

# 细晶 (Y/Ce, Mg)-PSZ/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷制备工艺及性能的研究\*

马亚鲁<sup>†</sup> 袁启明 谈家琪 朱宣惠

<sup>†</sup>(天津大学化学系 天津 300072)

(天津大学材料科学与工程系 天津 300072)

## 摘 要

在化学共沉淀法制备细晶 PSZ 陶瓷的基础上, 用工业 ZrO<sub>2</sub> 作原料, 以 MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 及  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为复合稳定剂及添加剂, 采用机械球磨混合法, 并在制备过程中部分用去离子水代替乙醇作为球磨介质, 探讨了水磨混合法制备粉料的可行性. 实验结果表明: 在较低的固溶烧结温度 ( $\leq 1550^\circ\text{C}$ ) 下, 经  $1100^\circ\text{C}$  适当时间热处理, 亦可制备出具有较好力学性能的细晶 PSZ 陶瓷材料, 其室温强度约 700MPa, 断裂韧性在  $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  左右; 在 ( $180^\circ\text{C}$ , 1MPa) 水热条件下, 采用 CeO<sub>2</sub> 作复合稳定剂的 PSZ 陶瓷材料要比 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合稳定的 PSZ 材料更具有良好的抗水化性.

**关键词** 细晶 (Y/Ce, Mg)-PSZ/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷, 工业 ZrO<sub>2</sub>, 机械球磨混合法, 力学性能, 抗水化性

**分类号** TB 323

## 1 引言

用化学共沉淀法制备的细晶 PSZ (Partially Stabilized Zirconia) 陶瓷突破了传统 Mg-PSZ 的配方组成和制备工艺<sup>[1,2]</sup>, 通过提高 MgO 的加入量和制备超细粉末来降低固溶烧结温度 ( $\leq 1550^\circ\text{C}$ ), 同时采用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 复合稳定和添加  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成镁铝尖晶石异相粒子等措施, 获得了高性能的细晶 PSZ 陶瓷.

为适应工业生产, 本工作以工业 ZrO<sub>2</sub> 为原料, 用机械球磨混合法制备粉料, 在制备过程中部分用去离子水代替乙醇作为球磨介质. 配方组成以文献 [1] 中优化出来的 M13-S 为基础, 并借鉴 TZP 材料中以 CeO<sub>2</sub> 作稳定剂的 Ce-TZP 材料的相变临界尺寸比 Y-TZP 要大得多, 可采用工业原料制备的研究成果<sup>[3]</sup>, 考虑到 CeO<sub>2</sub> 价格便宜, 加入量相对较多, 易使组份混合均匀等优点, 将 CeO<sub>2</sub> 亦作为复合稳定剂引入到 Mg-PSZ 材料中. 对所设计工艺制得的粉料及其材料的性能、结构进行考察与对比, 以检验所提出的制备工艺的可行性.

## 2 实验方法

以工业 ZrO<sub>2</sub>, 化学纯 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、轻质 MgO 和超细级  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 用机械球磨混合法制备粉料. 设计了醇磨 (简记为 CM)、部分水磨 (SM) 二种粉制备工艺 (见图 1). 配方设

\* 1997-07-04 收到初稿, 1997-09-17 收到修稿

定见表 1.  $\text{CeO}_2$  的加入量是根据 TZP 材料强度达峰值时, Y-TZP 中  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的加入量分别为 2.3~2.5mol% 和 12mol% 的研究成果<sup>3)</sup> 来确定的, 即 1mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  约相当于 5mol%  $\text{CeO}_2$  的稳定作用. 各组试样先经粉料等静压造粒、干压和等静压成型制成  $\phi 66 \times 8 \text{mm}$  的圆片, 然后在空气中经  $1550^\circ\text{C}$ , 4h 烧成, 随炉冷却至室温. 将烧结试样加工成尺寸为  $2.5 \times 5 \times 25 \text{mm}$  的试条. 试条置于埋料中, 于  $1100^\circ\text{C}$  热处理 0~24h. 用三点弯由法和 SENB 三点弯曲法分别测定试样的抗弯强度和断裂韧性. 利用 XRD、SEM、TEM 进行物相和显微结构分析.

