

文章编号: 1000-324X(2002)02-0357-05

低温烧结细晶 Y-TZP

孙义海, 张玉峰, 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 通过在 Y-TZP 中加入适量的硅酸盐玻璃添加剂, 使其烧结温度明显降低, 并且制备出具有细晶粒、高强度的四方相氧化锆增韧陶瓷材料. 分析了添加剂含量及烧结温度与材料致密度、显微结构及力学性能的关系, 发现在 Y-TZP 材料中加入 1wt% 的添加剂, 可以使材料在 1400°C 下烧结, 氧化锆晶粒尺寸约为 100~200nm, 其抗折强度可达 950MPa.

关 键 词: Y-TZP; 低温烧结; 细晶陶瓷

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

Y-TZP 材料由于具有优良的力学性能, 是目前最常用的一类氧化锆增韧陶瓷材料. 它在电子、机械、石油、化工等行业, 越来越受到重视, 有着广泛的应用前景. Y-TZP 陶瓷常采用的烧结方式有固相和液相烧结两种^[1~4]. Y-TZP 采用固相烧结时, 烧结温度较高, 一般在 1600°C 左右, 因此能耗高, 对烧成设备的要求高, 造成产品的最终成本较高, 从而限制了它的广泛应用. 为了降低生产成本、拓展应用范围, 降低 Y-TZP 的烧结温度是一条有效途径. 对氧化锆增韧陶瓷进行液相烧结的研究是近些年才逐渐开展起来的. 开始的研究起步于研究氧化锆增韧陶瓷中所含杂质对其烧结性能和力学性能的影响. 由于 ZrO₂ 粉料的初级原料为 ZrSiO₄, 因此, 在粉料中不可避免会有 SiO₂ 杂质存在. 除此之外, 在 Y-TZP 中还常发现 MgO^[5,6]、ZnO^[7]、Fe₂O₃^[8,9]、CoO^[7] 等杂质. Rühle 等^[10] 研究了含有 2~5mol% Y₂O₃ 的工业 ZrO₂ 粉料的烧结, 发现在晶界上和晶粒相交的三角晶界处有富含 Si 和 Y 的连续玻璃相存在, 还有一些在晶界上发现有富 Si 和 Al₂O₃ 玻璃相的报道^[11~13]. 有些杂质的存在, 往往会影响到 Y-TZP 材料的最终性能. 为了降低这些杂质对氧化锆增韧陶瓷性能的危害, 开展了有意加入一些氧化物, 形成无害玻璃相的方法受到人们的关注^[3], 同时少量玻璃相的产生又达到了降低 Y-TZP 烧结温度的目的. 本文探讨了加入少量添加剂后, 对 Y-TZP 材料烧结、显微结构及力学性能的影响.

2 实验方法

所用 Y-TZP 粉料的化学组份和粒度分布分别见表 1 和图 1, 粒度分布由英国 MALVERN 公司的 Mastersizer2000 激光粒度分析仪测得. 将 Y-TZP 粉料与一定配比的添加剂 (试样编

收稿日期: 2001-03-20, 收到修改稿日期: 2001-05-14

基金项目: 国家 973 项目 (G2000067204-2)

作者简介: 孙义海 (1973-), 男, 博士研究生.

号为 1G、2G、3G、5G 分别代表加入的添加剂的重量百分比为 1%、2%、3%、5%) 混合, 经湿磨、烘干后进行干压成型并经 200MPa 等静压. 最后在不同的温度下烧结, 并保温 2h.

试样的体积密度用 Archimedes 法测得. 将烧结好的材料加工成 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$ 的试条. 在 Instron-1195 多功能试验机上用三点弯曲法测试材料的强度, 跨距为 30mm. 每种试样取五根, 然后取平均, 即得到试样的强度. 试样经抛光, 热腐蚀后, 用 SEM(EPMA-8705QHZ) 观察试样的形貌, 用 XRD(RAX-10, SHIGAKU) 分析抛光面及断口相组成.

