

# 黏土基添加奈米級氧化鋯的力學性質

林棟宏<sup>1</sup> 潘煌鏗<sup>1</sup>

<sup>1</sup>國立高雄應用科技大學土木工程系

## 摘要

商用瓷土添加 2~10% 體積含量的奈米級氧化鋯(3Y-TZP)，經高能球磨混合及乾壓成型，並以 1250°C 燒結成以黏土為基材、3Y-TZP 為介質的黏土基二相陶瓷。實驗結果顯示，燒結相對密度增加 0.9~2.5%，抗彎強度增加 11~26%，楊氏模數增加 5~18%，維氏硬度增加 2.4~10.5%，破壞韌性增加 5.8~33.8%；因此就二相陶瓷的力學性質評估，商用瓷土添加奈米級 3Y-TZP 是頗有效益且可行的。

**關鍵詞：**奈米氧化鋯，黏土，相變增韌，燒結

## 1. 前言

氧化鋯( $ZrO_2$ )自 1892 年在巴西哈薩克(Hussak)發現斜鋯礦石(Baddeleyite)開始，由於斜鋯礦中氧化鋯含量約 80~90%，而氧化鋯熔點高達 2680°C，科學家們便致力於開發它的耐火性功能，並很快地被應用於高溫耐火材料上[1]。

氧化鋯在常溫常壓下的結晶結構為單斜晶(Monoclinic)相，加溫至 1170°C 時，由單斜晶相變成正方晶(Tetragonal)相，於 2370°C 時由正方晶相變成立方晶(Cubic)相，到 2680°C 時融解成液(Liquid)相[2,11]，反之降溫時亦然。當正方晶氧化鋯( $t-ZrO_2$ )轉換成單斜晶氧化鋯( $m-ZrO_2$ )時，被認為是一種麻田散型相轉換(Martensitic Transformation) [3,4]，並伴隨著約 3~5% 的異方性體積膨脹變化[5]，不可避免地造成微裂縫(Microcrack)，此特性使具有優異耐火性的氧化鋯，在高溫的應用變為困難。

為克服上述微裂縫現象，須藉著加入

金屬氧化物做為安定劑(Stabilizer)，如氧化釷( $Y_2O_3$ )、氧化鈣(CaO)或氧化鎂(MgO)等[6,7]，使得氧化鋯全部維持在高溫的立方晶相，稱為全安定氧化鋯(Fully Stabilized Zirconia, FSZ)，或保有部份正方晶相，稱為部份安定氧化鋯(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)。在添加鎂、鈣系安定劑的 PSZ 中，若  $t-ZrO_2$  能保持至室溫，則可得較佳破壞韌性(Fracture Toughness,  $K_{IC}$ )及彎曲強度(Bending Strength,  $\sigma_F$ )；反之，室溫下  $t-ZrO_2$  自動相轉換成  $m-ZrO_2$  時，則沒有前述效果[8,9]。

Porter 及 Evans 等人作三點及四點彎曲測試時發現， $t-ZrO_2$  轉換成  $m-ZrO_2$  是破壞韌性及彎曲強度增進之主因[9,10]。

本文是將商用瓷土(Clay)添加五種不同體積含量的奈米級(Nano)氧化鋯。因陶瓷材料機械性質與製程有密切關係，用同樣的成型方式及燒結過程以簡化試驗變數，製作成陶瓷試片。並參照中國國家標準(CNS)、日本國家試驗標準(JIS)、美國材料試驗標準(ASTM)及美國陶瓷學會期刊等文獻建議之方法，測試其抗彎強度、

楊氏模數(Young's Modulus,  $E$ )、破壞韌性及硬度值(Hardness,  $H_v$ )等陶瓷材料較為指標性的機械性質，探討添加奈米級氧化鋁強化(Strengthening)商用瓷土的可行性。

### 1.1 研究範圍與方法

本文針對氧化鋁相變強化部份，探討黏土添加不同體積含量氧化鋁(含3% mole  $Y_2O_3$ 之部份穩定 $t-ZrO_2$ , 3Y-TZP)效果。經過高溫燒結(Sintering)製成試片，利用維氏壓痕硬度計(Vickers Hardness)量測破壞韌性及硬度，以三點彎曲試驗計算抗彎強度及彈性模數，並輔以場放射型掃描式電子顯微鏡(TF-SEM)觀察氧化鋁顆粒分佈及結晶情形，彙集各項試驗數據資料，探討試驗及理論之合理範圍，再依各項試驗數據中相關陶瓷材料之力學性能，評估商用瓷土添加3Y-TZP之可行性。