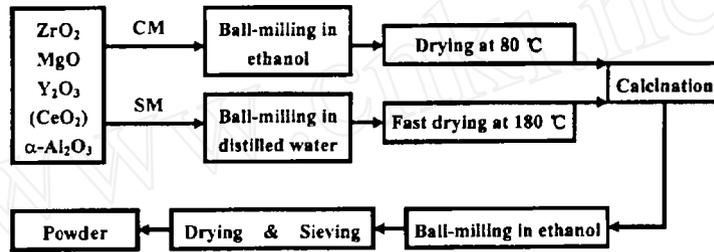


图 1 机械混磨制备粉末工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of powder preparation by mechanical milling-mixing

表 1 配方组成与制备工艺

Table 1 Compositions and preparing processes of samples

Sample	Composition x%					Processing
	MgO	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	CeO <sub>2</sub> *	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	
A <sup>[1]**</sup>	18	82	1	-	5	Coprecipitation
B	18	82	1	-	5	CM
C	18	82	1	-	5	SM
D	18	82	-	5	5	SM

\*  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are additional; \*\* Sample A I.E. Sample M13-S of reference [1]

### 3 结果与讨论

#### 3.1 制备工艺对粉料性能的影响

图 1 给出了所设计的醇磨 (CM) 和部分水磨 (SM) 两种工艺的流程图. 其中 CM 粉料煅烧前后的球磨, 均采用乙醇作介质, 而 SM 粉料煅烧前的球磨, 以去离子水替代乙醇作为介质, 煅烧后仍用乙醇作介质球磨, 以打散干燥、煅烧过程中产生的硬团聚. 此工艺减少了乙醇的用量, 简化了工艺.

对于表 1 中 A、B、C、D 四种试样的粉料, 测定其煅烧后的灼减量分别为 25.82%、1.71%、3.98% 和 4.01%. 显然, 采用化学共沉淀法制备的粉料 A, 煅烧前是以氢氧化物干凝胶的形式存在, 煅烧后氢氧化物脱水转化为氧化物, 故灼减量较大 (25.82%). 采用 CM 工艺的 B 试样, 灼减量 (1.71%), 主要是球磨过程中引入的尼龙罐磨下的碎屑等有机物的挥发所致. 而采用 SM 工艺的 C、D 试样, 灼减量中减去上述这一部分后, 还有约 2.27%~2.30% 的灼减损失, 这可能是由于长时间机械水磨混合, 部分水分子与  $\text{ZrO}_2$  等氧化物发生机械化学反

应, 产生 Zr-OH 等键合作用, 此非架桥羟基在煅烧过程中将发生如下反应<sup>[4]</sup>:  $Zr-OH+HO-Zr \rightarrow Zr-O-Zr+H_2O$ , 在呈现出少量灼减量的同时, 还会使粉料中含有少量硬团聚体, 需经煅烧后的醇磨过程来加以消除.

此外, 水磨料烘干时, 由于水的表面张力作用, 颗粒间将相互靠近, 易形成团聚, 为此采用 180°C 快速干燥工艺, 使大量水分子迅速气化、蒸发, 从而避免团聚产生. 同时也克服了 MgO 由于密度小而分层的现象, 使粉料的均匀性得到保证.

图 2 给出了不同工艺制备的粉料的 TEM 照片. 可以看出, 采用化学共沉淀法制备的粉料 A, 颗粒尺寸较小, 平均在 0.05 $\mu\text{m}$  左右, 颗粒形状近似球形, 且分散性好. 采用工业 ZrO<sub>2</sub> 原料, 用 CM、SM 工艺制备的 B、C、D 粉料, 颗粒尺寸较化学共沉淀法制备的要粗些, CM 的 B 粉料粒径在 0.15 $\mu\text{m}$  左右, SM 的 C、D 粉料粒径为 0.15~0.20 $\mu\text{m}$ , 三种粉料的颗粒形状均接近球形, 且分散性较好.

