

文章编号: 1000-324X(2002)02-0283-05

由 $\text{SiO}_2/3\text{Y-TZP}$ 包裹复合粉体制备 $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$ 细晶陶瓷

王士维, 荣天君, 黄校先, 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 对湿化学法制备的 $\text{SiO}_2/3\text{Y-TZP}$ 包裹复合粉体进行了热压烧结研究, 并利用 X 射线衍射和透射电镜表征了烧结体的物相和显微结构. 在低于 1300°C , 复合粉体发生瞬时粘性烧结, 材料密度迅速提高; 随着烧结温度的升高, SiO_2 和 ZrO_2 发生反应生成 ZrSiO_4 . 在 1500°C 热压条件下, 制备了平均晶粒尺寸为 350nm 的 $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$ 细晶复相材料. 我们认为, 在烧结过程中形成的第二相 ZrSiO_4 , 特别是 SiO_2 包裹层对抑制基体晶粒长大起主要作用.

关 键 词: 包裹粉; 热压; $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

自七十年代以来, 随着陶瓷原料的纯化、陶瓷工艺及理论的发展、显微分析手段的进步以及相关学科的推动, 陶瓷材料研究得到了长足的发展, 并朝着多相和纳米复相陶瓷的方向发展^[1]. 颗粒弥散型复相材料是典型的多相复合陶瓷材料之一, 但传统的机械混合工艺难以使弥散的第二相均匀地分布于基体之中, 势必造成烧成材料的结构不均匀和性能的不稳定, 从而直接影响陶瓷材料作为结构部件的使用可靠性. 近年来, 在陶瓷基复相材料领域中, 包裹粉体的制备和应用引起了人们的关注. 应用粉末包裹技术的主要目的是在基体中引入均匀分布的烧结助剂、第二相添加剂或纳米复相材料的某一组份, 烧结包裹粉体所制备的材料, 其结构要比传统工艺(机械混合)所制备的材料均匀得多. Sacks 等^[2]通过控制正硅酸乙酯的水解制备了氧化硅包裹氧化铝的复合粉体和结构均匀的 Mullite/ Al_2O_3 复相材料. 作者^[3]采用悬浮-凝胶相结合的湿化学新工艺, 通过控制 ZrO_2 悬浮液的稳定性以及正硅酸乙酯的水解-沉积等胶体化学因素, 制备了 SiO_2 包裹的 3Y-TZP 复合粉体. 本文将研究热压烧结 $\text{SiO}_2/3\text{Y-TZP}$ 包裹复合粉体, 旨在考察 SiO_2 包裹层以及生成新的第二相 ZrSiO_4 对基体晶粒长大的抑制作用, 以制备 $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$ 细晶陶瓷.

2 实验过程

2.1 材料制备

收稿日期: 2001-03-14. 收到修改稿日期: 2001-05-07

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动经费

作者简介: 王士维(1964-), 男, 博士, 副研究员.

共沉淀法制备了 3Y-TZP 粉体, 并调制成稳定分散的悬浮液; 通过控制影响正硅酸乙酯 (TEOS) 水解以及水解产物在 3Y-TZP 颗粒表面沉积的各种因素, 合成了无定形 SiO_2 包裹的 3Y-TZP 粉体^[3]. 包裹粉的组成为 SiO_2 和

3Y-TZP, 在高温下 SiO_2 与 ZrO_2 反应生成 ZrSiO_4 , 最终材料的组成为 30vol% ZrSiO_4 , 70vol%3Y-TZP(记为 TZ30). 将包裹粉装入石墨模具进行热压烧结, 采用氮气作为保护气, 烧结温度为 1200~1600°C, 保温 1h, 保温压力为 25MPa. 为了考察 SiO_2 包裹层和夹杂物对 3Y-TZP 晶粒长大的抑制作用, 按如下二种方法制备材料, 作对比实验: (1) 共沉淀法制备的 3Y-TZP 粉末, 在 1500°C 温度下热压 1h 制备了 3Y-TZP 材料; (2) 采用市售的锆英石粉末 (经球磨粒度大小为 2~3 μm) 和 3Y-TZP 粉体, 球磨混合, 烘干, 过筛, 热压 (1500°C, 1h) 得到锆英石含量为 30vol% 的 ZrSiO_4 /3Y-TZP 复相陶瓷 (记为 ZZ30).

2.2 分析方法

排水法测量烧结体的密度, 在计算相对密度时, 取 SiO_2 的理论密度为 2.2g/cm³, ZrSiO_4 的理论密度为 4.67g/cm³, 四方氧化锆理论密度为 6.068g/cm³. 采用 X 射线衍射仪检测烧结体的物相组成, 透射电镜观察材料的显微结构.

