

文章编号: 1000-324X(2003)02-0373-06

冷冻干燥合成 $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ 及其微观组织的变化

李锐星¹, 殷 澍², 陈 岚¹,
喻克宁¹, 黎少华¹, 梁焕珍¹, 佐藤次雄²

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 东北大学多元物质研究所, 日本仙台, 80-8577)

摘 要: 通过冷冻干燥方法制备了 $ZrO_2-Al_2O_3$, $ZrO_2-Fe_2O_3$ 二元及 $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ 三元体系的前驱物粉末, 研究了不同温度下的相变及微观组织结构, 证明 Fe_2O_3 具有球化晶粒的作用, 并获得了具有均匀细小显微组织的三元体系.

关键词: 冷冻干燥; 相变; 晶粒度; 复相陶瓷; ZrO_2

中图分类号: TB332; TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

通过快速凝固或化学合成方法制备前驱物从而获得亚稳相是目前很多研究的热点^[1,2], 因为通过亚稳结构, 可产生许多用常规方法无法获得的性能, 例如, 高强硬、软磁、半导体、光学等特性; 其次, 利用亚稳相不稳定的特点, 可将其作为一种前驱物来获得所需要的微观组织结构, 例如, 通过控制亚稳定非晶相的结晶过程可得到纳米组织结构; 或由过饱和固溶体及其相变达到所需微观组织及性能.

$ZrO_2-Al_2O_3$ 是一种很有潜力的增韧结构陶瓷, 有关研究已经很多^[3~6], 最近, 有文献报道^[7], 采用喷雾干燥方法获得的亚稳相可使 $t-ZrO_2$ 单一相固溶 40mol% 的 Al_2O_3 , 而平衡状态的固溶度却不足 2 mol%, 但是当温度较高时, 由于 $\gamma-Al_2O_3$ 转变为 $\alpha-Al_2O_3$ 时的核心数量非常少, 遇高温或长时间烧结快速长大, 造成层片状微观组织, 然而, 只有保持均匀、细小的微观组织的结构陶瓷才具有优良的综合性能. Polli 等人^[8,9] 的研究结果表明, 将 Fe_2O_3 引入 Al_2O_3 或 ZrO_2 陶瓷体系中, 具有明显的细化晶粒作用, 这为上述 $ZrO_2-Al_2O_3$ 高固溶度亚稳体系的组织结构细化带来了希望.

本文从硝酸盐的水溶液出发, 首次采用冷冻干燥方法制备前驱物粉末, 研究了 $ZrO_2-Al_2O_3$, $ZrO_2-Fe_2O_3$ 二元及 $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ 三元体系从 500~1400°C 的相变过程及其微观组织结构.

2 实验方法

采用分析纯的 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 作为原材料 (日本关东

收稿日期: 2002-01-17, 收到修改稿日期: 2002-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (59872044)

作者简介: 李锐星 (1962-), 女, 硕士, 副研究员. E-mail: hzliang@home.ipe.ac.cn

化学株式会社), 分别配制摩尔比为 60:40 的 $ZrO_2:Al_2O_3$ 和 $ZrO_2:Fe_2O_3$ 二元体系, 摩尔比分别为 60:32:8 及 60:25:15 的 $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ 三元体系混合盐溶液, 首先将其分别经液氮快速冻结, 然后置于日本产 EYELA FD-5N 冻结干燥机在 $-45^\circ C$ 下干燥. 将干燥后的前驱物粉末松装于白金坩锅中以 $10^\circ C/min$ 的速度加热至所需温度. 热重及差热 (TG-DTA) 通过 RIGAKU TAS-200 进行分析, 采用 SHIMADZU XD-D1 进行 XRD 物相鉴别, JEOL JEM-2000EXII 扫描电镜观察形貌.

3 结果和讨论

3.1 前驱物粉末的热分析(TG-DTA)

图 1 显示了冷冻干燥后前驱物粉末的 DTA 分析结果, 可见四种样品均在 $112\sim 122^\circ C$ 之间有一个明显的吸热峰, 这可能是由于吸附水以及硝酸盐的熔融和部分分解所致, 此时的重量损失近 30%; 在 $226\sim 232^\circ C$ 处出现了第二个吸热峰, 这要归结于硝酸盐的最终分解, 这时的失重在 15~20% 之间; 而在 $467\sim 491^\circ C$ 附近有一个比较小的放热峰, 可推断为非晶态向晶态转变时放热所致, 这时失重不明显. 同时, 只有 $ZrO_2-Al_2O_3$ 体系在 $900^\circ C$ 附近有一个很小的放热峰, 这可能是由于 $m-ZrO_2$ 相变放热所产生的.

