo (HIP) con lo scopo di minimizzare le dimensioni ed il numero dei difetti e quindi migliorare le proprietà meccaniche. La microstruttura dei campioni è costituita da grani molto fini con dimensione media, determinata con il metodo dell'intercetta lineare, di 0.47µm per la zirconia e 0.76µm per l'allumina (Figura 1).

Campione	Densità (%D.T.)
1	99.3
2	99.8
4	99.9
8	99.9
16	99.9
17	99.6
25	99.4
38	99.2

*Tabella 2: Densità dei campioni sinterizzati*

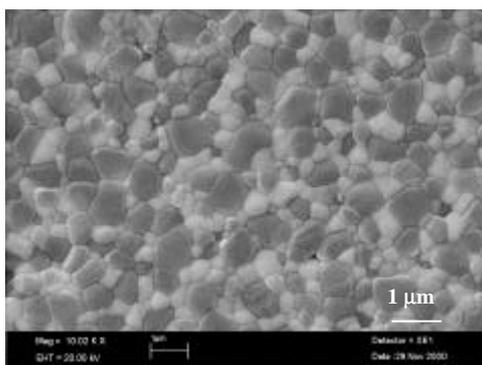


Figura 1: Microstruttura tipo dei campioni sinterizzati (fase bianca=zirconia, fase nera=allumina)

### 3.1 Tenacità

In letteratura sono disponibili diverse formule per il calcolo della tenacità,  $K_{Ic}$ , a seconda che la tipologia della cricca sia di tipo median-crack o Palmqvist<sup>8,9</sup>. L'equazioni più utilizzate sono normalmente quelle proposte da Niihara et al.<sup>10</sup> per il tipo median crack e da Niihara<sup>11</sup> per il tipo Palmqvist con le quali sono stati determinati i valori di tenacità riportati in Tabella 3.

La differenza tra questi due tipi di cricca è visibile in Figura 2 e da un punto di vista teorico è ormai assodato che il tipo Palmqvist è una situazione intermedia della cricca che a carichi elevati evolve verso una tipologia median-crack<sup>11</sup>.

Campione	$K_{Ic}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	
	Palmqvist	Median
1	7.3±0.3	9.3±1.0
2	6.6±0.2	7.9±0.4
4	6.7±0.2	7.8±0.4
8	7.9±0.3	10.5±0.8
16	7.4±0.6	9.6±1.6
17	5.7±0.5	6.2±1.4
25	9.1±0.8	12.4±1.4
38	8.1±0.1	10.5±0.1

Tabella 3: Valori di tenacità per le due tipologie di cricche.

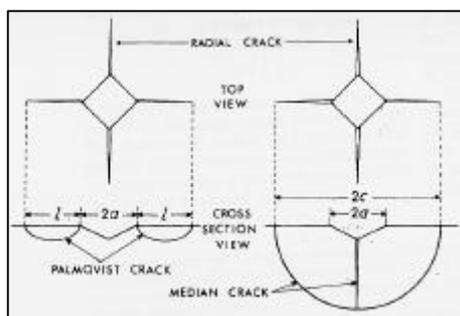


Figura 2: Confronto delle due tipologie di cricche, Palmqvist e median-crack (da Niihara K.<sup>11</sup>).

Per stimare di che tipo è la cricca propagata dall'impronta Vickers sono disponibili sostanzialmente due metodologie. La prima si basa sulla valutazione del rapporto  $c/a$  (o  $l/a$ ) in base al quale con valori compresi tra 0.5-2.5 la cricca è di tipo Palmqvist. Il secondo metodo<sup>12</sup>, sicuramente meno approssimativo del primo, viene condotto analizzando i dati dell'indentazione secondo le due equazioni generali proposte per i due tipi di cricca:

