

文章编号: 1000-324X(2000)06-1009-06

Nb₂O₅ 对 ZTM-Al₂O₃ 性能及 ZrO₂ 增韧机制的影响

靳喜海¹, 高 濂¹, 阚艳梅², 陈玉如², 袁启明²(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 天津大学材料科学与工程学
院, 天津 300072)

摘 要: 探讨了 Nb₂O₅ 对 ZTM-Al₂O₃ 的性能和 ZrO₂ 在瓷体中增韧机制的影响. 发现 Nb₂O₅ 的引入可明显提高瓷体中 m-ZrO₂ 含量而降低 t-ZrO₂ 含量, 材料的机械性能也随 Nb₂O₅ 添加量的增大出现了显著的改善, 并且有韧性的平方正比于 m-ZrO₂ 含量的关系. m-ZrO₂ 含量的增加强化了微裂纹增韧是材料性能改善的原因.

关 键 词: Nb₂O₅; mullite; ZrO₂; 微裂纹增韧

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

由于其良好的热稳定性、抗高温蠕变性和抗热震性, 莫来石作为一种潜在的高温材料, 而倍受关注. 然而莫来石低下的室温性能, 使得其应用范围受到很大的限制. 为了克服该材料本身所固有的缺点, 人们作了大量的尝试. 通过在莫来石基体中引入高弹性模量的颗粒和晶须 (或纤维) 利用多种增韧机制的协同或叠加作用制得了具有较高强度和韧性的复合材料^[1~6]. Claussen 和 Petzow^[1] 对 ZrO₂ 增韧莫来石-SiC 晶须复合材料进行了研究, 发现通过多种增韧机制的协同作用使得材料的性能得到了很大的提高. 杨正方^[2~5] 等也报道了相近的结果. 郭景坤^[6] 等用 SiC 和 ZrO₂ 颗粒增韧莫来石, 发现二者对莫来石具有叠加增韧作用. 然而由于 SiC 高温易氧化, SiC 为增韧剂的莫来石瓷体必须在保护气氛下烧结, 并且 SiC 晶须对人体有毒害作用, 这使得瓷体的应用受到较大的限制. Al₂O₃ 弹性模量高、高温稳定性好并且它与莫来石具有良好的化学相容性, 这使得 Al₂O₃ 增韧莫来石成为可能. 本实验中将 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 作为增韧剂, 为了实现降低烧结温度的同时达到调整材料相组成的目的, 在瓷体中引入不定量的 MgO、Y₂O₃ 和 Nb₂O₅. 本文将着重就 Nb₂O₅ 对材料的性能和 ZrO₂ 在该材料中的增韧机制的影响进行探讨.

2 实验过程

以工业纯 Al₂O₃、电熔莫来石和 ZrO₂ 为主要原料, 经水中湿法球磨后于 80°C 干燥, 700°C 煅烧, 所制得的粉体经干压-等静压 (200MPa) 成型后, 空气中常压烧结. 瓷体经机加工抛光后被切割为 5mm×2.5mm×40mm 的长方形试条. 试样中相组成由 X 射线衍射法测

收稿日期: 1999-11-23, 收到修改稿日期: 1999-12-28

作者简介: 靳喜海 (1972-), 男, 博士.

定. 其中四方 (t-) 和单斜 (m-)ZrO₂ 含量通过下式求得:

$$\begin{cases} X_{t-ZrO_2} = \frac{I_{t,c(101)}}{I_{m(111)} + I_{m(111)} + I_{t,c(101)}} \\ X_{m-ZrO_2} = 1 - X_{t-ZrO_2} \end{cases}$$

式中 X_{t-ZrO_2} 和 X_{m-ZrO_2} 分别代表 t-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 含量; 括号中的参数为晶面指数; t、c 和 m 分别代表四方、立方和单斜 ZrO₂; I 代表各晶面衍射峰强度. 试样化学组成包括 47wt% mullite、32wt% ZrO₂、21wt% Al₂O₃、1.8wt% Y₂O₃、0.2wt% MgO 和 0.0~1.4wt% 的 Nb₂O₅. 各试样中 Nb₂O₅ 含量以 0.35wt% 的间隔增加, 相应的试样依次被定义为 A1~A5.