表 1 Y-TZP 原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of Y-TZP powder

	Y_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	Cl^-	$\text{H}_2\text{O}(110^\circ\text{C}, 2\text{h})$
Content/wt%	5.4 ± 0.2	<0.005	<0.005	<0.01	<0.001	<0.01	1.10

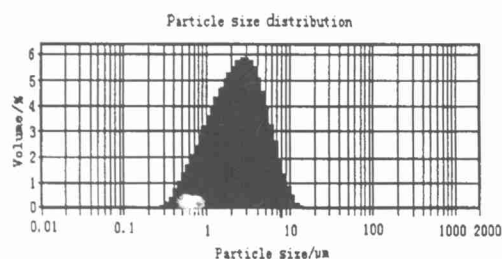


图 1 Y-TZP 粉料的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of the original Y-TZP powder

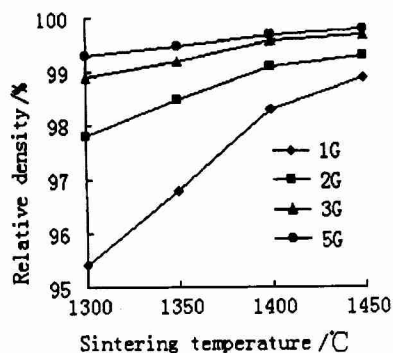


图 2 试样相对密度与烧结温度的关系

Fig. 2 Relative density as a function of sintering temperature

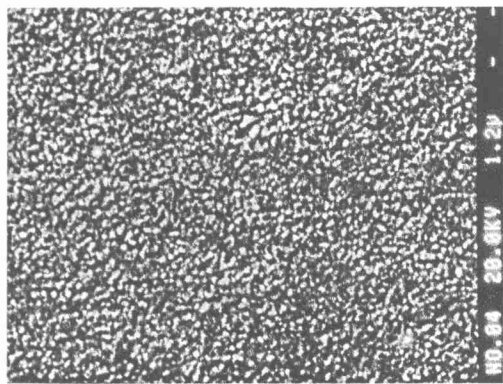


图 3 Y-TZP 抛光面 SEM 照片 (1400°C, 1wt% 添加剂)

Fig. 3 SEM micrograph of fracture surface of Y-TZP (1400°C, with 1wt% additive)

3 结果分析

3.1 Y-TZP 的烧结

图 2 为 Y-TZP 材料的烧结密度与烧结温度的关系. 从图中可以看出, 在 1300°C 时, 含 1wt% 添加剂的 Y-TZP 试样相对密度只有 95.4%, 而当添加剂含量为 5wt% 时, 其相对密度已达到了 99.3%, 随着烧结温度的升高, 各试样的密度都呈增加趋势, 但由于添加剂的含量不同, 其相对密度的增加也有明显差异. 对添加剂含量为 1wt% 的 Y-TZP, 随烧结温度的升高密度迅速增加, 在 1400°C 时, 其相对密度也超过 98%.

由于在 Y-TZP 中加入一定量的添加

剂, 在烧结过程中产生一定量的液相, Y-TZP 试样的烧结特性就从以固相烧结为主, 变为以液相烧结为主. 在烧结过程中产生的液相, 从两方面影响到材料的致密度^[14]. 一方面, 在烧结的开始阶段, 当添加剂形成的液相粘度较低时, 它可产生较大的毛细管力, 这种毛细管力作用在颗粒上, 导致颗粒滑移, 使颗粒进一步重排, 排除气孔, 提高材料的致密度. 另一方面, ZrO_2 在液相中有一定的溶解度, 颗粒间可通过液相完成溶解-淀析过程, 实现快速传质, 加速材料的致密化. 当添加剂含量较低时, 由于在烧结过程中形成的液相含量较少而使这一致密化过程放慢, 在相同的条件下, 得到的材料密度较低. 在适当提高烧结温度时, 玻璃相粘度降低, 同时 ZrO_2 在玻璃相中的传质得到加速, 从而使 Y-TZP 材料的密度继续增加. 在添加剂含量较高时, 较低的温度就可以形成较多的液相起到促进烧结的目的, 由于在较低的温度下, 材料已具有较高的密度, 继续提高烧结温度对其密度的增加影响不大.