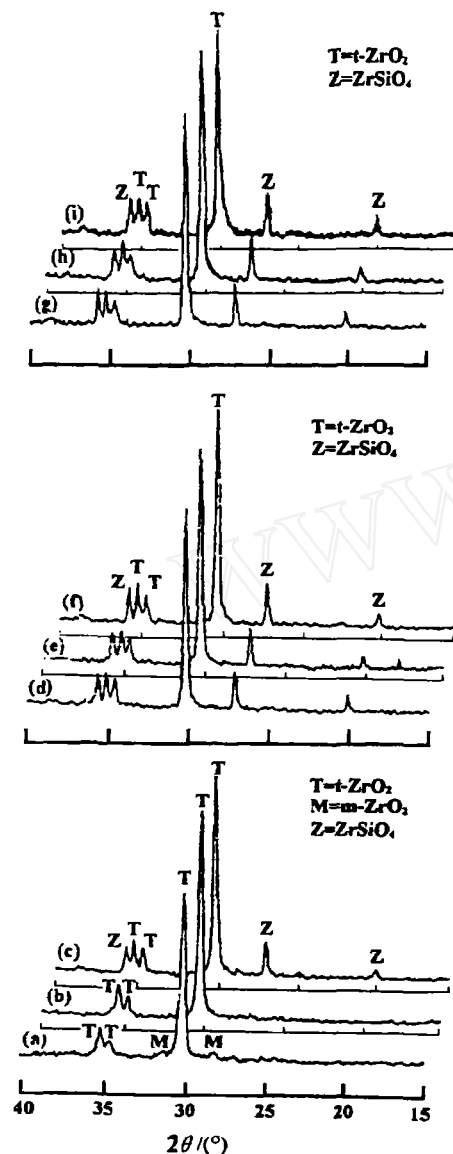


图 1 包裹粉在不同温度保温 1h 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of 30vol% ZrSiO_4 , 70vol%3Y-TZP(TZ30) hot-pressed at different temperatures for 1h

- (a) 1200°C; (b) 1250°C; (c) 1300°C; (d) 1350°C; (e) 1400°C; (f) 1450°C; (g) 1500°C; (h) 1550°C; (i) 1600°C

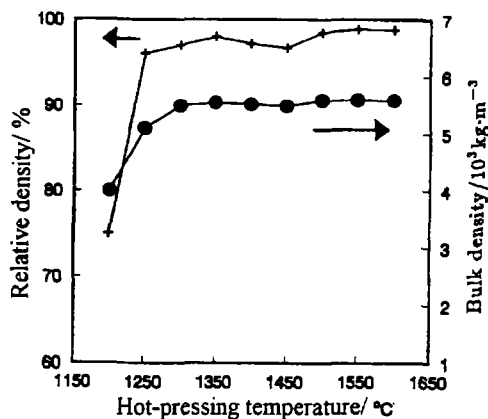


图 2 TZ30 材料的体积密度和相对密度随热压温度的变化关系

Fig. 2 Relative density and bulk density of TZ30 samples hot pressed at different temperatures

3 结果和讨论

3.1 物相演变

在 1250°C 热压烧结的样品中, 氧化锆主要是以四方相存在; 氧化硅与氧化锆尚未发生反应形成锆英石 (ZrSiO_4), 在 1300°C 以下 (图 1(a),(b)) 未出现鳞石英或方石英的结晶峰 (鳞石英和方石英的特征峰分别在 $d=0.412$ 、 0.405nm), 表明未反应的 SiO_2 仍以无定形态存在于体系中. 如图 1(c) 所示, 当烧结温度为 1300°C 时, XRD 曲线上出现了 ZrSiO_4 的衍射峰. 在合成锆英石粉体的研究中, 施^[4]以气凝氧化硅和 ZrOCl_2 溶液为原料, 共沉淀法制备氧化硅-氧化锆凝胶, 该凝胶在高温下 (1400°C) 保温 2h 开始形成锆英石; 在本实验中, 锆英石的生成温度较低 (1300°C), 表明 ZrO_2 与 SiO_2 包裹层间有很高的反应活性. 随着烧结温度的提高, ZrSiO_4 的衍射峰加强, 当烧结温度超过 1400°C 时, ZrSiO_4 的衍射峰强度基本保持不变, 表明 ZrSiO_4 的生成反应趋于完全. 在 1200°C 烧结的样品中存在少量单斜相氧化锆, 在 $1250\sim 1600^\circ\text{C}$ 温度范围内, 氧化锆均以四方相存在. 但在莫来石晶须补强 3Y-TZP 材料中^[5], 当莫来石晶须含量 $>15\text{vol}\%$, 热压温度超过 1600°C 时复合材料就开裂. 根据 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元体系相图^[6], 在 1500°C 以上 Y_2O_3 与 SiO_2 会形成 $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体, 1650°C 以上可形成 $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 固溶体. 如果 Y_2O_3 与 SiO_2 反应生成固溶体, 即在 Y_2O_3 含量减少的情况下, 四方氧化锆则可能转变成单斜相, 在材料中产生微裂纹, 甚至导致材料的破裂. 在实验中, ZrO_2 与 SiO_2 包裹层在 1300°C 时就可发生反应而形成 ZrSiO_4 , 而且, 经 1600°C 热压的样品中氧化锆以四方相形式存在 (图 1(i)); 因此, 可以认为 SiO_2 主要与 ZrO_2 形成 ZrSiO_4 , 而 Y_2O_3 未从 ZrO_2 中析出或有少量析出并与 SiO_2 形成固溶体.