## 2. 試驗目的及項目

本研究是探討黏土添加奈米級氧化鋁的增韌及力學性質，由陶瓷相關文獻得知，韌性強度、破裂模數(或稱彎曲強度)、硬度及密度等力學及物理性質為判斷陶瓷材料優劣的重要依據；故求得上述各項性質所需的直接或間接數據，並評估其相關力學及物理性質，是本試驗的主要目的。試驗項目包含：

1. 抗彎試驗(楊氏模數 $E$ 值及彎曲強度 $\sigma_c$ )；
2. 微硬度試驗(破裂韌性 $K_{IC}$ 及硬度值 $H_v$ )；
3. 阿基米得密度試驗(密度 $\rho$ )；
4. 掃描式電子顯微鏡(SEM)及EDS觀測(氧化鋁顆粒形狀、分佈及半定量分析)。

### 2.1 試驗材料及變數

試驗材料是由黏土、奈米級氧化鋁所組成，其材料性質如下：

1. 黏土：採用一般商用陶瓷黏土，比重2.60，# 200 篩( $74 \mu m$ )通過百分率99.6%，楊氏模數 $E = 32.04 GPa$ ，柏松比 $\nu = 0.33$ ，化學成份如表1。
2. 奈米級氧化鋁：採用晶陶應用材料有限公司(桃園)型號TEAMCera TP-3Y的部分穩定氧化鋁粉(3Y-YZP)，粉末粒徑約50~80nm，並經由萬源奈米科技中心(台南)協助調成漿狀溶液以分散奈米顆粒，其化學成分如表2，物理及力學性質如表3。黏土添加奈米級氧化鋁的體積含量分別為2%、4%、6%、8%、10%。

表 1. 黏土(商用瓷土)化學成分含量表

成分	含量(wt%)
$Al_2O_3$	27.76
$SiO_2$	64.12
$Na_2O$	0.59
$Fe_2O_3$	0.71
$K_2O$	5.28
$CaO$	0.62
$MgO$	0.92

表 2. 氧化鋁化學成分含量表

成分	含量 (wt%)
TZP	>94.7
$Y_2O_3$	$5.2 \pm 0.1$
$Al_2O_3$	<0.1
$SiO_2$	<0.02
$Fe_2O_3$	<0.01
$Na_2O$	<0.01

表 3. 氧化鋁物理及力學性質

物性	數值
密度 ( $g/cm^3$ )	6.0
線性熱膨脹係數( $10^{-6} / ^\circ C$ )	10.5

比表面積 ( $m^2/g$ )	20±2
維氏硬度 (Hv)	1200
楊氏模數 E (GPa)	205
柏松比 $\nu$	0.31
三點彎曲強度(MPa)	1400
破壞韌性 $K_{Ic}$ ( $MPa\sqrt{m}$ )	5.0

## 2.2 備料及試片製作

奈米粒子極其微小，顆粒間凡得瓦力 (Van der Waals Bonding) 容易造成團簇或凝聚成塊，如此將失去奈米粒子存在的價值。因此，如何控制粒子的分散狀態是本實驗的重要課題，為了避免顆粒凝聚成塊，可以考慮使粒子分散在微米單位的黏土基材漿體 (Clay Matrix Slurry) 當中，即利用球磨混合技術以形成一個微形膠囊，雖然微膠囊之間會凝聚，但就粒子而言，則仍保持良好的分散狀態，此概念可以由圖1描述。當奈米氧化鋁粒子分散在黏土基材當中之後，即形成所謂黏土基奈米氧化鋁複合材料。

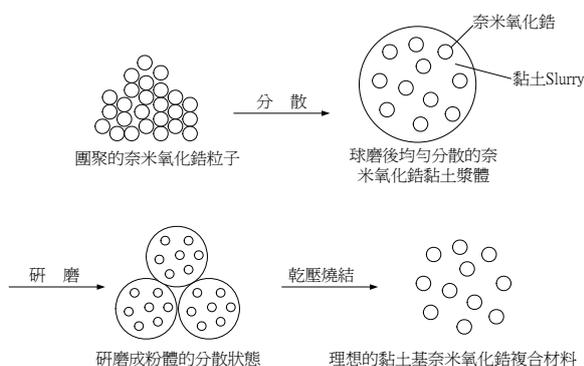


圖 1. 氧化鋁奈米粒子分散過程

### 2.2.1 球磨混合

球磨圓桶一般均加裡襯以增加其耐磨性及減少污染，本試驗機採用高硬度氧化鋁陶瓷為裡襯；由於離心力之關係，球磨機的轉速太快時，所有漿料均附著於桶內壁而無混合研磨效果，如果轉速太慢，則