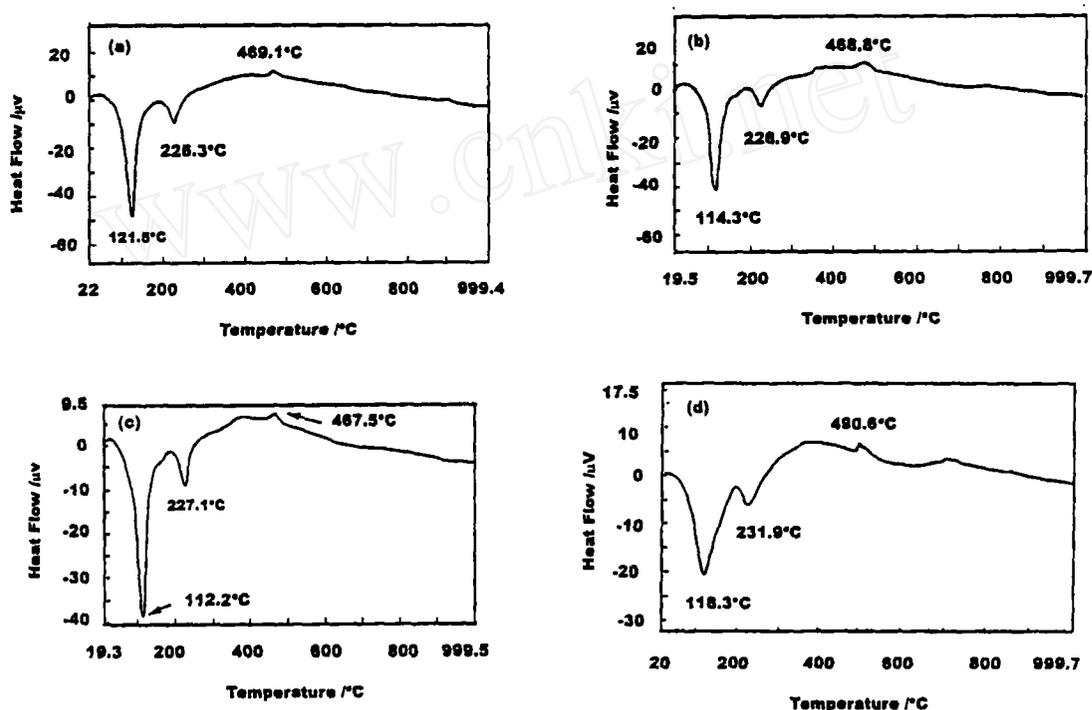


图 1 冷冻干燥前驱物粉末的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA patterns of frozen-drying precursors

(a) $ZrO_2:Al_2O_3$ molar ratio is 60:40; (b) $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ molar ratio is 60:32:8; (c) $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ molar ratio is 60:25:15; (d) $ZrO_2:Fe_2O_3$ molar ratio is 60:40

3.2 相变过程

根据 TG-DTA 分析结果, 四种前驱物粉末均在高于 $460^\circ C$ 才开始结晶, 煅烧实验证明

了这一结论, 表 1 详细列出了上述四种配比的前驱物粉末以 $10^\circ C/min$ 升温至所需温度、保温 5min 后的 X 射线物相分析 (XRD) 结果.

