

文章编号: 1000-5773(2001)04-0259-06

## 纳米 $ZrO_2(4Y)$ 的快速高压烧结研究

袁望治<sup>1,2</sup>, 田 卫<sup>2</sup>, 郭 捷<sup>3</sup>, 劳令耳<sup>2</sup>, 王大志<sup>4</sup>, 姚 琨<sup>4</sup>

(1. 华东师范大学物理系, 上海 200062;

2. 贵州工业大学, 贵州贵阳 550003;

3. 中科院贵阳地球化学研究所, 贵州贵阳 550002;

4. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230027)

**摘要:** 纳米  $Y_2O_3$  稳定的  $ZrO_2$  粉在 4GPa 高压下、1000 ~ 1200℃ 烧结 2min 致密成型。完整块体致密度为 99.3%。在高压烧结过程中, 由于外加压力对扩散的促进作用, 活化能比用其它方法烧结时降低, 约为 48kJ/mol, 晶粒长至 40 ~ 70nm。四方度及晶胞体积略小于常压烧结样品的数值。高压快速烧结  $ZrO_2(4Y)$  陶瓷为棕色、深灰色或黑色。快速高压烧结所得样品结构存在某种非均匀性。

**关键词:** 纳米  $ZrO_2(4Y)$ ; 快速超高压烧结; 显微结构; 颜色

**中图分类号:** O521+.21 **文献标识码:** A

### 1 引 言

对钇稳定、半稳定氧化锆多晶陶瓷在常压或普通热压下烧结已进行了广泛研究。快速烧结以极高的升温、降温速率和很短的保温时间, 在材料制备中得到应用, 如微波烧结<sup>[1]</sup>、快速热压烧结和放电等离子烧结<sup>[2]</sup>。快速烧结也应用于制备纳米 Y-TZP 材料。热压、快速热压烧结或放电等离子烧结所加压力一般在几十兆帕, 最高达 100 ~ 200MPa。高压烧结压力在数吉帕, 可在更短的保温时间内完成材料的烧结, 减少晶粒在烧结过程中的生长。本实验在 4GPa 高压下对纳米  $ZrO_2(4Y)$  烧结时的晶粒、相关系、晶格变化、致密化及烧结体的颜色等进行了研究探讨。

### 2 实验方法

#### 2.1 纳米 $ZrO_2(4Y)$ 和 $Al_2O_3$ 粉体

实验用纳米  $ZrO_2(4Y)$  和纳米  $Al_2O_3$  粉均由液相共沉淀法制备。本工作钇稳定氧化锆中钇摩尔分数为 4%, 文中均以  $ZrO_2(4Y)$  表示。 $ZrO_2(4Y)$  以四方相为主, 有约 24.2% 单斜相。由 TEM 和 XRD 测得晶粒尺寸约为 14 ~ 16nm。 $Al_2O_3$  晶粒尺寸约为 10nm。

#### 2.2 烧结

掺  $Al_2O_3$  第二相样品先由超声波分散 30min, 浆料的 pH 值调至 10 左右。此时  $ZrO_2(4Y)$  和  $Al_2O_3$  颗粒表面均带有负电荷, 有利于颗粒分散, 然后在乙醇中球磨 20h, 烘干。用压片机把粉

收稿日期: 2000-12-28; 修回日期: 2001-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(59762002); 贵州省教委基金

作者简介: 袁望治(1949—), 男, 教授.

末样品在钢模具中单轴两次加压成型,压强为 400MPa<sup>[3]</sup>。粉料约 2g,素坯直径为 8mm,厚约 12mm。用焙烧过的立方体叶蜡石作传压介质样品架(如图 1)。高压烧结在 XJ-3000t 紧装式六面顶压力机进行。由热电功率加温,煅烧温度 900 ~ 1200℃时,通过样品架间不锈钢片的加热电流在十几安。把素坯放入内叶蜡石管,包上不锈钢片,再由叶蜡石封装,置入高压腔体,启动压力机,经 500℃、200MPa 左右处理 30min,然后加压至 4GPa,保持压力,再升温至 900℃,保温 2min,再升温至额定温度,升温速率约 100℃/min,烧结完成后淬冷卸压。

### 2.3 测试

X 射线衍射分析在 D/max-2200 型 X 射线衍射仪上进行, 4°/min。用 XRD 峰强度计算单斜相的体积分数

$$m_t = [I_m(111) + I_m(11\bar{1})] / [I_t(111) + I_m(111) + I_m(11\bar{1})]$$

由四方相的衍射数据计算点阵常数  $a$ 、 $c$ 。烧结体样品晶粒尺寸由(111)峰半高宽用 Scherrer 公式计算:  $L = k\lambda / (e - e_0) \cos\theta$ 。在 JEM-2000FX II 高分辨率扫描透射电子显微镜观察粉末样品晶粒和烧结体断裂面的显微结构和成分分析。用 Archimedes 法测定烧结体样品的密度,由 HBRV-187.5 布洛维硬度计测烧结体的硬度。