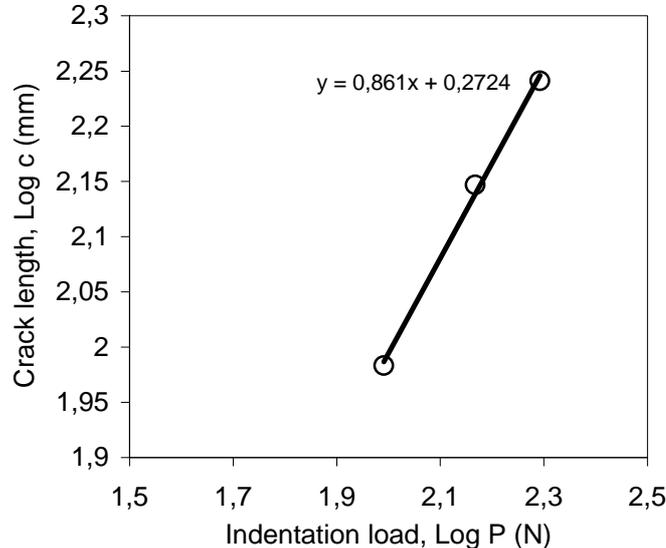
$$\text{Palmqvist} \quad K_{IC} = b_1 (HW)^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{Median-crack} \quad K_{IC} = cP / c^{3/2} \quad (2)$$

Innanzitutto per verificare se nei campioni esaminati il tipo di cricca fosse median-crack, i dati di carico di indentazione  $P$  e lunghezza della cricca  $c$  sono stati esaminati secondo la seguente relazione generale ottenibile dall'Eq. (2):

$$c = kP^{2/3} \quad (3)$$

Questa equazione quindi prevede che vi sia una relazione lineare con pendenza uguale a 0.67 tra i logaritmi di  $c$  e  $P$ . In Figura 3 è riportato come esempio il grafico ottenuto con i dati sperimentali relativi al campione n°1; l'equazione della retta mostra chiaramente che la pendenza non coincide con il valore previsto dall'Eq. (3) e quindi la cricca non è del tipo median-crack.



*Figura 3: Variazione della lunghezza della cricca, c, in funzione del carico di indentazione, P*

Per analizzare invece i dati sperimentali secondo Palmqvist, occorre verificare l'esistenza di una relazione di tipo lineare tra  $K_{IC}$  e la durezza  $H$  come indicato nell'Equazione (1). Per fare ciò occorre prima determinare  $W$  (Palmqvist crack resistance) nel modo seguente:

$$W = (P - P_0) / 4l \quad (4)$$

dove  $P$  è il carico di indentazione,  $P_0$  il carico in corrispondenza del quale la cricca inizia a propagare ed  $l$  la lunghezza media della cricca. Il valore di  $P_0$  per ciascun campione si determina dalle rette riportate in Figura 4 per  $l=0$

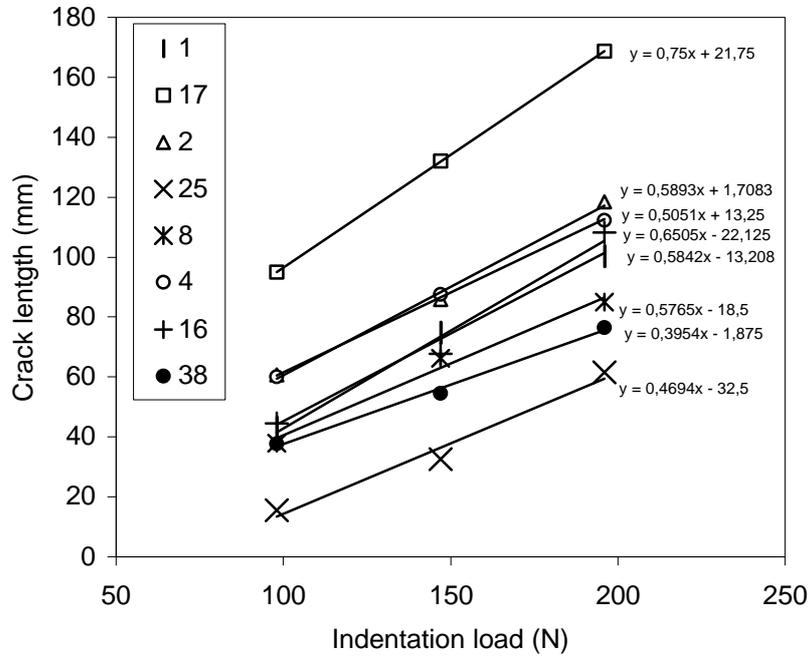


Figura 4: Grafico per la determinazione di  $P_0$

Con i valori di  $P_0$  è stato quindi possibile ricavare  $W$  in base all'equazione (4). Questi valori sono riportati in Tabella 4 insieme ai dati di durezza,  $H$ .