所有漿料均沉於底部，也是沒混合研磨效果，故球磨機之轉速要適當以達到最高之效率。依理論球磨桶之直徑愈大則轉速愈慢，有一經驗式可得最佳之球磨桶之轉速

$$S = 54.19/\sqrt{r} \quad (1)$$

式中  $S$ ：球磨桶轉速(rpm)

$r$ ：球磨桶外半徑(ft)

本試驗機球磨桶半徑為1/4呎， $S$ 約為108rpm，故採用每分鐘100轉的速率。

球磨量與漿量的比例需恰當，考慮因素有(1)批量大時的研磨效果較少，只有混合作用，所以研磨的漿料不能過量；(2)批量愈大則研磨所需時間愈久，所以要配合時效選擇批量。一般適當的漿料量約佔總容量20%~60%；本試驗球磨機容量1000ml，放入10mm $\phi$ 及5mm $\phi$ 氧化鋁磨球各1公斤，磨球鬆體積約佔球磨機容量50%，存在於磨球間隙中的漿量約20%，每批投入氧化鋁及黏土漿料350ml(約35%容量)，經球磨4小時可得良好的研磨及混合效果。

### 2.2.2 塊材烘乾及粉碎

將球磨後的漿料以#230(Mesh)過篩並抽真空，經篩選之漿料倒入金屬烘盤以90 $^{\circ}C$ 烘乾24小時，待漿料完全乾燥成開裂狀固體塊材，將塊材以研鉢擊碎至小於#4篩(4.76mm)，再依前述方法放入球磨機研磨成粉狀。因試片尺寸小而薄，為了使粉料顆粒分佈一致，採用#100篩到#150篩佔40%，#150到小於#250篩60%的配方篩選粉料，經配合完成的粉料依容量(約60%)置入不銹鋼瓶，以搖盪機上下搖動30分鐘進行簡單造粒，以增加顆粒的流動性，造粒完成即可得到製作黏土基奈米陶

瓷生胚的粉體。

### 2.2.3 試片乾壓成型

乾式成型係指使用造粒好的粉體，以壓機及模具壓成所需的形狀而言；其基本要求為胚體的密度必須均勻，否則會在胚體燒結過程中因收縮不均而造成變形，使得試片尺寸達不到要求或試驗數據不確實。要達到胚體的一致性及穩定性，除了需要很好的粉體之外，尚需穩定的壓機及精密模具配合。

試片分兩種尺寸，做顯微鏡觀測及微硬度、韌性試驗用途的試片尺寸約為11 mm  $\phi$   $\times$  3 mm，考慮生胚燒結的收縮率約10%，所以壓磨的直徑為12mm  $\phi$ ；抗彎試驗等試片為長條片，壓模內尺寸為13mm  $\times$  13mm  $\times$  76mm。壓磨的內外模間隙滑配度很重要，間隙太小則裝拆模不易，壓製生胚時排氣不良；間隙太大則毛邊不易清除，規格與外觀不易控制，所以最佳的間隙應保持在0.02~0.03mm之間。備妥壓磨後各稱量約1.5克及12克的生胚粉體，分別均勻置入圓模及長條模內，以壓機施加100MPa的壓應力，製成圓餅狀及長條片狀生胚試片。試片燒結可能產生非預期的不均勻或龜裂，故生胚試片數量應該比試驗需要量多，本試驗採1.5倍的需要量製作生胚試片。

### 2.2.4 燒結

乾壓成型的生胚試片放入氧化鋁 ( $Al_2O_3$ ) 鉗鍋中，將鉗鍋推入高溫爐中央加溫層進行燒結，燒結條件為一大氣壓並輔以氧氣，升溫速率5°C/分鐘，約四個小時可達1250°C，於1250°C持溫2小時後，自動降至常溫。