## 3 结果和讨论

### 3.1 烧结体的微观结构

质量分数为 1.0% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(4\text{Y})$  在 1000℃ 高压快速烧结体的 XRD 谱如图 2,本工作中其它烧结体样品的 XRD 谱均与此相似。图 2(a) 是直接由烧结体样品表面得到的 XRD 谱,块状烧结  $\text{ZrO}_2(4\text{Y})$  陶瓷完全为四方相。图 2(b) 是样品研磨粉碎后的 XRD 谱。把四方相  $\text{ZrO}_2(4\text{Y})$  块状陶瓷研磨成粉末后含有 4% ~ 10% 的单斜相。这是由于外加应力的作用产生马氏体相变。此相变有利于提高 TZP 陶瓷材料的韧性和强度。当烧结温度升高时,  $t\text{-m}$  相变量随之增加,在温度相同时,纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂量增加,相变量也略有增加(见表 1)。

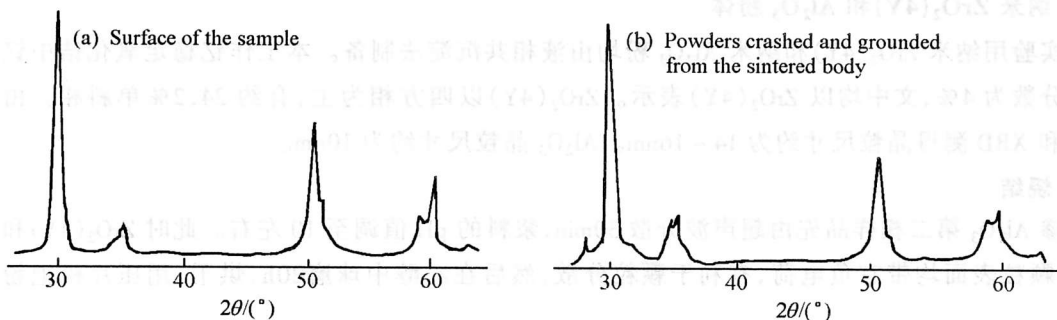


图 2 1.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4YSZ}$  陶瓷的 XRD 谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of 1.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4YSZ}$  ceramic

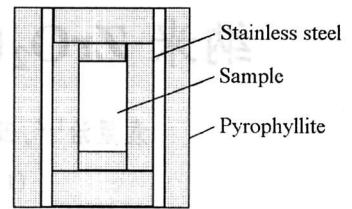


图 1 高压合成样品架示意图

Fig.1 Schematic cross sectional view of sintering arrangement

1200℃、2h 无压烧结样品的晶胞四方度  $c_1 a_1^{-1}$  为 1.014, 晶胞体积为 0.1343nm<sup>3</sup>。高压快速烧结样品的四方度和晶胞体积如表 1, 四方度  $c_1 a_1^{-1}$  为 1.012, 略微减小。晶胞体积为 0.1332 ~ 0.1336nm<sup>3</sup>, 也略微减小。烧结温度越高, 晶胞体积越小。由晶胞弹性关系

$$p = -k\Delta V/V$$

高压高温产生体积变化, 卸压降温后晶胞体积没完全复原。烧结温度越高, 越不容易复原。另外,  $\Delta V/V$  及卸压降温后晶胞的  $c$  值变化量大些, 四方度  $c_1 a_1^{-1}$  略微减小。

表 1 粉末样品的单斜相含量和晶胞的  $c_1 a_1^{-1}$  和体积

**Table 1 The content of m phase on ground sample and lattice parameter  $c_1 a_1^{-1}$ ,  $V$  of the ceramic**

Parameters	Sintering temperature/(°C)											
	1000				1100				1200			
$w_{Al_2O_3}$ (%)	0	0.5	1.0	2.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0
Content of m phase (%)	3.9	4.1	5.9	5.9	11.6	12.0	11.8	12.2	11.8	12.2	11.8	12.2
$c_1 a_1^{-1}$	1.0118	1.0125	1.0125	1.0120	1.0123	1.0223	1.0122	1.0124	1.0122	1.0124	1.0122	1.0124
$V/(nm^3)$	0.1336	0.1336	0.1335	0.1334	0.1334	0.1333	0.1333	0.1333	0.1333	0.1333	0.1333	0.1332