Campione	$P_0$ (N)	$W$ ( $10^6 \text{ J m}^{-2}$ )	$H$ (GPa)
1	22.61	0.429	16.17
2	-2.90	0.424	16.20
25	69.24	0.526	15.43
17	-29	0.333	15.88
8	32.09	0.434	16.34
4	-26.23	0.495	16.15
16	34.01	0.383	16.16
38	4.74	0.632	15.59

Tabella 4: Valori di  $P_0$ ,  $W$  e  $H$  per ciascuno dei campioni esaminati.

Con questi dati è stato quindi possibile calcolare i rispettivi valori di  $(HW)^{1/2}$  che sono stati utilizzati per costruire il grafico riportato in Figura 5 .

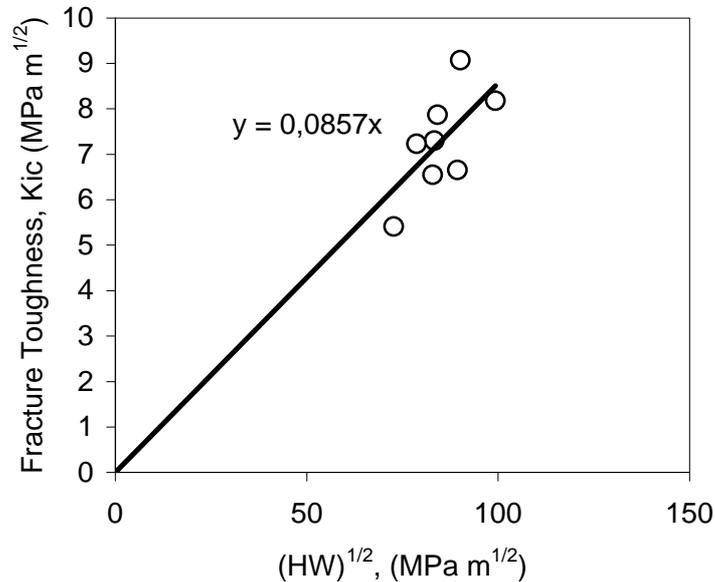


Figura 5: Andamento della tenacità in funzione del parametro  $(HW)^{1/2}$ .

La pendenza della retta riportata in Figura 5 corrisponde al parametro  $\beta_1$  dell'equazione (1). Questo parametro adimensionale è stato espresso da Niihara<sup>11</sup> in funzione del modulo elastico e della durezza, e da Shetty et al.<sup>12</sup> in funzione del rapporto di Poisson.. Quest'ultimi hanno determinato un valore di  $\beta_1$  pari a 0.0889 con un materiale con rapporto di Poisson 0.22. Nel nostro caso il materiale esaminato ha un rapporto di Poisson che può essere stimato intorno a 0.26 secondo la regola delle fasi e quindi il valore di 0.0857 è sostanzialmente coincidente con i valori riportati in letteratura per materiali che presentano una cricca di tipo Palmqvist.

### 3.2 Analisi Raman

Come mostrato in Tabella 3, i campioni analizzati presentavano una tenacità diversa a seconda della composizione e/o del ciclo di sinterizzazione. Attraverso l'analisi Raman è possibile correlare i valori di tenacità con la trasformabilità della fase tetragonale tramite l'equazione proposta da R.M. McMeeking et al.<sup>13</sup> per materiali in cui la tenacizzazione è dovuta esclusivamente alla trasformazione di fase:

$$K_{lc} = K_{lc}^m + hV_f \Delta VE \sqrt{d} / (1 - \nu) \quad (5)$$

dove  $K_{lc}^m$  è la tenacità del materiale in assenza di trasformazione di fase,  $\eta$  è una costante,  $V_f$  è la frazione volumetrica di fase tetragonale trasformabile,  $\Delta V$  è la dilatazione volumetrica associata alla trasformazione di fase,  $E$  è il modulo di Young,  $d$  è la dimensione in  $\mu\text{m}$  della zona interessata dalla trasformazione di fase e  $\nu$  è il rapporto di Poisson. Considerato che  $\eta$ ,  $\Delta V$ ,  $\nu$  ed  $E$  sono costanti, la tenacità è funzione di  $V_f$  e  $d$ .

