

文章编号: CN31-1363(2000)02-0269-06

## 快速烧结制备纳米 Y-TZP 材料

李 蔚<sup>1</sup>, 高 濂<sup>1</sup>, 洪金生<sup>1</sup>, 官本大树<sup>2</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 日本大阪府立产业技术综合研究所, 大阪 590 - 02 日本)

**摘 要:** 研究了快速热压烧结和放电等离子快速烧结 (SPS) 制备纳米 Y-TZP 材料. 利用快速热压烧结和 SPS 快速烧结, 可在烧结温度为 1200 °C、保温 9~10min 条件下, 制得相对密度超过 99% 的 Y-TZP 材料. 研究发现: 虽然快速热压烧结和 SPS 烧结都可使 Y-TZP 在相同温度下的密度高于普通热压烧结, 但两种快速烧结所得 Y-TZP 的晶粒都大于无压烧结所得; 另外, 快速热压烧结所得样品的结构不够均匀, 而 SPS 烧结的样品的均匀性较好. 文章对产生这些现象的原因进行了理论探讨.

**关 键 词:** 纳米 Y-TZP; 快速热压烧结; 放电等离子烧结

**中图分类号:** TF 123 **文献标识码:** A

### 1 引言

快速烧结以其极高的升温、降温速率和很短的保温时间, 已在材料制备中得到广泛应用<sup>[1,2]</sup>. 其主要优点在于可减少晶粒在烧结过程中的生长, 也可缩短制备周期和节省能源<sup>[3]</sup>. 但一般的快速烧结是在梯度炉中进行的, 在制备纳米 3Y-TZP 材料时<sup>[3]</sup>, 往往只能制备很小的样品 (<0.1g), 样品体积稍大时, 往往无法致密化甚至开裂破碎<sup>[3]</sup>. 因此现在又发展了多种快速烧结的方法, 如微波烧结<sup>[4]</sup>等. 而快速热压烧结<sup>[5]</sup>和放电等离子烧结 (SPS)<sup>[6~8]</sup>就是其中的两种.

快速热压烧结是在施加外压的条件下, 对材料进行快速烧结, 因此除了加热的作用, 还可通过压力造成的塑性形变来促使烧结过程的进行. 放电等离子烧结是一种新型的热压烧结方法, 除具有热压烧结的特点外, 其主要特点是通过脉冲电流对样品加热, 使样品很快烧结. 一般认为 SPS 烧结可能存在以下几种致密化途径<sup>[6~8]</sup>: (一)、晶粒间的放电 (尤其在烧结初期), 这会瞬时产生高达几千至一万度的局部高温, 在晶粒表面引起蒸发和熔化, 并在晶粒接触点形成“颈部”, 从而直接促进了材料的烧结; (二)、在脉冲电流的作用下, 晶粒表面容易活化, 各种扩散作用都得到加强, 从而促进了致密化的进程. 总之, 放电等离子使被烧结体内部每个颗粒均匀地自身发热和使颗粒表面活化, 因而具有很高的热效率, 可在相当短的时间内使被烧结体达到致密.

在过去的工作中, 已对 SPS 制备纳米 Y-TZP 材料进行过一些研究<sup>[9]</sup>. 本文拟对快速热压烧结和放电等离子烧结 (SPS) 制备纳米 Y-TZP 材料进行比较研究, 以期对快速烧结有更

收稿日期: 1999-01-13, 收到修改稿日期: 1999-03-08

作者简介: 李 蔚, 男, 1966 年生, 博士研究生

多的认识.

## 2 实验

本实验使用的粉体以  $ZrOCl_4 \cdot 8H_2O$  和  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  为原料采用湿化学法制备, 煨烧温度为  $450^\circ C$ .

快速烧结的制度为: 升温速率为  $200^\circ C/min$ , 保温  $10 \sim 15 min$ , 所加压力为  $80 MPa$ . SPS 烧结的制度为: 升温速度为  $600^\circ C/min$ , 保温  $1 \sim 10 min$ , 所加压力为  $40 MPa$ . 两种方法烧成后的样品均为直径  $20 mm$ 、厚  $1 \sim 2 mm$ 、重  $2 \sim 3 g$  的圆片.

作为比较, 对同样的粉体进行了无压烧结和普通的热压烧结. 无压烧结的制度为: 升温速度为  $5^\circ C/min$ , 保温  $120 min$ ; 热压烧结的制度为: 升温速度为  $20^\circ C/min$ , 保温  $30 min$ , 所加压力为  $40 MPa$ .

用 TEM 观测煨烧粉体的形貌; 用  $N_2$  吸附法测定粉体比表面积; 用 XRD 法测定粉体的相组成; 用阿基米德法测定块体的密度, 用 SEM 观测样品的晶粒大小, 用光学显微镜观察样品抛光面的形貌, 用 SEM 观测样品的晶粒大小, 维氏硬度用压痕法测定.