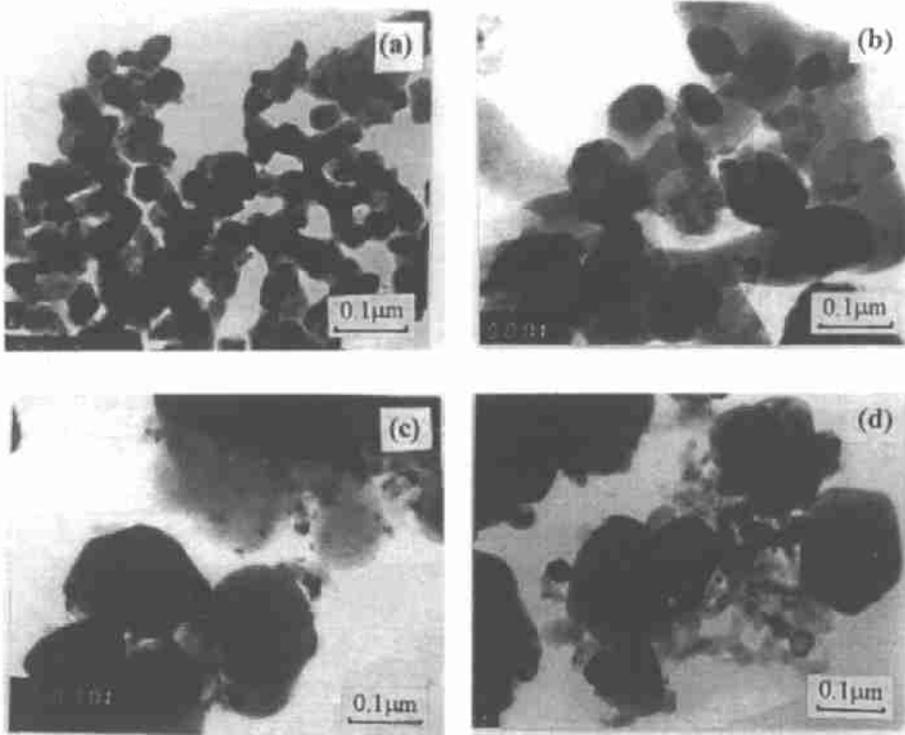


图 2 不同工艺制备的粉末 A、B、C、D 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of powder A, B, C, D prepared by different processes

### 3.2 粉料烧结性能比较

四种粉料的烧结性能列于表 2. 可以看出, 不同工艺制备的粉料均可在 1550°C, 2~4h 内烧结致密, 相对体积密度达 98% 以上. 烧结试样的 XRD 分析结果表明, 添加的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒与等当量的 MgO 反应生成了 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 等稳定剂全部固溶于 ZrO<sub>2</sub> 晶格中, 相组成以 c-ZrO<sub>2</sub> 相为主.

从烧结试样自然表面的 SEM 照片上看 (图 3), 工业 ZrO<sub>2</sub> 机械球磨混合制备的 B、C、D 试样, 和化学共沉淀法制备的 A 试样, 晶粒尺寸非常接近, 均为 2~5 $\mu\text{m}$ , MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石

颗粒均匀分布于晶粒内和晶界上, 以上实验结果表明, 采用工业  $ZrO_2$  作为主要原料, 利用机械球磨混合工艺, 同样可以得到细晶的陶瓷结构. 由表 2 及图 2、3 看出, B、C、D 粉料粒径比 A 粉料的大 3~4 倍, 而烧结体的晶粒尺寸相近, 其原因可归结于化学共沉淀法制备的粉料活性大, 在烧结过程中易成核长大所致.