由表可见, $ZrO_2-Al_2O_3$ 体系 $600^\circ C$ 就已析出 $t-ZrO_2$, 形成复相组织, 但 Al_2O_3 相直到 $1000^\circ C$ 才析出, 证明在该实验条件下, Al_2O_3 在 ZrO_2 中的固溶极限已远远超出 2% 的平衡固溶度, 这与文献 [7] 的结果一致. 而对于加入 Fe_2O_3 的二元或三元体系来说, 单一立方二氧化锆固溶体均可保持到 $800^\circ C$, 这不仅表明立方二氧化锆中 $Fe_2O_3(Al_2O_3)$ 的固溶度在超过 40 mol% 的情况下可稳定到 $800^\circ C$; 而且与 Al_2O_3 相比, Fe_2O_3 具有提高立方四方二氧化锆相变温度的作用, 这也可从 $ZrO_2-Fe_2O_3$ 体系直到 $1000^\circ C$ 才析出 $t-ZrO_2$ 得到证实; 同时, 不含 Fe_2O_3 或当含量低于 8% 时, $900^\circ C$ 发生 $m-ZrO_2$ 相变, 而 Fe_2O_3 含量超过 15% 时, $m-ZrO_2$ 于 $1000^\circ C$ 时析出, 可见 Fe_2O_3 还具有推迟析出 $m-ZrO_2$ 的作用. 另外, 由表 1 可发现, 在 $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ 三元体系中, $t-ZrO_2$ 可一直保持到 $1400^\circ C$, 这可归结于 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 共同作用的结果, 而 $ZrO_2-Al_2O_3$ 二元体系 $t-ZrO_2$ 只保持到 $1200^\circ C$, Fe_2O_3 含量超过 40% 的 $ZrO_2-Fe_2O_3$ 体系 $t-ZrO_2$ 只在 $1000^\circ C$ 出现, 持续温度区间最窄.

表 1 烧结后 XRD 分析的物相结果

Table 1 Phases identified by XRD after sintering

| $T/^\circ C$ | $ZrO_2:Al_2O_3$ 60:40 | $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ 60:32:8 | $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ 60:25:15 | $ZrO_2:Fe_2O_3$ 60:40 |
|--------------|-----------------------------------|---|---|-----------------------------------|
| 450 | A | A | A | A |
| 500 | c | c | c | c |
| 600 | c+t | c | c | c |
| 700 | c+t | c | c | c |
| 800 | c+t | c | c | c |
| 900 | c+t+m | c+t+m+ γ -Al+ α -Al | c+t+ γ -Al | c+ γ -Fe+ α -Fe |
| 1000 | c+t+m+ γ -Al+ α -Al | c+t+m+ γ -Al+ α -Al | c+t+m+ γ -Al+ α -Al | c+t+m+ γ -Fe+ α -Fe |
| 1100 | t+m+ γ -Al+ α -Al | t+m+ γ -Al+ α -Al+ γ -Fe | t+m+ γ -Al+ α -Al+ γ -Fe | m+ γ -Fe+ α -Fe |
| 1200 | t+m+ γ -Al+ α -Al | t+m+ α -Al+Al-Fe | t+m+ α -Al+ α -Fe+Al-Fe | m+ γ -Fe+ α -Fe |
| 1300 | m+ α -Al | t+m+ α -Al+Al-Fe | t+m+ α -Al+Al-Fe | m+ α -Fe |
| 1400 | m+o+ α -Al | t+m+ α -Al+Al-Fe | t+m+ α -Al+Al-Fe | m+ α -Fe |

Note: "A" means amorphous; "c", cubic ZrO_2 ; "t", tetragonal ZrO_2 ; "m", monoclinic ZrO_2 ; "o", orthorhombic ZrO_2 ; " γ -Al", γ - Al_2O_3 ; " α -Al", α - Al_2O_3 ; " γ -Fe", γ - Fe_2O_3 ; " α -Fe", α - Fe_2O_3 ; "Al-Fe", $Al_2Fe_2O_6$ (i.e. $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

3.3 显微组织

通过扫描电子显微镜观察了不同体系 $1000 \sim 1400^\circ C$ 烧结后的微观组织变化过程, 图 2 显示了 $ZrO_2-Al_2O_3$ 体系在该温度区间内烧结 5min 后的结果, 可见 $1100^\circ C$ 时还未完全烧结, 高于 $1200^\circ C$ 后开始出现明显的层状结构, 这与文献 [7] 的结果相同.