由 XRD 半高宽计算得到的烧结体样品晶粒尺寸如图 3。常压烧结样品的晶粒度为 160 ~ 240nm。高压下煅烧, 虽晶粒生长速度很快, 但烧结时间只有 2min。晶粒约为 40 ~ 70nm, 小于常压烧结。掺少量纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 晶粒长大速度略为减缓。图 4(a) 为未掺 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1000℃ 高压快速烧结样品烧结断裂面 SEM 照片, 晶粒间没有空隙, 基本致密。SEM 像中颗粒尺寸约为 140 ~ 200nm, 大于由 XRD 谱计算得到的晶粒尺寸。由于煅烧时间短, 晶粒在生长时, 有些处于“团聚”中, 还来不及形成大晶粒。作为对比, 图 4(b) 为

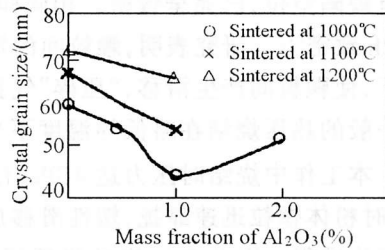
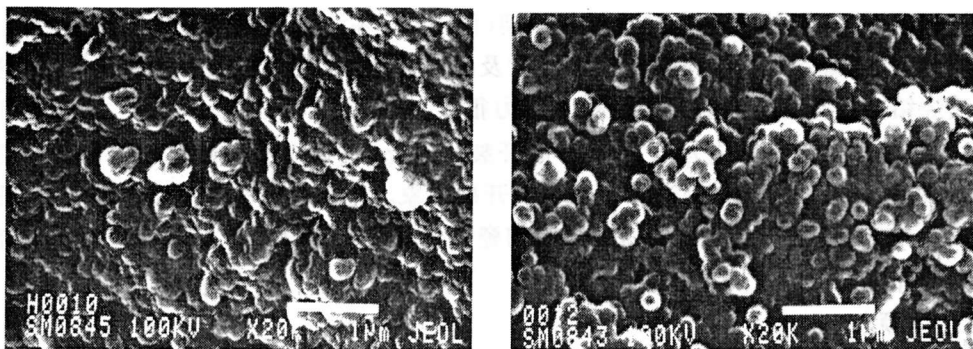


图 3 高压快速烧结样品的晶粒尺寸  
Fig.3 Crystal grain size of 4YSZ sintered at ultra-high pressure



(a) Sintered at high pressure (b) Sintered at normal pressure

图 4 ZrO<sub>2</sub>(4Y) 烧结体断面的 SEM 照片

Fig.4 SEM photo micrograph of the fracture surface of 4YSZ sintered body

1200℃、2h 无压烧结体(相对密度为 94.9%)断裂面的 SEM 照片,颗粒尺寸与由 XRD 谱算出的晶粒尺寸基本相同。无压烧结未掺纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结体较清晰,偏向沿晶界断裂,而高压快速烧结的陶瓷片相对密度接近理论密度,晶粒界限不太明显,偏向于穿晶断裂。

根据 Brook 模型,烧结过程晶粒的生长可表示为<sup>[4]</sup>

$$D^n - D_0^n = kt = A \exp(-Q/kT) \times t$$

式中:  $D$  和  $D_0$  分别为  $t$  和  $t=0$  时的晶粒尺寸。可见当其它条件不变时活化能  $Q$  越小,晶粒越容易长大。取  $n=3$ ,由图 3 数据得在 4GPa 高压烧结时,晶粒生长的活化能  $Q=48\text{kJ/mol}$  左右,文献[8]中无压烧结时  $Q=281\text{kJ/mol}$ ,热压烧结  $Q=253\text{kJ/mol}$ ,放电等离子烧结时  $Q=108\text{kJ/mol}$ 。高压快速烧结所得晶粒较小是由于高压烧结时间短所致。而晶粒生长活化能较小,晶粒生长速率大于常压烧结,也大于一般热压烧结,这与其它研究关于在外力作用下晶粒动态生长活化能值小于静态生长活化能<sup>[5,6]</sup>的结论基本一致。