表 2 粉末的烧结性能

Table 2 Sintering properties of powders

Sample	Before sintering		Sintering schedule	After sintering		Main phase
	Grain size / $\mu\text{m}$	Green density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		Grain size / $\mu\text{m}$	Bulk density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
A	0.05	3.16	1550°C, 2h	2~5	5.56	c-ZrO <sub>2</sub>
B	0.15	3.27	1550°C, 4h	2~5	5.55	c-ZrO <sub>2</sub>
C	0.15~0.20	3.24	1550°C, 4h	2~5	5.54	c-ZrO <sub>2</sub>
D	0.15~0.20	3.26	1550°C, 4h	2~5	5.56	c-ZrO <sub>2</sub>

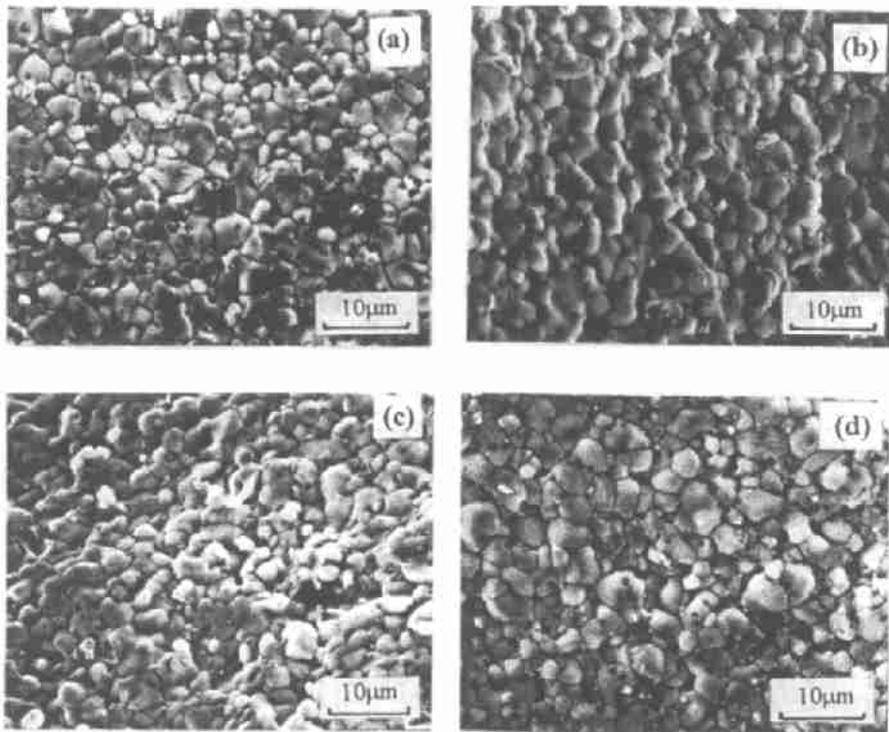


图 3 A、B、C、D 烧经试样自然表面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of the surface of A, B, C, D samples

### 3.3 烧结体力学性能

对于 PSZ 材料而言, 烧结之后的热处理工艺是调整内部相组成、改善其性能的重要环节. 为适应工业生产, 热处理时间不宜过长. 图 4 给出所设计的四种试样的力学性能与热处

理时间的关系曲线. 由图看出, 四种试样均在较短时间内 ( $\leq 24$ h) 达到强度、韧性的峰值. 由图 4(a) 示出, 在配方组成相同, 氧化钇、氧化镁复合稳定的试样中, 化学共沉淀法制备的 A 试样在热处理 24h 处达室温强度峰值 (约 800MPa); 采用 CM 工艺制备的 B 试样与采用 SM 工艺制备的 C 试样, 室温强度均在 12h 处达到峰值, 分别为 705MPa 和 675MPa. 对于用 5mol%CeO<sub>2</sub> 代替 1mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作稳定剂的氧化钇、氧化镁复合稳定的试样 D, 强度峰值出现在 20h 处, 可达 688MPa. 图 4(b) 示出, 四种试样的韧性值都较高, 且在较宽的时间范围内保持在较高水平上.