3 实验结果和讨论

3.1 瓷体微观结构和相组成

利用 X 射线衍射分析手段对 1420°C 烧结具有不同 Nb₂O₅ 含量的 ZTM-Al₂O₃ 试样的相组成进行测定. 各瓷体中除莫来石、(t,m-)ZrO₂ 和 Al₂O₃ 外没有其它相出现, 但瓷体中 t-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 的相对含量发生了明显的变化. 图 1 给出了不同 Nb₂O₅ 含量试样中 t-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 含量的变化. 可以看出随着 Nb₂O₅ 含量的增大, 瓷体中 t-ZrO₂ 含量递减, 而 m-ZrO₂ 含量递增. 影响 t-ZrO₂ 稳定性的因素主要包括两方面: 首先是 ZrO₂ 粒径. 当 ZrO₂ 的粒径大于某一个临界值 D_c 时, 瓷体中 t-ZrO₂ 将失稳, 向 m-ZrO₂ 转化, 使得瓷体中后者的含量升高. 另外, ZrO₂ 中固溶添加剂的种类和含量同样对 t-ZrO₂ 的稳定性具有决定性的影响. 一些碱土金属氧化物和稀土氧化物, 如 MgO、CaO、CeO₂ 和 Y₂O₃ 等, 在 ZrO₂ 中固溶后通常有利于稳定 t-ZrO₂, 相反有些氧化物, 如 HfO₂、Ta₂O₅ 以及 Nb₂O₅ 等, 却易于导致 t-ZrO₂ → m-ZrO₂ 相变温度的升高, 使得 t-ZrO₂ 失稳 [7].

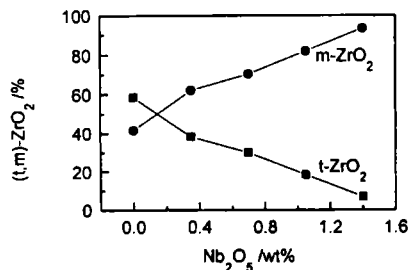


图 1 (m,t)-ZrO₂ 含量与 Nb₂O₅ 添加量的关系
Fig. 1 (m,t)-ZrO₂ content as a function of Nb₂O₅ content

似. 这说明 Nb₂O₅ 导致瓷体中 t-ZrO₂ 含量减少和 m-ZrO₂ 含量增多的原因不可能是 ZrO₂ 晶粒长大. 下面将从缺陷化学的角度对该问题进行分析.

图 2 为 1420°C、2h 烧结 A1 和 A5 试样经热腐蚀后的 SEM 微观结构照片. 图中灰色颗粒为 Al₂O₃ 或莫来石, 白色颗粒为 ZrO₂. 由于 Si 和 Al 原子序数相近, 在二次电子像下很难对 Al₂O₃ 和莫来石进行区分. 图中表明各试样的晶粒尺寸较小, 并且几乎所有晶粒都呈等轴状. ZrO₂ 晶粒大都处于晶界, 只有少量 ZrO₂ 晶粒进入莫来石或 Al₂O₃ 晶粒内部. 这些晶内型 ZrO₂ 具有更小的粒径, 为了降低体系能量它们均呈球形. 另外, 虽然 A1 和 A5 中 t-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 含量存在着巨大的差异, 但它们的微观结构 (包括 ZrO₂ 粒径分布) 都非常相

在 $\text{ZTM-Al}_2\text{O}_3$ 中, 当引入的 Y_2O_3 在 ZrO_2 中固溶时将发生如下反应:

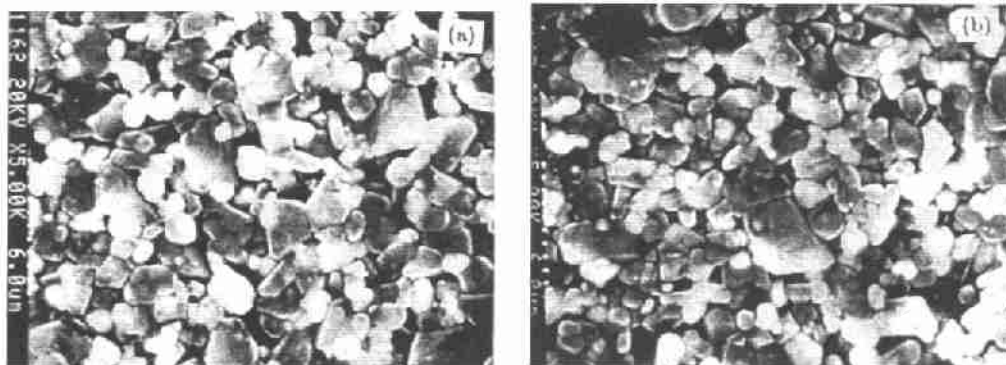
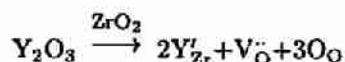
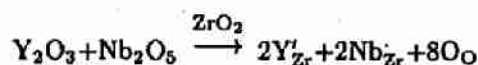


图 2 1420°C 烧结的 A1(a) 和 A5(b) 试样的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of A1(a) and A5(b) sintered at 1420°C

其中 Y_{Zr}' 和 V_{O}'' 分别代表占据 ZrO_2 晶格中 Zr^{4+} 格点的 Y^{3+} 和氧空位, O_{O} 代表处于正常格点处的 O^{2-} . 大量实验证实, 氧空位的存在有利于稳定 t-ZrO_2 ^[8], 然而当在 ZrO_2 中同时固溶 Y_2O_3 和 Nb_2O_5 时, 如下化学反应将发生:



可以看出, 由于 Nb^{5+} 和 Y^{3+} 相对于 Zr^{4+} 的电荷互补性, Nb_2O_5 和 Y_2O_3 在 ZrO_2 中的同时固溶使得 ZrO_2 晶粒中氧空位浓度降低, 这不利于稳定 t-ZrO_2 , 从而导致瓷体中 t-ZrO_2 含量的降低和 m-ZrO_2 含量的升高.

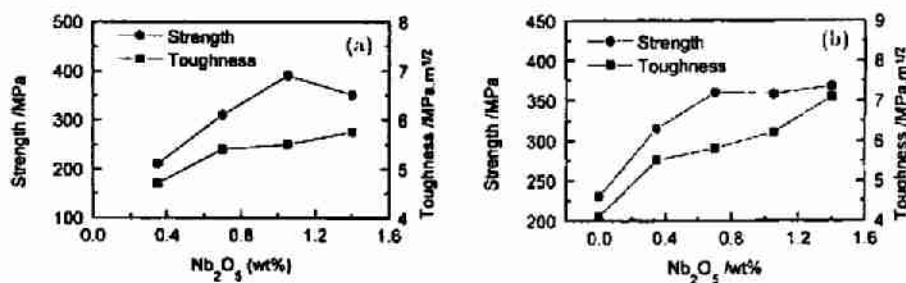


图 3 $\text{ZTM-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷机械强度和 Nb_2O_5 含量的关系

Fig. 3 Mechanical properties of $\text{ZTM-Al}_2\text{O}_3$ as a function of Nb_2O_5 content

(a) Sintered at 1390°C; (b) Sintered at 1420°C

3.2 ZTM-Al₂O₃ 的机械性能及 ZrO₂ 的增韧机制

图 3 为 1390°C 和 1420°C 烧结瓷体的性能与 Nb₂O₅ 含量的关系曲线. 材料的强度随 Nb₂O₅ 含量的增加而增大, 当达到某一最大值后, 如果 Nb₂O₅ 含量进一步增加, 强度增长趋势变缓甚至下降. 瓷体的韧性随 Nb₂O₅ 含量的递增一直呈现出上升的趋势. 由上文知, Nb₂O₅ 含量的变化并没有在瓷体的微观结构上带来明显的影响, 这说明微观结构的变化不可能是导致瓷体性能发生显著改善的原因. 下面将从瓷体的相组成上就 Nb₂O₅ 改善瓷体性能的原因进行探讨.