## 3. 試驗方法及設備

### 3.1 微硬度及韌性

硬度及韌性試驗依照日本JIS R1067規範，採用標準壓痕破裂技術(Indentation Fracture) [12,13, 14]，其基本原理是當維氏硬度壓子，壓入一平坦的陶瓷材料表面，壓子周圍所產生的裂縫大小反比於材料的韌性。因此量測裂痕長度，即可估計破裂韌性；壓子壓入試片表面後如圖2，可以下式計算破裂韌性  $K_{IC}$  及硬度  $Hv$ 。

$$Hv = 1.8544 P / (2a)^2 \quad (2)$$

$$K_{IC} = 0.018 \frac{P}{C^{3/2}} (E/Hv)^{1/2} = 0.026a \sqrt{EP} / C^{3/2} \quad (3)$$

式中  $P$ ：壓子荷重(N)

$C$ ：壓痕中心至裂縫尖端長度(m)

$E$ ：試片楊氏模數(GPa)

$Hv$ ：維氏硬度(GPa)

$a$ ：壓痕對角線長度的一半(m)

圓餅狀試片測試前，須預先用環氧樹脂冷包埋(Cold Mounting)，以固定試片承受壓痕；試片表面以番號#800碳化矽砂紙研磨，再用1 $\mu$ m鑽石膏拋光；每個試樣至少測試10點，並取其平均值。

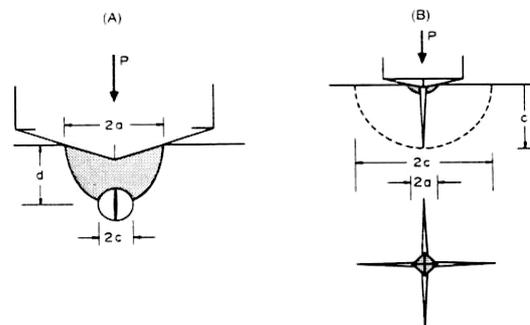


圖 2. Vickers 微硬度壓子壓入試片表面破裂型態(A)初始壓痕，(B)延伸中間裂縫[13]

### 3.2 抗彎強度及楊氏模數

試片的抗彎強度及楊氏模數  $E$  是採用三點抗彎強度測試法，試驗方法依據日本 JIS R1601 及美國 ASTM C674 規範。試片尺寸為  $70 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ ，表面以 #800 SiC 砂紙研磨機加工四個表面，研磨方向與試片長軸平行，四面並加以導角避免應力集中，測試的拉應力面則以鑽石膏拋光至  $1 \mu\text{m}$ 。測試儀器為日製 Shimadzu AGS-500A 型之萬能試驗機，測試跨度為  $40 \text{ mm}$ ，荷重的位移速率為  $0.5 \text{ mm/min}$ ，紀錄破裂時的最大荷重  $P$  (N) 及  $15\%P$  的變位  $\Delta$  (mm)，則試片的抗彎強度  $\sigma_c$  及楊氏模數  $E$  為

$$\sigma_c = 3PL/2bd^2 \quad (4)$$

$$E = wL^3/4\Delta bd^3 \quad (5)$$

式中  $w$ ：相當於  $15\%P$  的荷重 (N)

$b$ ：試片寬度 (mm)

$d$ ：試片厚度 (mm)

每組試片測試五根並取其平均值。

### 3.3 密度

乾壓燒結試片的體密度是利用阿基米得原理量測。燒結試片以  $110^\circ\text{C}$  烘乾 2 小時，烘乾後秤其在空氣中的乾重，再將試片放入純水中煮沸 3 小時以去除空氣含量，靜置 24 小時冷卻後，量測其在水中的懸浮重，然後拭去表面殘留水份再測其面乾內飽和重，則燒結試片體密度 (Bulk Density)  $D_b$  為

$$D_b = W_d \rho / (W_s - W_w) \quad (6)$$

式中  $W_d$ ：試片乾重 (g)

$W_s$ ：試片面乾內飽和重 (g)

$W_w$ ：試片懸浮在水中重 (g)

$\rho$ ：水的密度 ( $\text{g/cm}^3$ )

燒結試片的理論密度 ( $D_{th}$ ) 依所添加奈米氧化鋁的體積分率不同，計算如下：

$$D_{th} = D_z V_m + D_c (1 - V_m) \quad (7)$$

式中  $D_z$ ：奈米氧化鋁密度

$D_c$ ：黏土密度

$V_m$ ：奈米氧化鋁含量體積分率

為了比較燒結體的緻密性，以體密度與理論密度的比值的相對密度  $D_R$  (%) 為參考指標，即  $D_R = (D_b / D_{th}) \times 100\%$ 。