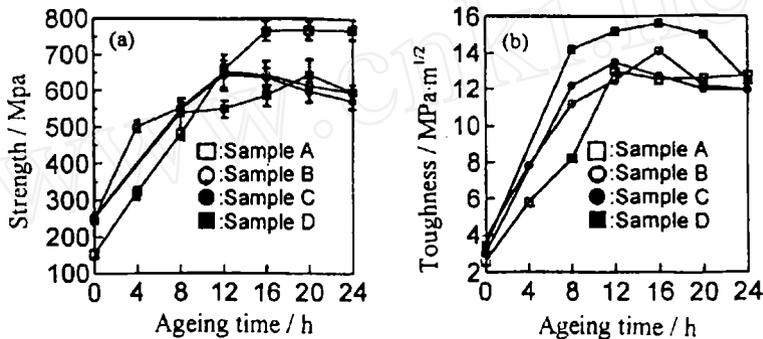


图 4 试样 1100°C 热处理条件下力学性能 - 时间关系曲线

Fig. 4 Relationship between mechanical properties and ageing time at 1100°C for the samples

(a) Strength curve; (b) Toughness curve

由图 4 分析得出: (1) PSZ 材料之所以在热处理过程中力学性能发生变化, 主要归结于材料相组成和内在显微结构的调整. 其中作为加入量较多的 MgO, 起到降低固溶烧结温度, 使材料以 c-ZrO<sub>2</sub>(SS) 固溶体的形式保留下来; 而 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 的复合稳定作用在材料热处理过程中得以充分表现. 材料经适时热处理和复合稳定效应, 发生亚共析分解反应 (c-ZrO<sub>2</sub>(SS) → t-ZrO<sub>2</sub>(SS) + MgO), 使得 t-ZrO<sub>2</sub> 析出体不断成核、长大到临界相变尺寸, 从而有效发挥其应力诱导相变增韧作用. 这一点已在文献 [5] 中详细论述, 此处不赘述. 材料在热处理时间范围内强度、韧性的增减过程正是 t-ZrO<sub>2</sub> 析出体不断成核、长大, 优化调整过程的外在表现. (2) 图 4(a) 示出材料强度随热处理时间变化增减趋势较大, 而韧性值在较宽热处理时间范围内均保持较高数值 (见图 4(b)). 对于细晶 PSZ 材料而言, 大量微裂纹的存在是导致这一现象的根源. 微裂纹在断裂过程中易于连接贯通, 从而限制了材料强度的进一步提高; 而微裂纹的存在却对材料韧性提高有积极贡献作用 [5]. (3) 图 4 还表明, 以工业 ZrO<sub>2</sub> 为原料, 采用机械混磨工艺, 在制备过程中部分以去离子水代替乙醇作为研磨介质, 同样可制备出力学性能较好的 PSZ 陶瓷材料. 从简化工艺、降低成本方面, 为细晶 PSZ 材料的工业实用化探索出了一条重要途径.

### 3.4 抗水化性

Y-TZP 材料暴露于空气中, 于 150~400°C 的中温下, 特别是潮湿和水蒸汽存在的情况下, 材料强度严重衰减及相组成的不稳定性很大程度上限制了其实际应用 [6]. 与 Y-TZP 材料相比, Mg-PSZ 经水热处理后, 强度和相组成的变化不大, 表明 Mg-PSZ 具有较好的抗水化性 [7]. 对于所制备的复相细晶 PSZ 陶瓷而言, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入是否促进了材料老化反应的进程? 而将 CeO<sub>2</sub> 替代 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为复合稳定剂能否提高材料的抗水化性? 针对所制备的试样 C、D, 探讨复合稳定细晶 PSZ 陶瓷的抗水化性.