### 3.2 烧结体的致密状况

高压快速烧结后,打开样品架取出 ZrO<sub>2</sub>(4Y)烧结体,上下或四周有开裂现象。对于中间完整块体各样品的致密度均在 99% 理论密度以上。在 1000~1200℃ 之间不同烧结温度和掺 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 情况不同时,对烧结体致密度没明显差异。由烧结体断口 SEM 照片(图 4(a))可见,烧结体没有缺陷空位,已完全致密。相同样品和相同素坯压制条件在无压烧结时需 1200~1300℃ 烧结 2h 致密<sup>[7]</sup>。研究表明,颗粒间的塑性滑移和扩散等是热压烧结致密的一些途径。在外力作用下,使颗粒间产生滑移,“压碎”气孔。而对于纳米材料,塑性滑移所需克服的屈服力比较大。一般的热压烧结在略低的温度下外力不足以产生塑性滑移。致使纳米 ZrO<sub>2</sub> 密度无法提高<sup>[8]</sup>。本工作中烧结时压力达 4GPa,在如此高压作用下,不但破坏了粉体中的软团聚,均匀致密;同时粉体颗粒迅速靠拢,塑性滑移加快,晶粒间小气孔消除,表面活化能和扩散加强,促进了致密化进程。因此高压烧结降低了烧结致密温度,加快了致密速率。在 1000℃ 左右烧结 2min,纳米 ZrO<sub>2</sub>(4Y)材料即可以致密。

本实验样品素坯体积较大(直径为 8mm,厚约 12mm)。样品在六面顶压力机中,边缘部分所受压力可能小于中心处。烧结时虽进行了预热,但对于较大样品快速烧结时可能仍存在从外到内、上下两端到中间的温度梯度,这样使样品各部分烧结情况略有不同。另外,由于用两层焙烧过的立方叶蜡石作传压传热介质样品架(如图 1),在六面顶压力机中高压下烧结,几乎是全封闭的,快速烧结时,材料中空气可能没及时完全排出,使得样品中出现了孔隙,这种缺陷在快速烧结中没有完全消除。另外由于压力很大,已超过 ZrO<sub>2</sub> 的屈服强度,或降温卸压很快,使得坯体内部某些区域应力集中,使样品开裂。因此,在很短的烧结时间内微观尺度上已完全致密,但宏观尺度上在样品边缘存在少量开裂现象。把样品架去掉上下两端堵头,测得烧结体硬度为 45HRA,低于无压烧结 ZrO<sub>2</sub>(4Y)陶瓷片的硬度(83HRA)<sup>[7]</sup>。这与高压快速烧结样品存在少量开裂有关。

### 3.3 烧结体颜色

常压煅烧的 ZrO<sub>2</sub>(4Y)陶瓷烧结体为白色,是钇稳定 ZrO<sub>2</sub> 本征颜色。但在高压下烧结体产生了颜色。当烧结体温度在 1000℃ 时,烧结体为灰色,1100℃ 时为深灰色,1200℃ 时,烧结体为黑色。内部与表面颜色一致。由 XRD 和分析电镜所附 EDX 测试未发现其它物相元素。这很可能是晶粒表面形成 F<sup>+</sup> 色心<sup>[9]</sup>所产生的颜色。在 ZrO<sub>2</sub>(4Y)中 Y 掺入 ZrO<sub>2</sub> 后当 Y<sup>3+</sup> 取代

$Zr^{4+}$ , 每两个 Y 原子产生一个氧空位, 缺陷以三种形式存在于点阵里, 即中性  $(2Y_{Zr}, V_O)^*$ , 单电荷  $(Y_{Zr}, V_O)^1$  和氧空位  $V_O^{[10]}$ 。有报导说, 烧结体在  $600^\circ\text{C}$ , 用 8V 直流电压处理 60min, 由于  $F^+$  色心形成, 其颜色由白色变为黄色、棕色直至深灰色<sup>[11]</sup>。也有报导说, 随热处理温度由  $300^\circ\text{C}$  升到  $800^\circ\text{C}$ , YSZ 超微粉的颜色由咖啡色变为白色<sup>[9,12]</sup>。高压烧结时, 通过样品架间不锈钢片加热电流约为十几安, 不锈钢片由所施加高压紧贴叶蜡石内管(烧结样品在管内)。可能由于高压烧结时存在较强电磁场, 纳米  $ZrO_2(4Y)$  晶粒表面空间不对称, 空位捕获电子, 缺位主要以单电荷形式存在, 产生带有一个电子氧空位的  $F^+$  色心。烧结温度越高, 加热电流越大, 产生色心浓度越高, 烧结体颜色越深。本工作中当样品只加压 4GPa, 不通电流或压力较低, 热处理温度较低(加热电流较小)时样品均仍为白色, 此现象也间接验证了上述解释。另外, 把黑色高压快速烧结体在  $1200^\circ\text{C}$  再煅烧 2h,  $ZrO_2(4Y)$  烧结体样品又为白色。这可能是在  $1200^\circ\text{C}$  烧结过程中晶粒长大, 粉末的比表面积减小, 粉末晶型趋于完善, 同时电场影响消失, 样品变为白色, 成为钇稳定  $ZrO_2$  的本征颜色。