### 3.4 微觀組織

掃描式電子顯微鏡分析時，生胚及熟胚圓餅試片分別以銀膠(導電膠)黏結固定於拾圓硬幣上，用真空蒸鍍機 (Ion Sputter) 將試片及硬幣鍍金，然後以場發型掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM, JSM-6330TF)，觀察奈米氧化鋁顆粒分佈及燒結情形。SEM 操作使用  $25 \text{ kV}$  的加速電壓， $50000$  放大倍率觀察試片。

做 EDX 分析時，金 (Au) 的峰值 (Peak) 位置會與 Zr 重疊，故真空蒸鍍改以鍍碳。燒結試片鍍碳後，以掃描式電子顯微鏡 (SEM, JSM6400,  $20 \text{ kV}$ ) 觀察，其反射電子影像 (BEI) 和次電子影像 (SEI) 可觀察試片表面，而 X-光能量分散 (EDX) 及 Mapping 則作元素分佈的半定量分析。

## 4. 試驗結果與分析

### 4.1 試體生胚與燒結體微觀分析

圖 3 為黏土基含  $10\%$  奈米氧化鋁生胚的 SEM 相片，顯示  $50 \sim 80 \text{ nm}$  粒徑的奈米氧化鋁均佈情形。圖 4 為黏土基奈米氧化鋁燒

結體SEM相片，奈米氧化鋯晶粒的形狀明顯地由橢球形轉變為等軸晶狀，且其燒結外觀愈趨密緻。

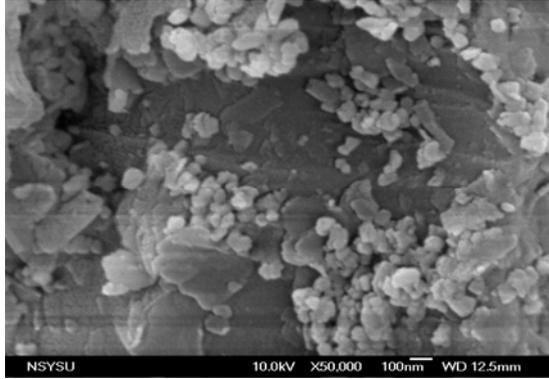


圖3. ZrO<sub>2</sub>含量10%生胚SEM圖

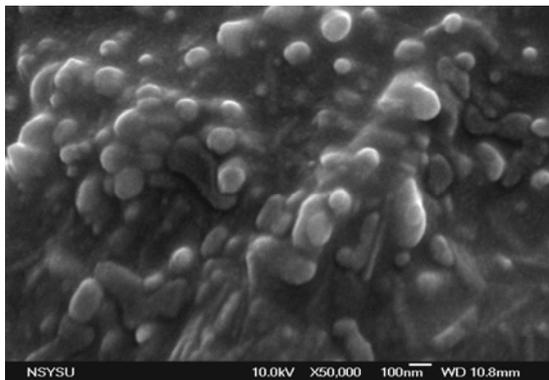


圖4. ZrO<sub>2</sub>含量10%燒結體SEM圖

表4為黏土基奈米氧化鋯燒結體EDS半定量分析結果，顯示ZrO<sub>2</sub>的分佈確與添加量逐步增加；其中矽的比例頗高，相對地高嶺土層狀矽酸鹽類(Layered Silicates)含量也高，某些玻璃質矽酸鹽類會因高溫軟化[15]，以致純黏土燒結到1300°C以上時有軟化現象，這是本試驗燒結溫度定為1250°C的主因。

表4. 燒結黏土EDX半定量分析(Atomic數)

ZrO <sub>2</sub> (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Fe (%)	Zr (%)
2	28.19	60.39	3.99	0.71	6.72
4	24.10	60.85	3.52	0.86	10.69

6	21.05	57.80	5.63	2.49	13.02
8	19.70	53.05	4.55	4.29	18.41
10	22.44	55.05	2.59	0.08	19.84

#### 4.2 燒結密度

表5為燒結試片含不同量奈米氧化鋯的理論密度、實測的體密度及相對密度一覽表，其中溫度24°C，水密度ρ=0.9971。圖5為燒結試片的相對密度隨著添加不同含量奈米氧化鋯而變化的趨勢圖，燒結試片均能達到90%以上的相對密度，隨著添加量的增加，其相對密度有逐漸提升的趨勢，顯示添加奈米氧化鋯確能達到提高緻密度的效果，其主要的原因為添加微細奈米氧化鋯顆粒，可以降低燒結溫度，而在溫度一致條件下，仍可抑制燒結體晶粒的成長而達到緻密效果[16]。