首先将 C、D 试样于 1100°C 热处理条件下使其力学性能达其峰值范围内, 而后将试样于 (180°C, 1MPa) 的水热条件下分别处理 10h 和 20h 后, 利用三点弯曲法测定不同条件下的抗弯强度  $\sigma_f$  (见图 5), 利用 XRD 法分析材料中  $m\text{-ZrO}_2$  相的变化 (见图 6).

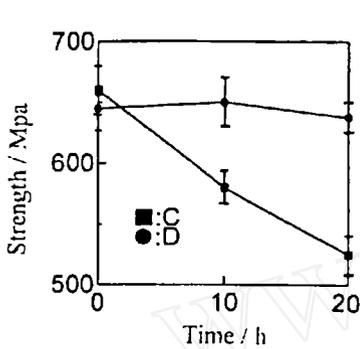


图 5 微晶 PSZ 材料强度随水热处理 (180°C, 1MPa) 时间的变化

Fig. 5 Flexural strength vs time of hydrothermal treatment at 180°C, 1MPa for fine-grained PSZ ceramics

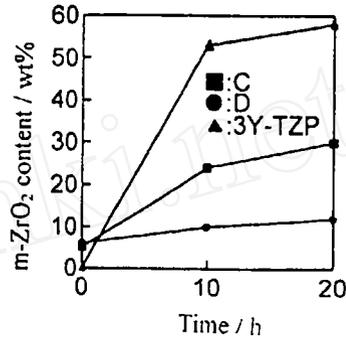


图 6 C、D、3Y-TZP 试样单斜相含量随热处理 (180°C, 1MPa) 时间的变化

Fig. 6 Monoclinic phase content after hydrothermal ageing of sample C and D in an autoclave with water vapour at 180°C and 1MPa. Values for 3Y-TZP after Hirano & Inada<sup>[8]</sup>

由图 5 看出, 所制备的微晶 PSZ 材料在 (180°C, 1MPa) 的水热条件下热处理 20h, 强度的衰减变化不大. 特别是 (Ce, Mg)-PSZ 材料 (D 状样) 强度并不衰减; 相比之下, (Y, Mg)-PSZ 材料 (C 试样) 则有一定程度的衰减, 这可能与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的存在有关. 文献 [8] 在探讨 Y-TZP 材料水热条件下相失稳的水化机理中, 指出水热条件下  $\text{Y}_2\text{O}_3$  与水中  $\text{OH}^-$  离子反应生成  $\text{YO}(\text{OH})$  水合物, 从而使  $t\text{-ZrO}_2$  相失稳, 材料力学性能大幅度衰减. 至今关于 Y-TZP 水化老化机理仍说法不一, 但用  $\text{CeO}_2$  替代  $\text{Y}_2\text{O}_3$  制备的 Ce-TZP 材料, 在抗水化性方面有很大改善 [6].

图 6 示出水热条件下 (180°C, 1MPa 水浴) 3Y-TZP 材料 [8] 及 C、D 材料的单斜相变化的关系曲线. 其中 (Ce, Mg)-PSZ 材料 (D 试样) 单斜相含量随热处理时间变化最小, 而 3Y-TZP 材料的单斜相增加最快 [8], (Y, Mg)-TZP 材料 (C 试样) 介于二者之间. 这表明: (1) (Ce, Mg)-PSZ 材料比起 (Y, Mg)-PSZ 有较好的抗水化老化性; (2) 复合稳定细晶 PSZ 材料比起 TZP 材料更具有良好的抗水化性. 这可能与材料的组成和其内在结构有关. PSZ 材料中  $t\text{-ZrO}_2$  析出体在立方相晶粒中相互孤立存在, 与 Y-TZP 材料的各晶粒均以亚稳  $t\text{-ZrO}_2$  相存在相比, 其抗水化性要好.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  组份不论在 Y-TZP 还是复合稳定 (Y, Mg)-PSZ 材料中, 都有与水分子中  $\text{OH}^-$  离子反应的可能性. 从而降低了  $t\text{-ZrO}_2$  的稳定性. 而  $\text{CeO}_2$  的存在, 则在很大程度上改善了 TZP 或 PSZ 材料的抗水化性.