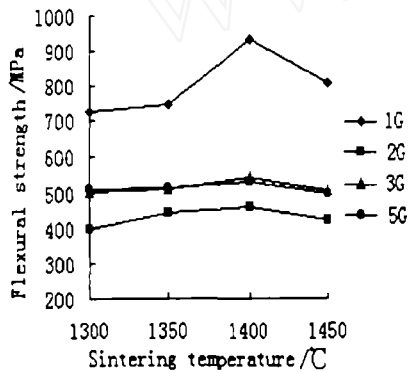


图 4 具有不同添加剂含量的 Y-TZP 抗弯强度与烧结温度的关系

Fig. 4 Flexural strength of Y-TZP as a function of aid content and sintering temperature

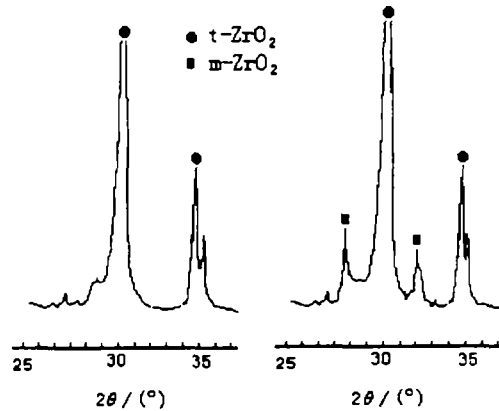


图 5 添加剂含量为 1wt% Y-TZP 试样的抛光面与断口 XRD 图 (左为抛光面)

Fig. 5 XRD patterns of polish surface and fracture surface of Y-TZP with 1wt% addition (left is polish surface)

3.2 液相烧结 Y-TZP 材料的结构与性能

在 Y-TZP 中加入少量的添加剂后, 材料的致密化过程由固相传质为主变为以液相传质和颗粒重排为主. 图 3 为液相烧结, 经热腐蚀后 Y-TZP 的 SEM 照片, 从图中可以看出, ZrO_2 晶粒的大小只有 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 左右, 这种显微结构主要是由于加入添加剂后, 烧结温度的降低, 使 ZrO_2 晶粒的生长速率放慢, 晶粒不能充分长大所引起的.

图 4 为在 Y-TZP 中加入添加剂后, 不同温度下烧结得到试样的抗弯强度, 从图中可以看出, 在烧结温度较低时, 各试样的弯曲强度都随着烧结温度的提高而逐渐增加, 在 1400°C 时达到最大; 再继续提高烧结温度, 抗弯强度就开始下降. 这种趋势与 Y-TZP 密度随烧结温度的变化相一致, 这时强度的增加得益与 Y-TZP 密度的提高, 在 1400°C 时, Y-TZP 的密度基本接近理论值, 因此, Y-TZP 的抗弯强度也达到了最大值. 如果再升高烧结温度, Y-TZP 的密度已变化不大, 其抗弯强度也不再增加, 甚至出现一定的降低.

对于添加剂含量不同的 Y-TZP 材料, 随着添加剂含量的增加, 抗弯强度总的趋势是下降的. 这是因为, 添加剂的结合强度低于氧化锆的结合强度, 添加剂虽然有助于烧结, 但对于强度是削弱的. 因此, 在能满足降低烧结温度的条件下, 应尽可能地降低添加剂的含量.

液相烧结 Y-TZP 的力学性能与其显微结构有密切的关系. 从显微结构上看, 氧化锆晶粒的尺寸为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$, 接近于其发生马氏体相变的临界尺寸, 图 5 为添加剂含量为 1wt%, 1400°C 下烧结的 Y-TZP 试样抛光面和断口的 XRD 图谱, 从中可以看出, 尽管有一定的四方相氧化锆在解除约束力后转变为单斜相, 但相变量并不是太多. 因此, 在该材料中, 除氧化锆相变增韧外, 较细的氧化锆晶粒是其具有高强度的另一个重要原因. 对于陶瓷材料, 它的强度和晶粒尺寸符合 Hall-Petch 关系式^[15]:

$$\sigma_f = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

式中, σ_0 为无限大单晶的强度, k 为系数, d 为晶粒直径. 从上式可以看出, 陶瓷材料的强度随着晶粒的减小而增加. 由于液相烧结的 Y-TZP 材料, 晶粒很小, 尽管氧化锆相变增韧的效果受到一定程度的限制, 但它仍具有比较高的弯曲强度. 对于加入 1wt% 添加剂的 Y-TZP, 1400°C 下烧结时其强度可达 $950\pm 40\text{MPa}$.