在 ZrO₂ 增韧的复相材料中, ZrO₂ 的相态对于其增韧效果存在着重大的影响. 当 ZrO₂ 以四方相存在, 并且这些 t-ZrO₂ 在断裂应力的作用下发生相变, 那么瓷体的性能有望得到显著的改善, 此时应力诱导相变增韧是材料性能提高的主要原因; 当瓷体中的 ZrO₂ 以单斜相存在, 并且伴随其周边应力场使得基体材料发生微开裂时, 微裂纹增韧将发挥效果, 同样有利于材料性能的改善. 但是当 m-ZrO₂ 含量过大时, 部分微裂纹相互贯通连接, 并导致宏观裂纹的产生, 从而给材料的性能带来不利的影响. 图 3(a) 中 1.4wt%Nb₂O₅ 试样强度下降的原因即在于此. 另外, 由图 1 知, Nb₂O₅ 的引入使得瓷体中 t-ZrO₂ 的含量大幅度降低, 但瓷体的性能并没有发生衰减反而得到了改善, 这与应力诱导相变增韧不符, 所以应力诱导相变增韧不可能是该材料中的主要增韧机制, m-ZrO₂ 的微裂纹增韧更有可能是促使瓷体性能改善的原因. 下面将从断裂力学和微观结构两方面对瓷体中存在的主要增韧机制进行探讨.

根据断裂力学原理, 对于脆性材料如陶瓷, 其断裂韧性的平方可用下式表达^[9]:

$$K_{IC}^2 = 2E\gamma \quad (1)$$

其中 E 和 γ 是材料的弹性模量和断裂能; 假设 γ_0 和 K_0 是不存在微裂纹时材料的断裂能和韧性, 而 $\Delta\gamma$ 和 ΔK_{IC}^2 是具有微裂纹的材料相对于无微裂纹材料的 γ 和 K_{IC}^2 的增量, 那么下式成立:

$$\begin{cases} \gamma = \gamma_0 + \Delta\gamma \\ K_{IC}^2 = K_0^2 + \Delta K_{IC}^2 \end{cases} \quad (2)$$

将 (2) 代入 (1) 得:

$$\Delta K_{IC}^2 = 2E\Delta\gamma \quad (3)$$

Rice^[10] 认为在微裂纹增韧材料中 $\Delta\gamma$ 的上界可如下表达:

$$\Delta\gamma = \frac{2\pi a \gamma_{mc} V_f L}{d} \quad (4)$$

此处 L 和 a 是椭圆微裂纹过程区的长短轴; d 和 V_f 是导致微裂纹产生的第二相颗粒的直径和体积含量. 假设在 ZTM-Al₂O₃ 中微裂纹主要由 m-ZrO₂ 所导致, 那么有 $V_f = V_m$, 其中 V_m 代表 m-ZrO₂ 的体积含量. 这样对于微裂纹增韧的 ZTM-Al₂O₃ K_{IC}^2 应与 V_m 成正比, 即 $K_{IC}^2 \propto V_m$. 图 4 为 1420°C 烧结试样中 K_{IC}^2 和 V_m 的关系. K_{IC}^2 随 m-ZrO₂ 含量的增加而呈直线形式递增, 这与上面的预测相一致. 所以, 微裂纹增韧机制应该是存在于 ZTM-Al₂O₃ 中的主要增韧机制之一. 图 5 中为一含 Nb₂O₅ 的 ZTM 陶瓷的 TEM 照片. 图中 t-ZrO₂ \rightarrow m-ZrO₂

相变过程中的体积膨胀效应使得 m-ZrO_2 颗粒周围产生局部应力并导致周围基体微开裂。由于 m-ZrO_2 颗粒周围存在的是切向张应力, 所有微裂纹均以该 m-ZrO_2 为中心呈放射状分布。本实验中的 $\text{ZTM-Al}_2\text{O}_3$ 与该 ZTM 试样所用原料和制备工艺相同, 且均因添加 Nb_2O_5 而使得瓷体中产生大量的 m-ZrO_2 , 所以前者中也势必存在着由 m-ZrO_2 导致的微裂纹。这些微裂纹的存在将对瓷体中主裂纹扩展形态产生影响, 使主裂纹发生偏转、分叉等, 从而增大裂纹扩展能耗, 提高材料韧性。