## 5 结 论

(1) 4GPa 高压条件下在  $1000^\circ\text{C}$  烧结 2min, 完整块体致密度接近 100% 理论密度。高压烧结的表观活化能较小, 为  $48\text{kJ/mol}$  左右, 晶粒生长速度较快, 约为  $20 \sim 35\text{nm/min}$ , 掺少量纳米  $Al_2O_3$  晶粒长大速度略有减缓。

(2) 高压快速烧结陶瓷晶体四方度  $c_1 a_1^{-1} = 1.012$ , 晶胞体积  $V = 0.1332 \sim 0.1336\text{nm}^3$ , 比无压烧结略为减小。

(3) 纳米晶粒表面空间不对称, 在高压条件下由强电流加热而形成带有一个电子氧空位的  $F^+$  色心, 使烧结体颜色加深。

## 参考文献:

- [1] Soutton W N. Microwave Processing of Ceramic Materials [J]. Am Ceram Soc Bull, 1989, 68(2): 376.
- [2] 李蔚, 高濂, 洪余生, 等. 快速烧结制备纳米 Y-TZP 材料 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 269-274.
- [3] 袁望治, 劳令耳, 田卫, 等. 纳米  $ZrO_2(4Y)$  两次成型常压烧结致密特性及其电导率 [J]. 材料科学与工程, 2000, 18(3): 57-60.
- [4] Brook R J. Ceramic Fabrication Processes [A]. Franklin Wang F Y. Treatise on Materials Science and Technology (Vol. 9) [C]. New York: Academic Press, 1976. 331-364.
- [5] Nich T G, Wadsworth J. Dynamic Grain Growth during Superplastic Deformation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 1469-1472.
- [6] Mayo M J. High and Low Temperature Superplasticity in Nanocrystalline Materials [J]. Nanostructured Materials, 1997, 9: 717-726.
- [7] Yuan Wangzhi, Lao linger, Tian Wei, et al. Effect of Nano- $Al_2O_3$  on the Densification and the Conductivity of Nano- $ZrO_2(4Y)$  Properties of Normal Pressure [A]. Chowdari B V R, Wang Wenji. Solid State Ionics: Materials and Devices [C]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2000. 523-527.
- [8] 李蔚, 高濂, 归林华, 等. 纳米 Y-TZP 材料烧结过程晶粒生长分析 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(4): 607-611.

- [9] 许勤论,侯碧辉,张裕恒.  $ZrO_2$  纳米材料制备及其顺磁特性研究 [J]. 科学通报, 1993, 42(3): 500-503.
- [10] 邱元武,张 波,刘建成. 氧化钇稳定立方氧化锆晶体中空位和杂质的电子结构 [J]. 物理学报, 1993, 42(8): 1297-1301.
- [11] Xin Guo. Effect of DC Voltage on the Microstructure and Electrical Properties of Stabilized-Zirconia [J]. Solid State Ionics, 1997, 99: 143-151.
- [12] 章天金,彭芳明,雷超群,等. 溶胶-凝胶工艺合成  $ZrO_2$  超微粉末的研究 [J]. 无机材料学报, 1996, 11(4): 435-440.

## RAPID SINTERING OF NANOCRYSTALLINE $ZrO_2(4Y)$ POWDER UNDER HIGH PRESSURE

YUAN Wang-zhi<sup>1,2</sup>, TIAN Wei<sup>2</sup>, GUO Jie<sup>3</sup>, LAO Ling-er<sup>2</sup>, WANG Da-zhi<sup>4</sup>, YAO Kun<sup>4</sup>

(1. Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, China;

3. Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China;

4. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Nanocrystalline  $ZrO_2(4Y)$  powders were sintered under 4GPa and at 1000 ~ 1200°C for 2 min. The results show that the relative density of undamaged sintered ceramics body is 99.3%. In the sintering process under high pressure, activation energy is less than that by other method because of the effect of applied pressure on diffusion. The activation energy is about 48kJ/mol. Crystal grains ranges from 40 to 70nm. The  $c_t a_t^{-1}$  size and unit cell volume of the t- $ZrO_2$  is smaller than that sintered under normal pressure. The color of  $ZrO_2(4Y)$  is brown, dark gray and black. The structure of  $ZrO_2(4Y)$  is not homogenous.

**Key words:** nano- $ZrO_2(4Y)$ ; rapid sintering at high pressure; microstructure; color