3.2 材料的致密化

在 1300°C 以下, SiO_2 与 ZrO_2 尚未发生反应, 随着温度的升高, SiO_2 开始软化 ($>1200^\circ\text{C}$), 并填充粉末之间的空隙, 使得材料的相对密度迅速提高, 在 1250°C 时, 相对密度已达 96% 以上, 这就是所谓的瞬时粘性烧结 (transient viscous sintering)^[2]. 当温度超过 1300°C 时, SiO_2 与 ZrO_2 发生反应形成 ZrSiO_4 (如图 1). 在 $1350\sim 1450^\circ\text{C}$ 之间相对密度呈下降趋势, 可能是致密化过程和 SiO_2 与 ZrO_2 反应过程共同作用的结果. 在 1500°C 的热压温度下, 材料的相对密度达到 98.5%, 已接近理论密度. 继续升高温度, 材料相对密度的提高趋于缓慢 (图 2).

3.3 SiO_2 包裹层对晶粒长大的抑制作用

当包裹粉在 1250°C 热压烧结时, 3Y-TZP 晶粒大小约为 60nm (图 3(a)), 此时 SiO_2 并未与 ZrO_2 发生反应生成锆英石. 从 (图 3(a)) 可以看到 SiO_2 存在于 3Y-TZP 晶粒的间隙位置, 这说明 SiO_2 包裹层可能在 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ 范围内开始软化并退缩到 3Y-TZP 晶粒的多角晶界. 在 SiO_2 软化并退缩到 3Y-TZP 晶粒的多角晶界的过程中, 由于 SiO_2 脱离 3Y-TZP 晶粒表面, 使得 SiO_2 和 3Y-TZP 的接触面减小, 体系的界面自由能降低. 热压温度为 1350°C 时, 晶粒大小 $\sim 120\text{nm}$, 当烧结温度为 1500°C 时, 晶粒大小为 350nm . 可见随着烧结温度提高, 3Y-TZP 晶粒不断长大; 但是晶粒尺寸增大的幅度相对比较小. 表 1 列出有关 3Y-TZP, ZZ30 以及 TZ30 样品中 3Y-TZP 平均晶粒尺寸. 直接添加锆英石的 ZZ30 样品, 其中 3Y-TZP 的晶粒尺寸比纯 3Y-TZP 的晶粒尺寸稍有减少 (图 4(a), 4(b)), 可见, 第二相夹杂物对晶粒生长具有一定的抑制作用, 因为夹杂物增大了晶粒界面移动所需的能量. 然而, 由 SiO_2 包

裹的 3Y-TZP 粉体制备的 TZ30 样品中, 3Y-TZP 晶粒尺寸比纯 3Y-TZP 样品的晶粒尺寸显著减小(图 3(c), 图 4(a)), 该结果表明, SiO_2 包裹层能够有效地抑制晶粒生长. 由于无定形 SiO_2 的包裹, 使得 3Y-TZP 晶粒之间的传质过程受阻, 只有当升温至某一定温度, SiO_2 包裹层开始软化并逐步从 3Y-TZP 颗粒表面脱离以后, 3Y-TZP 晶粒才能开始其晶粒生长过程. 因此, 由 SiO_2 包裹的 3Y-TZP 粉体可以在温度相对较低的条件下热压制备晶粒细小的致密 ZrSiO_4 /3Y-TZP 复合材料.