La determinazione di queste due variabili nei nostri campioni è stata effettuata tramite l'esecuzione di mappature della fase monoclina/tetragonale nelle direzioni indicate in Figura 6.

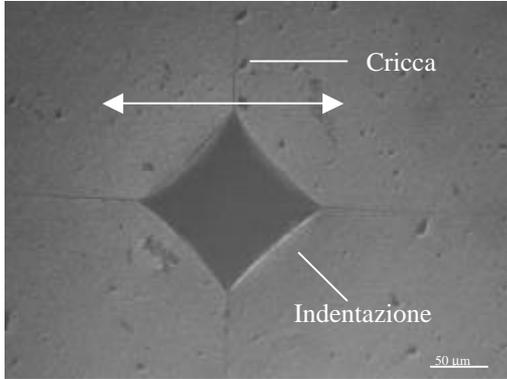


Figura 6: Direzioni lungo le quali sono state effettuate le mappature Raman.

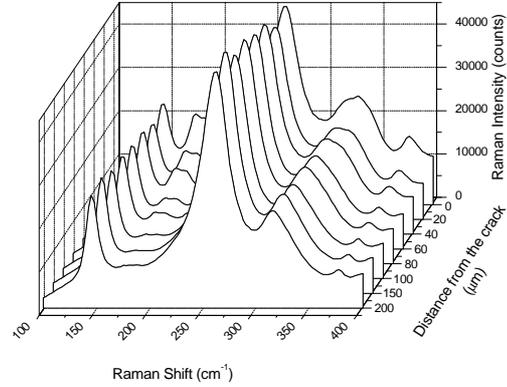


Figura 7: Esempio di mappatura Raman

I dati delle analisi Raman (in Figura 7 è riportato un esempio) sono stati quindi elaborati secondo il metodo proposto da Katagiri et al.<sup>6</sup> con lo scopo di determinare i valori di  $V_f$  e  $d$  tramite i quali è stato possibile costruire il grafico di Figura 8.

Ponendo  $\Delta V=0.047$ ,  $E=305$  GPa e  $\nu=0.26$ , dalla pendenza della retta si ottiene  $\eta=0.30$ , valore compreso nell'intervallo 0.22-0.55 indicato da Mori et al. Inoltre si ottiene un valore di  $K_{lc}^m$  pari  $5\text{MPa m}^{1/2}$  che è un valore prossimo a quello previsto ( $4\text{MPa m}^{1/2}$ ) da Swain et al.<sup>14</sup>. Inoltre dalla Figura 8 si può notare come i dati riportati da altri autori presentano pendenze diverse tra loro; questo è dovuto al fatto che le rette sono state ottenute dall'interpolazione di dati riferiti a materiali diversi nella composizione e/o nel processo di fabbricazione e che quindi presentano proprietà di trasformabilità diverse tra loro che incidono in maniera differente sui valori di tenacità.