表5. 試片體積密度及相對密度

ZrO <sub>2</sub> (%)	平均密度 (g/cm <sup>3</sup> )	理論密度 (g/cm <sup>3</sup> )	相對密度 (%)
0	2.401	2.600	92.3
2	2.486	2.668	93.2
4	2.569	2.736	93.9
6	2.651	2.804	94.5
8	2.717	2.872	94.6
10	2.787	2.940	94.8

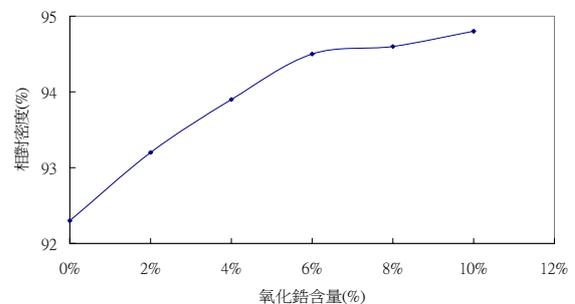


圖5. 試片相對密度

### 4.3 抗折強度及彈性模數

#### 1. 三彎點抗彎試驗

依式(4)和(5)計算試片的抗彎強度及楊氏模數，結果如表6。奈米氧化鋁的含量與抗彎強度關係趨勢如圖6。在含量10%時的抗彎強度比純黏土增強約26%，可知奈米氧化鋁添加量對粘土基複合材的抗彎強度應該有很大的助益。在添加奈米氧化鋁後，使整體複合陶瓷平均晶粒減小而達到增加抗彎強度的效果。

表 6. 三彎點抗彎強度及楊氏模數

氧化鋁含量 (%)	抗折強度 (MPa)	楊氏模數 (GPa)
0	38.67	32.04
2	42.89	33.50
4	45.27	34.65
6	46.99	35.29
8	47.49	36.45
10	48.74	37.83

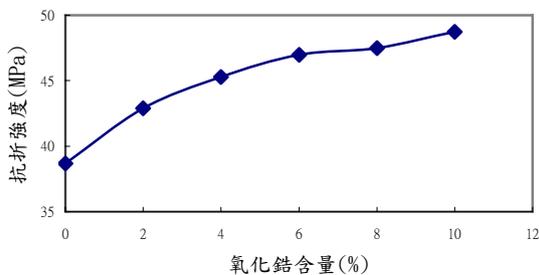


圖 6. 抗彎強度

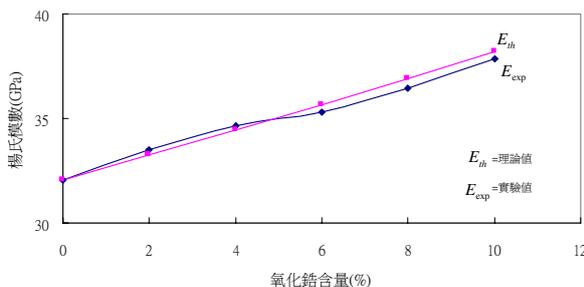


圖 7. 楊氏模數

#### 2. 楊氏模數

理論上單一材料添加強化固性介質，其複合材料的楊氏模數應該隨著增加。本試驗所得結果與介質理論[17]推導的預測值極為接近如圖7，且都介於多相複合材料的彈性模數H-S Bounds上下界之間[18]，由圖可看出楊氏模數隨著 $ZrO_2$ 的添加量有遞增的趨勢，其主因應該是 $ZrO_2$ 的E值遠大於黏土引起的。

### 4.4 硬度及破壞韌性

以微硬度試驗機荷重1000g測試片壓痕，依式(2)計算硬度值Hv，結果如表7。以標準硬度試驗機荷重5kg測試片壓痕及開裂長度，依式(3)計算破壞韌性 $K_I$ ，結果如表8。硬度及破壞韌性與 $ZrO_2$ 含量關係趨勢如圖8和圖9所示，Hv及 $K_I$ 隨著 $ZrO_2$ 含量遞增，雖然微量添加 $ZrO_2$ ，但破壞韌性增加約5.8~33.8%如表9，硬度增加約2.4~10.8%。一般而言，多晶(Poly Crystalline)的陶瓷材料，其硬度會隨著晶粒粒度變小而增加，這是由於在小晶粒的陶瓷材料中，晶界所佔的比例較高，因此由壓痕所產生的差排(Dislocation)易被晶界所阻擋之故[19]。