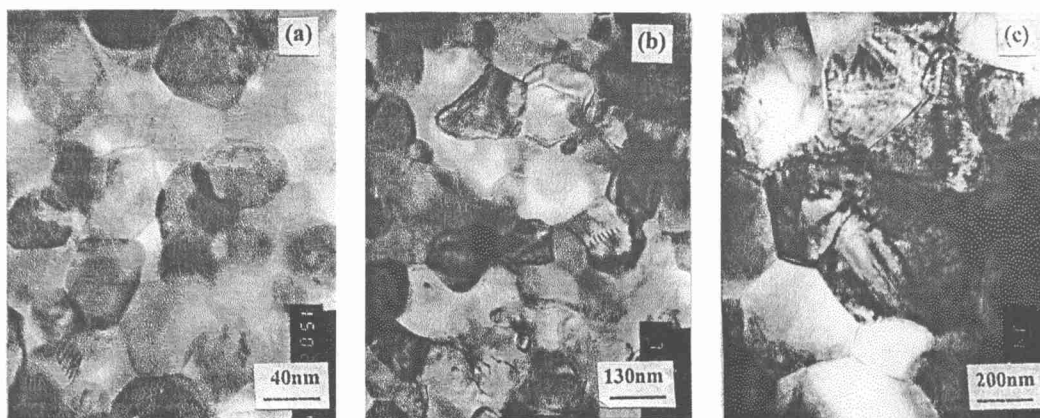


图 3 TZ30 包裹粉在不同温度下热压烧结体的透射电镜照片

Fig. 3 TEM micrographs of TZ30 sample hot pressed at (a) 1250°C, (b) 1350°C and (c) 1500°C

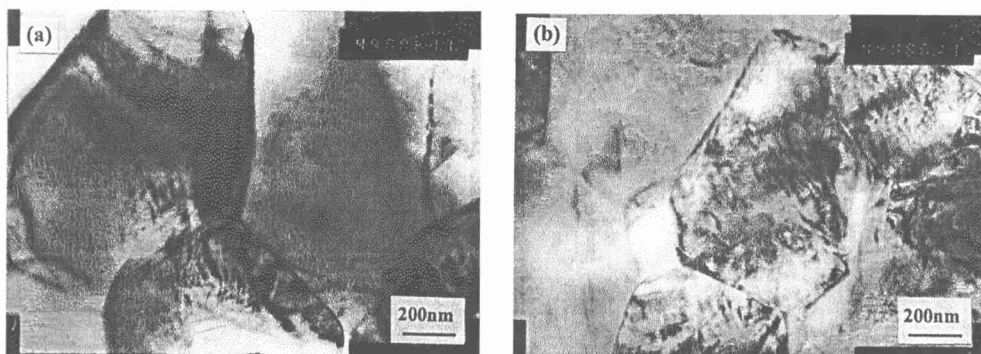


图 4 3Y-TZP 和 ZZ30 样品在 1500°C/1h 热压烧结后的透射电镜照片

Fig. 4 Microstructures of (a) 3Y-TZP and (b) ZZ30 samples hot-pressed at 1500°C/1h

表 1 3Y-TZP, ZZ30 和 TZ30 样品的平均晶粒尺寸

Table 1 Average grain sizes of 3Y-TZP, ZZ30 and TZ30 samples

Materials	3Y-TZP	ZZ30	TZ30
Grain size/nm	700	600	350

4 结论

以 SiO_2 包裹的 3Y-TZP 粉体为原料, 采用热压烧结工艺制备了 ZrSiO_4 /3Y-TZP 复相陶瓷. 透射电镜观察表明, 第二相颗粒 ZrSiO_4 均匀地分布在基体 3Y-TZP 中, 显示了粉末包

裹技术在陶瓷基体中引入第二相添加物的优越性. 通过比较研究发现, SiO_2 包裹层能够有效地抑制晶粒生长; 在 1500°C 热压条件下制备了平均晶粒尺寸为 350nm 的 $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$ 细晶复相陶瓷材料.

参考文献

- [1] 郭景坤 (GUO Jing-Kun). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, 10 (1): 27-31.
- [2] Sacks M D, et al. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74: 2428-2432.
- [3] Shiwei Wang, et al. Mater. Lett., 1996, 28: 43-46.
- [4] 施 鹰, 高性能锆英石基复相陶瓷制备科学的研究. [博士学位论文]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 1995.
- [5] 张宗涛, 等. 材料科学进展, 1993, 7: 546-552.
- [6] Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 2388.

Fine-grained $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$ Ceramic Hot-pressed from 3Y-TZP Powders Coated with SiO_2 Layer

WANG Shi-Wei, RONG Tian-Jun, HUANG Xiao-Xian, GUO Jing-Kun

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: 3Y-TZP powder coated with SiO_2 layer, prepared by the wet chemical method, was hot-pressed to fine-grained $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$ composite. The phases and microstructure of the sintering bodies were characterized by X-ray diffraction and TEM. Below 1300°C , the coated powder was sintered to higher density by means of transient viscous sintering. With increasing temperature, SiO_2 reacted with ZrO_2 to form ZrSiO_4 . $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$ ceramic with an average grain size of 350nm was obtained when the coated powder was hot-pressed at 1500°C for 1h. It was suggested that SiO_2 layer made greater contributions to the formation of the fine-grained $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$ composite.

Key words coated powder; hot pressing; $\text{ZrSiO}_4/3\text{Y-TZP}$