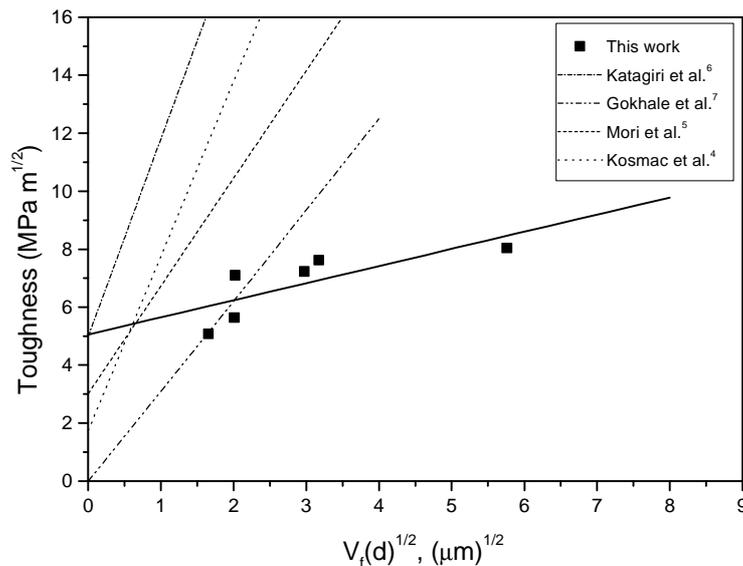


Figura 8: Variazione della tenacità in funzione della trasformabilità della fase tetragonale

## RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato effettuato nell'ambito del progetto Brite GRD1-199-10585. Inoltre gli autori ringraziano L.Minocari e L.Pilotti dell'ENEA-Faenza rispettivamente per la determinazione della tenacità e per l'analisi microstrutturale.

## BIBLIOGRAFIA

1. Garvie R.C., "The occurrence of metastable tetragonal zirconia as crystallite size effect", *J.Phys.Chem.*, 1965, **69** [4], 1238-1243.
2. Zhu W.Z., "Grain size dependence of the transformation temperature of tetragonal to monoclinic phase in  $ZrO_2(Y_2O_3)$  ceramics", *Ceram.Int.*, 1996, **22**, 389-395.
3. Rice R.W., "Strength-grain size behaviour of  $ZrO_2$  at room temperature", *J.Mater.Sci.Lett.*, 1994, **13**, 1408-1412.
4. Kosmac T., Wagner R., Claussen N., "X-ray determination of transformation depths in ceramics containing tetragonal  $ZrO_2$ ", *J.Am.Ceram.Soc.*, 1981, **64** [4], C72-C73.
5. Mori Y., Kitano Y., Ishitani A., Masaki T., "X-ray determination of transformation zone size in toughened zirconia ceramics", *J.Am.Ceram.Soc.*, 1988, **71** [7], C322-C324.
6. Katagiri G., Ishida H., Ishitani A., Masaki T., "Direct determination by raman microprobe of the transformation zone size in  $Y_2O_3$  containing tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals", *Advanced in Ceramics*, Vol.24: Science and Technology of Zirconia III, The American Ceramic Society, 1988, 537-544.
7. Gokhale N.M., Dayal R., Sharma S.C., Lal R., "Investigation on crystalline phases and mechanical properties of TZP ceramics prepared from sol-gel powders", *J.Mater.Sci.*, 1994, **29**, 5709-5714.
8. Liang K.M., Orange G., Fantozzi G., "Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials", *J.Mater.Sci.*, 1990, **25**, 207-214.
9. Kaliszewski M.S., Behrens G., Heuer A.H., Shaw M.C., Marshall D.B., Dransmann G.W., Steinbrech R.W., Pajares A., Guiberteau F., Cumbreira F.L., Rodriguez A.D., "Indentation studies on  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$ : I, development of indentation-induced cracks", *J.Am.Ceram.Soc.*, 1994, **77** [5], 1185-1193.
10. Niihara K., Nakahira A., Hirai T., "The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide", *J.Am.Ceram.Soc.*, 1984, **67**, C13-C14.
11. Niihara K., "A fracture mechanism analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics", *J.Mater.Sci.Lett.*, 1983, **2**, 221-223.
12. Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N., Clauer A.H., "Indentation fracture of WC-Co cermets" *J.Mater.Sci.*, 1985, **20**, 1873-1882.
13. McMeeking R.M., Evans A.G., "Mechanics of transformation-toughening in brittle materials", *J.Am.Ceram.Soc.*, 1982, **65** [5] 242-246.
14. Swain M.V., Rose L.R.F., "Strength limitations of transformation-toughened zirconia alloys", *J.Am.Ceram.Soc.*, 1986, **69** [7], 511-518.