表 7. 燒結試片維氏硬度 (Hv)

氧化鋁含量 (%)	壓子荷重 P (N)	壓痕對角線長 $2a$ ( $\mu\text{m}$ )	維氏硬度 Hv (GPa)
0	9.81	54.26	6.18
2	9.81	53.61	6.33
4	9.81	53.40	6.38
6	9.81	52.69	6.55
8	9.81	51.81	6.78
10	9.81	51.60	6.83

表 8. 燒結試片破裂韌性 ( $K_{IC}$ )

氧化鋯含量 (%)	壓子荷重 P (N)	裂縫長度之半 $a$ ( $\mu\text{m}$ )	破裂韌性 $K_{IC}$ ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )
0	49.05	108.64	1.775
2	49.05	105.37	1.878
4	49.05	103.29	1.960
6	49.05	100.18	2.037
8	49.05	96.16	2.171
10	49.05	91.47	2.375

表 9. 破壞韌性與韌性增量

氧化鋯含量 (%)	破壞韌性 $K_{IC}$ ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )	總韌性增量 $\Delta K_T$ ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )	韌性增率 (%)
0	1.775	0.000	0.0
2	1.878	0.103	5.8
4	1.960	0.185	10.4
6	2.037	0.262	14.8
8	2.171	0.396	22.3
10	2.375	0.600	33.8

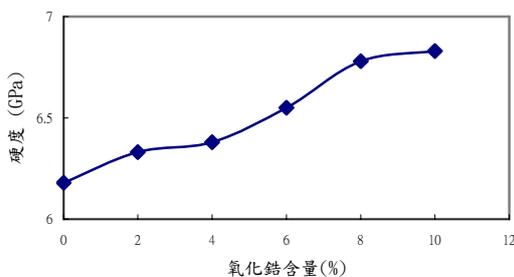


圖 8. 維氏硬度

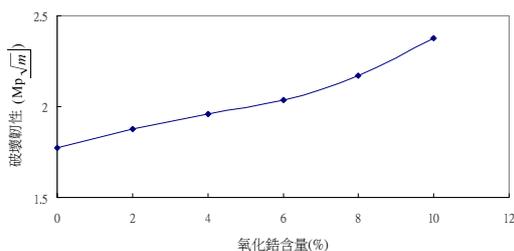


圖 9. 破壞韌性

## 5. 結論

1. 奈米氧化鋯粉末調配成顆粒分散懸浮漿體，經由高能球磨機與粘土充分混合，以 1250°C 高溫燒結，可得到分佈均勻的二相黏土基氧化鋯複合陶瓷。
2.  $\text{ZrO}_2$  含量在 2~10%，黏土基氧化鋯的燒結相對密度由 92% 提升到 94.8%，顯示添加奈米氧化鋯有助於提升陶瓷燒結緻密度。
3.  $\text{ZrO}_2$  含量在 2~10%，黏土基氧化鋯複合陶瓷的力學強化性質：三彎點抗彎強度增加 11~26%、楊氏模數增加 5~18%、維氏硬度增加 2.4~10.5%、破壞韌性增加 5.8~33.8%。

依燒結理論及力學性質各項試驗結果顯示，添加  $\text{ZrO}_2$  皆有正面的趨勢，依此評估商用陶瓷黏土添加奈米級氧化鋯應為可行的；此意謂著以商用陶瓷黏土為基材的陶瓷產品，例如日用陶瓷、建築瓷磚、衛生陶瓷、藝術陶瓷等，在改善製程及經濟影響因素後，添加奈米級氧化鋯即可獲得較佳的力學性質及韌性。

## 誌謝

本研究部份經費由國科會計劃編號 NSC 92-2211-E-151-008 贊助。

## 參考文獻

- [1] Subbarao, E. C., "Zirconia-An Overview", *Advances in Ceramics*, V3: Science and Technology of Zirconia, Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, J. Am. Ceram. Soc. Inc. p1-24 (1981).
- [2] Smith, D. K. and Cline, C. F., "Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature", *ibid.* Vol.45 (5), pp. 249-250 (1962).