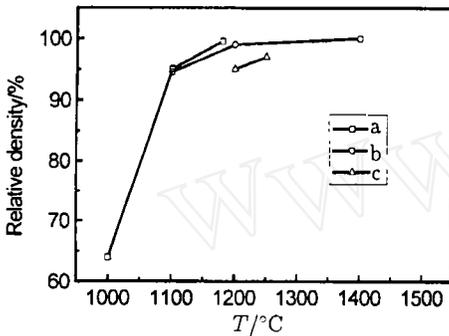


图 1 样品烧结密度随烧结温度变化的情况  
Fig. 1 Relationship of the relative density of the samples with the sintering temperature  
(a) SPS; (b) Rapid hot-pressing; (c) Hot-pressing

与一般热压烧结时相同, 但 SPS 在加压的同时也使样品本身产生放电等离子效应, 大大促进了样品的烧结 [6].

## 3 结果与讨论

### 3.1 粉体形貌表征

表 1 是煨烧后的粉体表征. 从表 1 可知, 用透射电镜测得粉体的粒径  $D_t$ 、比表面积计算所得粉体的粒径  $D_b$  和用 XRD 计算所得的粉体的粒径  $D_x$  基本相同, 说明粉体中的硬团聚很少, 可以忽略.

### 3.2 烧结密度的变化

图 1 是不同烧结条件下样品的烧结密度随烧结温度变化的情况. 从图 1 可知, 在相同的烧结温度下, 快速热压烧结与 SPS 烧结的样品的密度都高于一般的热压烧结. 对于快速热压烧结而言, 显然是由于施加的外压较高的缘故; 而对于 SPS 烧结而言, 虽然施加的压力

表 1 煨烧后的粉体表征

Table 1 Characteristics of the powder after calcined

Calculating method	$D_t$	$D_b$	$D_x$
Grain size/nm	10	9	10

### 3.3 晶粒大小比较

表 2 是几种烧结方法所得致密样品的晶粒大小的比较. 表 2 表明, 在相同的烧结密度下, 快速热压烧结及 SPS 烧结所得样品的晶粒明显大于无压烧结所得样品的粒径. 这说明在快速热压烧结及 SPS 烧结时晶粒的生长速率较快. 其原因可以根据晶粒表面活化能的变化来解释. 根据 Brook 模型, 烧结过程晶粒的生长可表示为<sup>[10]</sup>:

$$D^n - D_0^n = kt \quad (1)$$

其中  $D$  和  $D_0$  分别为  $t = t$  和  $t = 0$  时的晶粒尺寸,  $n$  为常数. 而  $K = A \exp(-Q/RT)$ ,  $A$  为与原子跃迁有关的比例常数,  $Q$  为晶粒生长的扩散活化能,  $R$  为普适气体常数,  $T$  为绝对温度. 因此 (1) 式又可表示为

$$D^n - D_0^n = A \exp(-Q/RT) \times t \quad (2)$$

表 2 无压烧结、快速烧结与 SPS 烧结所得样品的晶粒的比较

Table 2 Comparison of the grain size of the Y-TZP gotten by pressureless-sintering, rapid hot-pressing and SPS (Sintering temperature=1200°C)

Sintering method	Pressureless-sintering	Rapid hot-pressing	SPS
Relative density/%	99.1	99.4	99.5
Grain size/nm	120	300	220

从 (2) 式可知, 当其它条件不变时, 活化能  $Q$  越小, 晶粒越容易长大. 很多研究已证明在外力作用下, 晶粒动态生长的活化能  $Q_d$  (activation energy for dynamic grain growth) 值小于静态生长的活化能  $Q_s$  (activation energy for static grain growth), 从而在相同烧结温度下能加快了晶粒的生长, 且外力越大, 晶粒生长越快<sup>[11,12]</sup>. 上述的结果同样适用于快速热压烧结. 由于在快速热压烧结过程中施加的压力较大, 故导致晶粒的迅速增大; 而在 SPS 烧结时, 虽然所加压力较小, 但除了压力的作用会导致活化能  $Q$  降低外, 由于存在放电的作用, 也会使晶粒得到活化而使  $Q$  值进一步减小<sup>[6]</sup>, 这使得 SPS 烧结所得的晶粒也比较大. 这一结果也表明, 通过快速热压烧结和 SPS 烧结控制晶粒长大来制备致密的纳米 Y-TZP 材料都是困难的.