#### 4 结论

1. 用工业  $\text{ZrO}_2$  作原料, 采用机械球磨混合工艺, 同样可获得在较低温度下 ( $\leq 1550^\circ\text{C}$ ) 固溶烧结的细晶 ( $2\sim 5\mu\text{m}$ ) 立方稳定氧化锆 (CSZ) 陶瓷. 经 1100°C 适当时间热处理的 (Y, Mg)-PSZ 材料, 室温强度约 700MPa, 韧性在  $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  左右. 与采用化学共沉淀法制备的

相同配方组成的材料相比, 其显微结构相接近, 室温强度略低, 但韧性较高.

2. 机械混磨法制备粉料的工艺中, 在制备过程中部分用去离子水代替乙醇作球磨介质, 所得粉料的颗粒大小及分散与醇磨工艺差距不大. 其烧结体的显微结构和力学性能也很接近, 说明部分水磨工艺是可行的.

3. 采用 CeO<sub>2</sub> 作复合稳定剂同样可制备出强度在 680MPa, 韧性为 15MPa·m<sup>1/2</sup> 左右的细晶 PSZ 陶瓷材料. 配方组成中 CeO<sub>2</sub> 的加入量相对较多, 易于各组份混合均匀, 且 CeO<sub>2</sub> 的价格便宜, 有利于工业化生产.

4. 采用 CeO<sub>2</sub> 作复合稳定剂的 (Ce, Mg)-PSZ 细晶材料比 (Y, Mg)-PSZ 材料具有良好的抗水化性.

### 参 考 文 献

- 1 马亚鲁, 王树强, 谈家琪等. 硅酸盐学报, 1995, 23 (4): 495-500
- 2 马亚鲁, 张国亮, 王树强等. 硅酸盐学报, 1996, 24 (1): 38-44
- 3 Nettleship I, Stevens R. *Int J Technology Ceramics*, 1987, 3 (1): 1-5
- 4 Jone S L, Norman C J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71 (4): c-190-c-191
- 5 马亚鲁. [博士论文], 天津大学研究生院, 1997 年 3 月
- 6 Hernandez M T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74 (4): 1254-1258
- 7 Swain M V. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, 4: 848-850
- 8 Hirano M. *Br. Ceram. Trans. J.*, 1992, 91 (5): 139-147

## Process and Properties of Fine-grained (Y/Ce, M)-PSZ/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ceramics

MA YA-Lu<sup>†</sup> YUAN Qi-Ming TAN Jia-Qi ZHU Xuan-Hui

(Department of Materials Science and Engineering, Tianjin University Tianjin 300072 China)

<sup>†</sup>(Department of Chemistry, Tianjin University Tianjin 300072 China)

### Abstract

Compared to fine-grained PSZ ceramics prepared by coprecipitation, the costabilized (Y, Mg)-PSZ and (Ce, Mg)-PSZ with MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel additions were developed, in which industrial zirconia was used as the main starting material. Powders were prepared by mechanical milling-mixing process. During mixing process, distilled water was partially used as ball-milling medium instead of ethanol. Feasibility for milling-mixing in distilled water was studied. The experimental results showed that fine-grained PSZ ceramics sintered at low solid solution temperature ( $\leq 1550^\circ\text{C}$ ) could be achieved by mechanical mixing process, as well as coprecipitation. These materials had good mechanical properties: the flexural strength and fracture toughness at room temperature were about 700MPa and 15MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively. After hydrothermal treatment (180°C, 1MPa, in distilled water) up to 20h, (Ce, Mg)-PSZ materials exhibited much better thermal stability than (Y, Mg)-PSZ ceramics.

**Key words** fine-grained (Y/Ce, Mg)-PSZ/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics, industrial zirconia, mechanical milling-mixing process, mechanical properties, thermal stability