图 3 为 $ZrO_2-Fe_2O_3$ 体系在相同条件下的烧结结果, 可见其形貌与 $ZrO_2-Al_2O_3$ 体系截然不同, 晶粒呈等轴状, 而且 $1300 \sim 1400^\circ C$ 的晶粒尺寸比 $1100 \sim 1200^\circ C$ 略显细小, 这可能是由于 α -Fe 的晶核数量远多于 γ - Fe_2O_3 所导致的 [7], 因为 $1300^\circ C$ 恰好完成了 γ - Fe_2O_3 向 α - Fe_2O_3

的相变(见表1). 延长烧结时间的结果见图4, 烧结0.5~2h, 晶粒尺寸变化不明显, 延长至15h晶粒有所长大, 但幅度不大.

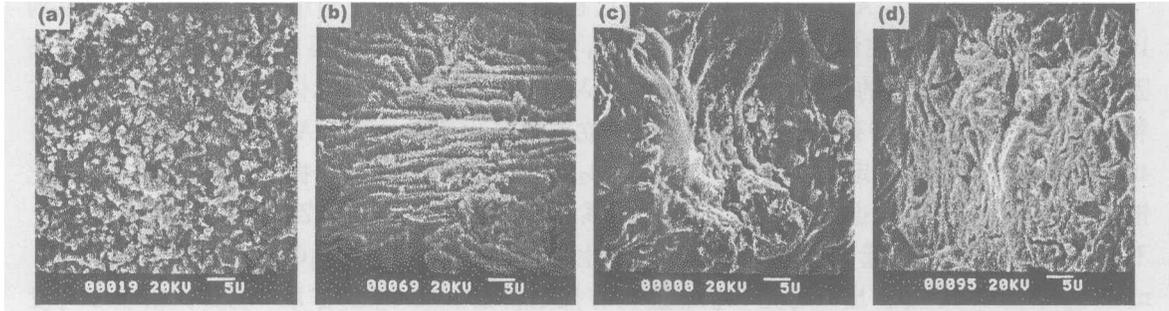


图 2 $ZrO_2:Al_2O_3$ 摩尔比为 60:40 以 $10^\circ C/min$ 加热至不同温度烧结 5min 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of $ZrO_2:Al_2O_3$ (molar ratio is 60:40) heated to different temperatures with $10^\circ C/min$ and sintered for 5min
(a) $1100^\circ C$; (b) $1200^\circ C$; (c) $1300^\circ C$; (d) $1400^\circ C$

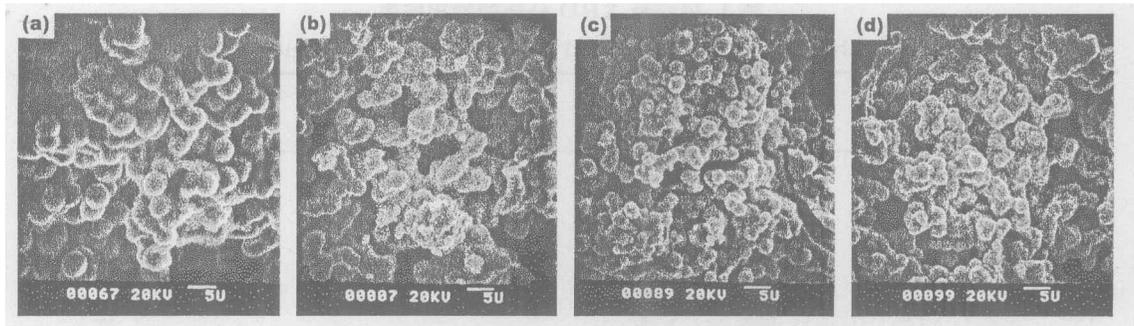


图 3 $ZrO_2:Fe_2O_3$ 摩尔比为 60:40 以 $10^\circ C/min$ 加热至不同温度烧结 5min 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM photographs of $ZrO_2:Fe_2O_3$ (molar ratio is 60 : 40) heated to different temperatures with $10^\circ C/min$ and sintered for 5min
(a) $1100^\circ C$; (b) $1200^\circ C$; (c) $1300^\circ C$; (d) $1400^\circ C$