- [3]Bailey, J. E., "Monoclinic-Tetragonal Transformation and Associated Twinning In Thin Films of Zirconia", *Proc Roy. Soc.*, A 4. 279, pp. 395-412 (1964).
- [4]Wolten, G. M., "Diffusionless phase transformation in Zirconia and Nafnia", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.46 (9), pp. 418-422 (1963).
- [5]Patil, R. N. and Subbarao, E. C., "Axial Thermal Expansion of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  in the Range Room Temperature to  $1400^\circ C$ ", *J. Appl. Crystallogr.*, Vol.2 (6), pp. 281-288 (1969).
- [6]Duwez, P., Brown Jr., F. H. and Odell, F., "Zirconia-Yttria System", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.98 (9), pp. 356-362 (1951).
- [7]Duwez, P., Odell, F. and Brown Jr., F. H. "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.35 (5), pp. 107-113 (1952.)
- [8]Claussen, N., "Stress-Induced Transformation of Tetragonal  $ZrO_2$  Particles in Ceramic Matrices", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.61 (1-2), pp. 85-86 (1978).
- [9]Porter, D. L., Evans, A. G. and Heuer, A. H., "Transformation-Toughening Partially-Stabilized Zirconia (PSZ)" *Acta Metall.*, Vol.27 (10), pp. 1649-1654 (1979).
- [10]Evans, A. G. and Heuer, A. H., "Review-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformation in Crack-Tip Stress Fields", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.63 (5-6), pp. 241-248 (1980).
- [11]Ruff, O., Ebert, F. and Anorg, Z., "Refractory Ceramics : 1, The Forms of Zirconia Dioxide", *Allgem. Chem.*, Vol.180 (1), pp. 19-41 (1929).
- [12]Evans, A. G. and Charles, E. A., "Fracture Toughness Determinations by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.59 (7-8), pp. 371-372 (1976).
- [13]Lawn, B. R. and Marshall, D. B., "Hardness, Toughness and Brittleness: An Indentation Analysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.62 (7-8), pp. 347-350 (1979).
- [14]Anstis, G. R., Lawn, B. R. and Marshall, D. B., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurement", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.67 (10), pp. 119-121 (1984) .
- [15]Shand, E. B., "Engineering Glass", *Modern Materials*, V6. Academic Press, New York, p.262 (1968).
- [16]Sun, Y. H., Zhand, Y. F. and Guo, J. K , "Microstructure and Bending Strength of 3Y-TZP Ceramics by Liquid-Phase Sintering with CAS Addition", *Ceramics International*, Vol.29, pp. 299-232 (2003).
- [17]Weng, G. J., "Some Elastic Properties of Reinforced Solid, with Special Reference to Isotropic Ones Containing Spherical Inclusions", *Int. J. Engng. Sci.*, Vol.22 (7), pp. 845-856 (1984).
- [18]Hashin, Z. and Shtrikman, S., "A Variational Approach to the Theory of the Elastic Behaviour of Multiphase Materials", *J. Mech. Phys. Solids*, Vol.11, pp. 127-140 (1963).
- [19]Skrovanek, S. D. and Bradt, R. C., "Microhardness of a Fine-Grain-Size  $Al_2O_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.62, pp. 215-216 (1979).

## Mechanical Properties of Nano-Zirconia/Clay

Dung Hung Lin<sup>1</sup> Huang Hsing Pan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Civil Engineering, Kaohsiung University of Applied Science, Taiwan

### ABSTRACT

A commercial clay was admixed with 2 to 10 percentage in volume nano-particles of 3 mole yttriodoped tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP), mixed with high energy ball-milling and then formed by dry pressed into a two-phase ceramic material which consists of clay as the matrix and 3Y-TZP as the inclusion. The mechanical properties of nano-zirconia/clay were examined by measuring the density, the strength, Young's modulus, the hardness and the toughness after sintered for 2 hours at temperatures 1250°C. The experimental results indicated that the increments of sintering relative density, three-point bending strength, Young's modulus, Vicker's hardness and the fracture toughness were about 0.9~2.5%, 11~25%, 15~18%, 2.4~10.5% and 5.8~ 33.8%, respectively. Therefore, admixing nano-particle of 3Y-TZP into the commercial clay would enhance its mechanics properties and the toughness.

**Keywords:** Nano ZrO<sub>2</sub>, Clay, Transformation Toughening, Sintering