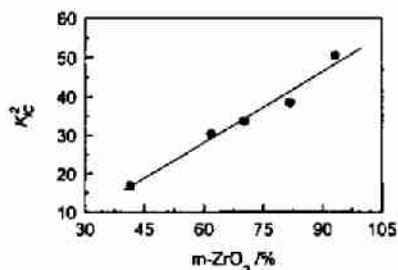


图 4 K_{IC}^2 和 m-ZrO_2 含量的关系曲线

Fig. 4 Relationship between K_{IC}^2 and m-ZrO_2 content



图 5 m-ZrO_2 颗粒周围微裂纹的 TEM 照片

Fig. 5 TEM image showing the radial microcracks around a m-ZrO_2 particle

另外, 如果应力诱导相变增韧是瓷体中的主要增韧方式, 那么当温度提高到 800°C 时伴随着 $\text{t-ZrO}_2 \rightarrow \text{m-ZrO}_2$ 相变过程的消失, 瓷体的性能将下降。然而前文中报道, 1390°C 和 1420°C 烧结的 $\text{ZTM-Al}_2\text{O}_3$ 其 800°C 高温强度不降低, 反而有所提高^[11]。这也从侧面表明 t-ZrO_2 应力诱导相变不可能是材料中的主要增韧机制。

总之, ZrO_2 在 $\text{ZTM-Al}_2\text{O}_3$ 中的增韧作用应以微裂纹增韧为主, 应力诱导相变增韧的贡献处于次要地位。这与莫来石的固有弹性模量和韧性较低有关。低弹性模量的基体不利于对 t-ZrO_2 颗粒产生有效束缚而使之处于亚稳态, 从而限制了应力诱导相变增韧的发挥。在添加 Nb_2O_5 后的 $\text{ZTM-Al}_2\text{O}_3$ 中, t-ZrO_2 含量大幅度降低而 m-ZrO_2 含量的增加使得微裂纹增韧得到强化, 并导致材料强度和韧性显著改善。

4 结论

在 $\text{ZTM-Al}_2\text{O}_3$ 中引入 Nb_2O_5 对瓷体相结构产生了明显的影响, 使得瓷体中 m-ZrO_2 含量随 Nb_2O_5 添加量的增加而大幅度上升, 与此同时材料的机械性能也发生了显著的改善, 并且有材料韧性的平方正比于其 m-ZrO_2 含量。微裂纹增韧是材料性能改善的主要原因。

参考文献:

- [1] Claussen N, et al. *J. Phys.*, 1986, 47: 693-698.
- [2] 杨正方, 等. 硅酸盐学报, 1989, 1: 467-471.
- [3] 洪金生, 等. 硅酸盐学报, 1992, 20: 410-416.
- [4] Becher P F, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, 70: 651-654.
- [5] Ruh R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71: 503-512.
- [6] 郭景坤. 硅酸盐通报, 1995, 14 (4): 18-28.
- [7] 靳喜海, 等. 硅酸盐通报, 1999, 18 (2): 52-56.

- [8] 露新瀛, 等. 硅酸盐学报, 1996, **24**: 329-332.
[9] 关正铎. 无机材料物理性能, 清华大学出版社, 北京: 1995. 52.
[10] Rice R W. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1990, **11**: 551-563.
[11] 靳喜海等. 材料研究学报, 2000, **14** (4): 401-405.

Influence of Nb_2O_5 on the Mechanical Performances and Toughening Mechanism of ZrO_2 in ZTM- Al_2O_3

JIN Xi-Hai¹, GAO Lian¹, KAN Yan-Mei², CHEN Yu-Ru², YUAN Qi-Ming²

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Structure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The paper discussed the influence of Nb_2O_5 on the mechanical properties of ZTM- Al_2O_3 and the toughening mechanisms of ZrO_2 in the material. The results show that Nb_2O_5 can remarkably increase the m- ZrO_2 content in the ceramics while decreasing the t- ZrO_2 content. The mechanical properties can be greatly improved by Nb_2O_5 addition, and the square of the toughness is in proportion to m- ZrO_2 content. Microcrack toughening enhanced by increasing m- ZrO_2 content is the main factor contributing to the improvement of the properties.

Key words Nb_2O_5 ; mullite; ZrO_2 ; microcrack toughening