表 2 为 Y-TZP 陶瓷固相烧结与液相烧结抗弯强度的对比. 从表中可以看出, 加入玻璃相添加剂后, Y-TZP 陶瓷的强度会有不同程度地降低. 但当添加剂含量为 1wt% 时, 在 1400°C 下烧结, 得到试样的强度却可达 1000MPa . 因此, 利用这种硅酸盐玻璃添加剂, 完全可以达到既不显著降低材料的力学性能, 又明显降低烧结温度, 降低生产成本的目的.

表 2 Y-TZP 固相烧结与液相烧结的性能对比

Table 2 Property comparison between solid-phase and liquid-phase sintering of Y-TZP ceramics

	Solid-phase sintering	Liquid-phase sintering
Sintering temperature/ $^\circ\text{C}$	1550~1650 ^[16]	1300~1500
Flexural strength/MPa	800~1300	400~1000

4 结论

1. 通过在 Y-TZP 材料中加入适当的添加剂, 可使 Y-TZP 在低温下实现液相烧结, 在 1400°C 下烧结就可使其密度在 98% 以上.

2. 由于液相烧结 Y-TZP 陶瓷的烧结温度很低, 烧结后材料的晶粒很细小, 材料具有较高的强度.

参考文献

- [1] Boutz M, Winnubst A J, Burggraaf A J A. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1994, **13** (2): 89-102.
- [2] Lange F F, Schubert H, Claussen N, et al. *J. Mater. Sci.*, 1986, **21**: 768-774.
- [3] Qin Haixia, Huang Xiaoxian. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (11): 2881-2883.
- [4] 张玉峰, 郭景坤, 黄校先 (ZHANG Yu-Feng, et al). 硅酸盐学报 (Journal of Chinese Ceramics Society), 1998, **26** (3): 373-377.
- [5] Lu H Y, Bow J S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**: 228-231.
- [6] Wu S, Brook R J. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 1983, **82**: 200-205.
- [7] Hyatt E P, Christensen C J, Cutler I B. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1957, **36**: 307-309.

- [8] Verkerk M J, Winnubst A J A, Burggraaf A J. *J. Mater. Sci.*, 1982, **17**: 3113-3122.
- [9] Radford K C, Bratton R J. *J. Mater. Sci.*, 1979, **14**: 59-65.
- [10] Rühle M, Claussen N, Heuer A H. In: Claussen N, Rühle M, Heuer A H. eds. *Advances in Ceramics, Volume 12: Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, Inc., 1984. 352-381.
- [11] Shackelford J F, Nicholson P S, Smeltzer W W. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1974, **53**: 865-867.
- [12] Mecartney M L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70**: 54-58.
- [13] Kobayashi S. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, **4**: 268-270.
- [14] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics (second edition)*, 1976. 520.
- [15] 周 玉. 陶瓷材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999. 345.
- [16] M. V. 斯温主编, 郭景坤等译. 陶瓷的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1998. 101.

Low Temperature Sintering Superfine Y-TZP Ceramics

SUN Yi-Hai, ZHANG Yu-Feng, GUO Jing-Kun

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

Abstract: Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP) with superfine grains and high flexural strength were obtained by adding certain glass additives into Y-TZP powder and sintered at low temperature. The relationship between the density, mechanical properties and the amount of additives, sintering temperature were investigated. The results show that Y-TZP with 1wt% glass additives can be densified at 1400°C. The grain size of Y-TZP is 100~200nm and flexural strength can reach 950MPa.

Key words Y-TZP: low temperature sintering; superfine ceramics