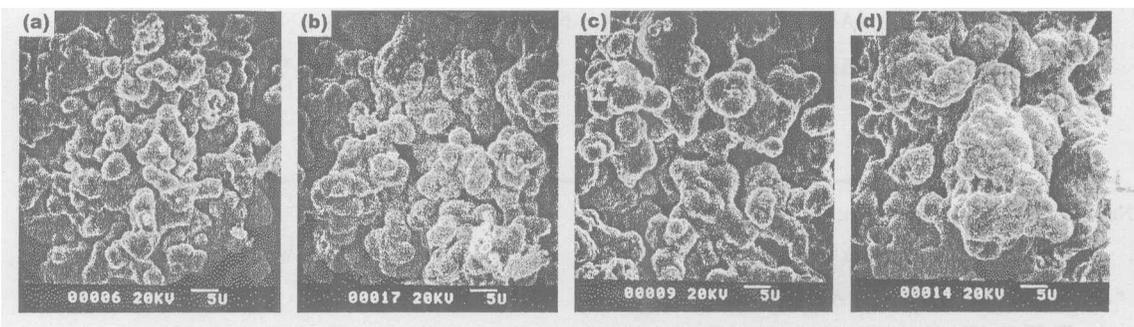


图 4 $ZrO_2:Fe_2O_3$ 摩尔比为 60:40 在 $1400^\circ C$ 下不同烧结时间的 SEM 照片
Fig. 4 SEM photographs of $ZrO_2:Fe_2O_3$ (molar ratio is 60:40) heated to $1400^\circ C$ and sintered for different time
(a) 0.5h; (b) 1h; (d) 2h; (d) 15h

图 5 显示了 $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ 摩尔比为 60:32:8 体系的显微组织, $1100^\circ C$ 未完全烧结, 当温度达到 $1400^\circ C$ 时可看出晶粒有球化的趋势, 从图 6 可看出, 烧结时间超过 0.5h 后, 晶粒开始明显球化, 直到 15h, 晶粒尺寸无明显变化. 这是因为尽管相变已于 $1200^\circ C$ 完成(见

表 1), 但晶粒发育尚未结束, 而且由于 $t-ZrO_2$, $m-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$ 和 $Al_2Fe_2O_6$ 四种物相互制约, 抑制生长, 长时间烧结不仅不会造成组织粗化, 由图 6(d) 可见, 反而提高了样品的致密度.

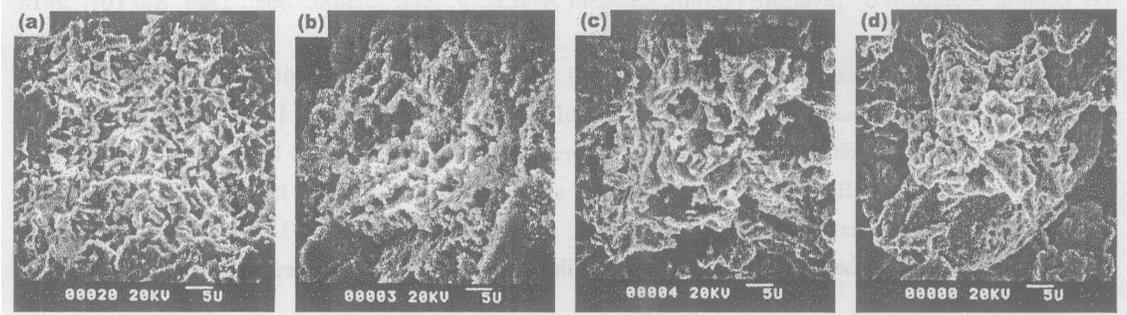


图 5 $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ 摩尔比为 60:32:8 以 $10^\circ C/min$ 加热至不同温度烧结 5min 的 SEM 照片
Fig. 5 SEM photographs of $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ (molar ratio is 60:32:8) heated to different temperatures with $10^\circ C/min$ and sintered for 5min