### 3.4 样品烧结状况比较

从样品的形貌看, 快速热压烧结和 SPS 烧结有着明显的不同. 图 2 是两种烧结样品的抛光面的照片. 从图 2 可见, 尽管样品 A 与样品 B 的密度基本相同 (A 的相对密度为 94%, B 的相对密度为 95%), 但 A、B 样品的抛光面的形貌明显不同. 快速烧结所得的样品 A 的边缘 (Edge)、中间 (Middle) 及中心 (Center) 部位的形貌明显不同, 从边缘到中间到中心的缺陷明显增多、增大, 这表明样品 A 的边缘部位的致密度明显高于样品的中心部位. 而 SPS 烧结所得的样品 B 则完全不同, 从外到内各部分的形貌没有明显的区别, 缺陷分布比较均匀, 说明个部位的烧结程度比较均匀.

快速热压烧结和 SPS 烧结所得样品的区别也表现在力学性能上. 表 3 是这两种烧结方法所得样品边缘、中间及中心部位的硬度的比较. 从表 3 看, 快速热压烧结所得样品的硬度从边缘向中心明显下降, 这与其显微形貌从边缘到中心缺陷明显增多的现象相吻合, 说

明样品的致密度很不均匀；而 SPS 烧结的样品各部分的硬度基本相同，也与显微观察的结果吻合，说明样品致密度是很均匀的。

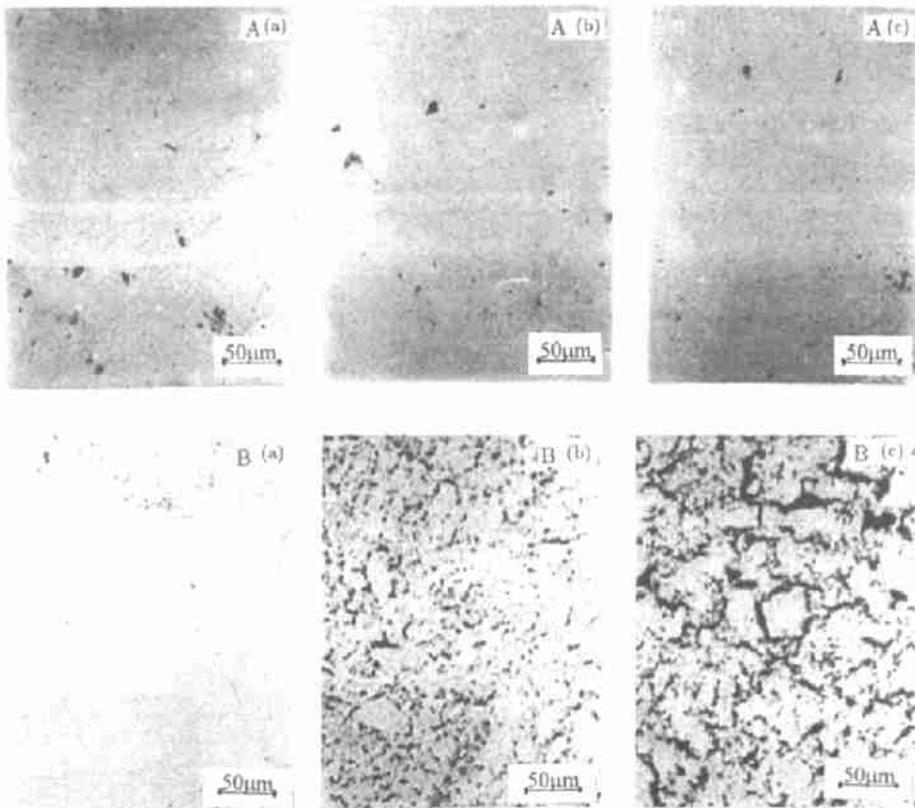


图 2 两种烧结样品的抛光面的照片

Fig. 2 Micrograph of the polished surfaces of the two kinds of sintered samples

(A) SPS; (B) Rapid hot-pressing; (a) Edge; (b) Middle; (c) Center

表 3 不同部位的硬度比较

Table 3 Comparison of the hardness of different parts (Hv/GPa)

Part	Edge	Middle	Center
SPS	$9.50 \pm 0.3$	$9.36 \pm 0.1$	$9.85 \pm 0.3$
Rapid hot-pressing	$10.79 \pm 0.2$	$8.97 \pm 0.4$	$594 \pm 0.7$

快速热压烧结和 SPS 烧结所得样品的区别表明这两种烧结方法有本质的区别。由于压力的作用可使样品产生塑性形变，从而减小样品表面的缺陷<sup>[13]</sup>，而在热压过程中，样品两面受压，中心所受压力应大于边缘部分（事实上，在以前研究中，样品的  $L/D$  比远  $< 1$ ，这种压力的差别可忽略不计）<sup>[14,15]</sup> 所以快速热压烧结所得样品的这种表面形貌似乎不能用施加的压力来解释。我们认为，快速热压烧结虽然在压力的作用下可以使 2~3g 的 Y-TZP 样

品烧结(普通的快速烧结很难使 0.2g 以上的 Y-TZP 样品烧结<sup>[3]</sup>),但其传热过程与普通热压烧结没有很大区别,都是通过石墨模具在材料周围加热再通过热传导将热量传递到表面使材料烧结.在快速烧结时,必然存在从外到内的温度梯度,因此样品外缘与中心部分的温度明显不同,使各部分烧结情况不同,材料的致密度和硬度从外到内逐渐降低.而 SPS 烧结过程与一般的热压烧结过程有很大的区别,正如在引言中所说,SPS 烧结时除了压力的作用外,还有一个特殊的过程,即是在压实颗粒样品上施加了由特殊电源产生的直流脉冲电压,使烧结体内部的每个颗粒均匀地自身发热,并使颗粒表面活化,因而具有非常高的热效率,样品内的传热过程在瞬间完成,基本上不依赖于热传导的作用,因而不存在从外到内的热梯度,所以烧结体的致密度比较均匀.

#### 4 结论

1. 利用快速热压烧结和 SPS 烧结,在烧结温度为 1200 °C、保温 9~10 min 条件下,可制得相对密度在 99% 以上的 Y-TZP 材料.

2. 快速热压烧结和 SPS 烧结所得的 Y-TZP 材料的晶粒均大于无压烧结所得,原因在于外在压力及晶粒自身放电所导致的活化能的下降.

3. 快速热压烧结过程由于存在热梯度,所得 Y-TZP 材料结构不均匀;而 SPS 烧结由于是体烧结,所得 Y-TZP 材料结构比较均匀.

**致谢** 本室虞玲老师和曾文明博士在样品制备、测试方面提供了许多帮助,作者在此表示感谢.

#### 参考文献:

- [1] Harmer M P, Roberts E W, Brook R J. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 1979, **78**: 22-25.
- [2] Mostraghaci H, Brook R J. *J. Br. Ceram. Soc.*, 1981, **80**: 148-149.
- [3] Chen D J, Mayo M J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 906-912.
- [4] Nightiggale S A, Dunne D P. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**: 5039-5043.
- [5] Matthews M D, Alexander Pechenik. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 1547-1553.
- [6] 高 濂, 宫本大树 (LAO Li, et al). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1997, **12** (2): 129-133.
- [7] Nishimura T, Mitomo M, Hirotsuru H, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14**: 1046.
- [8] 高 濂, 洪金生等 (GAO Lian, et al). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1998, **13** (1): 18-22.
- [9] 李 蔚, 高 濂, 郭景坤等 (LI Wei, et al). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*) 已接受
- [10] Brook R J. In: *Treatise on Materials Science and Technology. Vol.9 Ceramic Fabrication Processes.* Franklin Wang F Y ed. New York: Academic Press, 1976.
- [11] Nich T G, Wadsworth J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**: 1469-1472.
- [12] Mayo M J. *NanoStructured Materials*. 1997, **9**: 717-726.
- [13] Michel M R B, Winnubst L, Burggraaf A J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**: 121-128.
- [14] Leipold M H. In: *Treatise on Materials Science and Technology. Vol.9 Ceramic Fabrication Processes.* Franklin Wang F Y ed. New York: Academic Press, 1976. 97.

- [15] Evans J W, De Jonghe L C. The Production of Inorganic Materials. New York: Maxwell Macmillan International Publishing Group, 1991. 400.

## Fabrication of Nano Y-TZP by Rapid Hot-Pressing and SPS

LI Wei<sup>1</sup>, GAO Lian<sup>1</sup>, HONG Jin-Sheng<sup>1</sup>, MIYAMOTO Hiroki<sup>2</sup>

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics & Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Technology Research Institute of Osaka Prefecture Osaka 590-02 Japan)

**Abstract:** Ultrafine 3Y-TZP materials were fabricated by the rapid hot-pressing and SPS(Spark Plasma Sintering). It was found that although the relative densities of the Y-TZP sintered by the two kinds of rapid rate sintering methods were higher than that of sintered by ordinary hot-pressing at the similar sintering temperature, the grain sizes were larger than that obtained by pressureless sintering; On the other hand, the structure of the samples sintered by SPS was much homogeneous than that sintered by rapid hot-pressing. The reasons of those phenomena were also discussed. By choosing appropriate condition, ultrafine 3Y-TZP materials with a relative density of 99% could be gotten by both the two kinds of rapid rate sintering.

**Key words** ultrafine 3Y-TZP; SPS; rapid hot-pressing