(a) $1100^\circ C$; (b) $1200^\circ C$; (c) $1300^\circ C$; (d) $1400^\circ C$

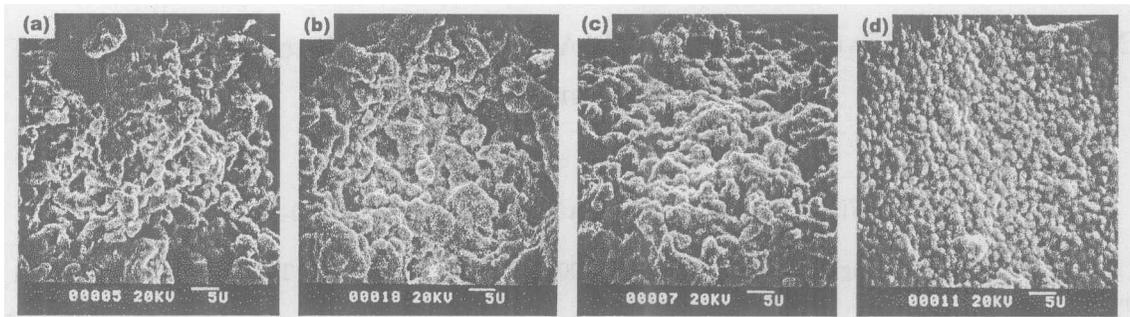


图 6 $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ 摩尔比为 60:32:8 在 $1400^\circ C$ 下不同烧结时间的 SEM 照片
Fig. 6 SEM photographs of $ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3$ (molar ratio is 60:32:8) heated to $1400^\circ C$ and sintered for different time

(a) 0.5h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 15h

4 结论

1. $ZrO_2-Al_2O_3$, $ZrO_2-Fe_2O_3$ 二元及两种配比的 $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ 三元混合硝酸盐水溶液经 $-45^\circ C$ 冷冻干燥后的前驱物粉末均为非晶态, $460^\circ C$ 以上才发生晶态相变.

2. 对于 $ZrO_2-Al_2O_3$ 二元体系, $600^\circ C$ 开始发生立方向四方二氧化锆的相变, $1000^\circ C$ 时析出 Al_2O_3 , 微观组织具有明显层片状结构.

3. $Fe_2O_3(Al_2O_3)$ 在单一立方二氧化锆相中的溶解度于 $800^\circ C$ 至少可达 40mol%, 其次, 只要有 Fe_2O_3 存在, 立方向四方二氧化锆的转变温度都可提高到 $900^\circ C$ 以上.

4. Fe_2O_3 在 $ZrO_2-Fe_2O_3$ 或 $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ 体系中均具有显著的球化晶粒的作用.

5. 对于 $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ 三元体系, 经 $1400^\circ C$ 长达 15h 的烧结, 可获得由 $t-ZrO_2$, $m-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$ 和 $Al_2Fe_2O_6$ 四种物相及均匀细小的等轴晶粒组成的致密度较高的复相陶瓷.

参考文献

- [1] Gandhi Ashutosh S, Jayaram Vikram, Chokshi Atul H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(10): 2513–2518.
- [2] Balmer Mari Lou, Lange Fred F, Levi Carlos G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**(8): 2069–2075.
- [3] Cervera M M, Escobar M, Caracoche M C, *et al. Hyperfine Interactions*, 1999, **120/121**: 469–474.
- [4] Sato E, Morioka H, Kuribayashi K, *et al. Materials Science Forum*, 1999, **304–306**: 459–464.
- [5] Smyser B M, Sisson R D. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1998, **bf 19 (n4)**: 445–452.
- [6] Wang X-L, Fernandez-Baca J A, Hubbard C R, *et al. Physica B*, 1995, **213&214**: 824–826.
- [7] Balmer Mare Lou, Lange Fred F, Jayaram Vikram, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78 (6)**: 1489–1494.
- [8] Polli A D, Lange F F, Levi C G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(7): 1945–1955.
- [9] Narwankar Pravin K, Lange Fred F, Levi Carlos G, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(7): 1684–1690.

Microstructure Evolution of $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ Materials Synthesized by Frozen-drying

LI Rui-Xing¹, YIN Shu², CHEN Lan¹,
YU Ke-Ning¹, LI Shao-Hua¹, LIANG Huan-Zhen¹, SATO Tsugio²

(1. Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China; 2. IMRAM, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

Abstract: Precursor powders of $ZrO_2-Al_2O_3$, $ZrO_2-Fe_2O_3$ and $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ systems were produced by frozen-drying. Their phases transformation and microstructure were developed at different temperatures and sintering durations. Microstructure with fine grains was obtained in the $ZrO_2-(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ system for the composition ($ZrO_2:Al_2O_3:Fe_2O_3=60:32:8$ mol%) sintered at 1400°C for 15h. The results obtained show that Fe_2O_3 has the effect of glomeration of grains in ZrO_2 base ceramic materials.

Key words frozen-drying; phases transformation; grains degree; multiphase ceramic; ZrO_2