

云母微晶玻璃 /Y-TZP 复相材料的制备和力学性能*

梁开明 程慷果 段仁官 万菊林

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要

本文用烧结法制备了云母微晶玻璃 /Y-TZP 复相材料,用 X 光衍射分析 (XRD) 法测定了材料断裂过程中氧化锆的相变体积分数,用拉曼微探针谱测定了相变区宽度,并对增韧机制进行了研究. 结果表明:氧化锆的加入可以显著提高材料的力学性能. 当加入 40vol%ZrO₂ 时,云母微晶玻璃的强度和断裂韧性分别可达 446MPa 和 4.8MPa·m^{1/2};氧化锆的相变分数随氧化锆含量的增加而减小,而相变区宽度随氧化锆含量的增加而增大;氧化锆主要通过应力诱导相变增韧机制来提高云母微晶玻璃的断裂韧性,但随着氧化锆含量的增加,裂纹在氧化锆颗粒附近的偏转会进一步提高材料的断裂韧性.

关键词 氧化锆, 云母微晶玻璃, 相变增韧, 力学性能

分类号 TQ 171

1 引言

氧化锆相变增韧是改善陶瓷脆性的主要方法之一,但利用氧化锆增韧微晶玻璃的工作却直到八十年代才开始^[1,2]. Uno 等^[3]用传统微晶玻璃生产工艺,即将氧化锆直接加入到玻璃配料中,经过熔融-急冷-控制晶化制备的含氧化锆的云母微晶玻璃,其力学性能有很大的提高. 但用这种方法也存在以下缺点: (1) 在玻璃配料中直接加入高熔点的氧化锆,使玻璃的熔融温度升高,增加了熔融工艺的难度; (2) 析出氧化锆的晶粒尺寸和形貌不易控制; (3) 氧化锆在硅酸盐玻璃中的溶解度很低,如 Uno 等制备上述微晶玻璃中氧化锆含量最高只能达到 8.25wt%. 氧化锆的低含量限制了增韧效果. 用传统的陶瓷烧结方法,可以克服熔融-析出法的上述缺点,并已制备出较高强度和韧性的微晶玻璃材料^[4~6],但用这种方法制备氧化锆增韧的云母微晶玻璃尚未见报道. 本文对用烧结法制备氧化锆增韧的云母微晶玻璃进行了初步尝试,并对氧化锆的增韧机理进行了研究.

2 实验方法

云母微晶玻璃的组成如表 1 所示. 玻璃配料混匀,在 1500°C 熔融 2h,浇注在铁板上急冷后球磨过筛,得到平均粒径为 5μm 的玻璃粉末,再加入 0~40vol% 的 Y-TZP(平均粒径为 250nm),球磨 15h,等静压成型,在 1100~1200°C 烧结,得到云母微晶玻璃 /Y-TZP 复合材料.

* 1997-06-23 收到初稿, 1997-07-14 收到修改稿

表 1 微晶玻璃的组成

Table 1 Compositions of the glass ceramics

Composition	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	B ₂ O ₃	F
Content/wt%	48	28	12	9	3	8

如果断裂前氧化锆都以四方相存在, 则断裂过程中发生相变的氧化锆的体积分数 X 可以用下式计算^[7]:

$$X = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \quad (1)$$

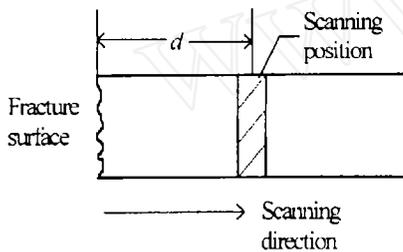


图 1 激光微区拉曼谱测量相变区宽度示意图
Fig.1 Schematic diagram of measuring the transformation width by Raman micro-area spectra

式中: $I_m(111)$ 和 $I_m(11\bar{1})$ 分别为断口单斜相 $ZrO_2(111)$ 和 $(11\bar{1})$ 的衍射线强度; $I_t(111)$ 为四方相 (111) 衍射线强度.

用拉曼微探针谱测量相变区宽度(图 1). 辐射源为氩激光, 波长 514nm, 最小扫描宽度 $5\mu m$. 从三点弯曲试样断口中部开始, 沿试样长度方向间隔 $10\mu m$ 记录单斜相 ZrO_2 的拉曼峰^[3]($\sim 177cm^{-1}$ 处) 的强度 I_m 和四方相 ZrO_2 的拉曼峰^[3]($\sim 147cm^{-1}$ 处) 的强度 I_t , 扣除背底. 根据 I_m 和 I_t 与拉曼探针位置距断口的距离 d 的关系判断相变区宽度.

用三点弯曲法测量抗弯强度, 试样尺寸为 $3 \times 4 \times 40mm$, 跨距 36mm. 用单边切口梁 (SENB) 法测量断裂韧性, 试样尺寸和测量抗弯强度试样相同. 切口深度约为 2mm. 测量前试样在 $1100^\circ C$ 退火 30min, 以消除试样加工过程中可能导致的 ZrO_2 相变.

3 结果与讨论

图 2 给出了材料力学性能与氧化锆含量的关系. 随着氧化锆含量的增加, 材料的弹性模量、抗弯强度以及断裂韧性都增加. 当氧化锆含量为 40vol% 时, 材料的强度和断裂韧性分别达到 446MPa 和 $4.8MPa \cdot m^{1/2}$.

图 3 是含 40vol% 氧化锆的样品断裂前(基体)和断裂后断口的 XRD 谱. 断裂前, 材料中氧化锆以四方相存在, 未发现单斜相氧化锆的衍射峰(图 3(a)), 而断口处四方相和单斜相共存(图 3(b)), 这表明氧化锆在材料断裂过程中发生了相变, 含 40vol% 氧化锆单斜相氧化锆的拉曼峰强度 I_m 和四方相氧化锆的拉曼峰强度 I_t 与拉曼探针位置距断口的距离 d 的关系如图 4 和图 5 所示.

由图 4、5 可以看出, 对于含 40vol% ZrO_2 的样品, 断口处单斜相氧化锆数量最多, 而四方相数量最少. 距离断口位置越远, 单斜相数量越少, 四方相数量越多. 在距断口约 $100\mu m$ 处, 单斜相数量急剧减少, 而四方相含量聚然增加. 由此可以认为, 氧化锆发生相变的相变区宽度 W 为 $100\mu m$.

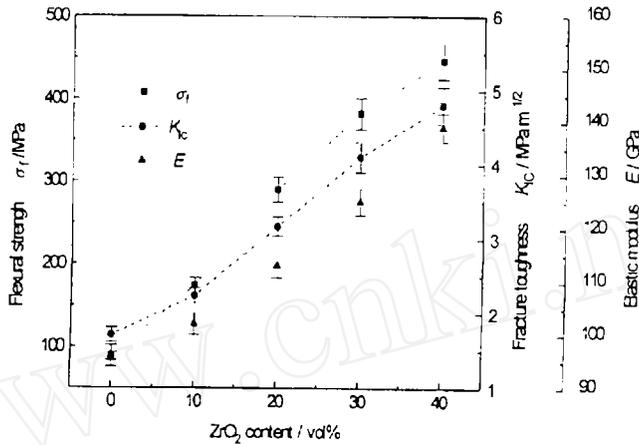


图 2 弹性模量、抗弯强度和断裂韧性与氧化锆含量的关系

Fig.2 Elastic modulus, flexural strength and fracture toughness as a function of ZrO₂ volume content

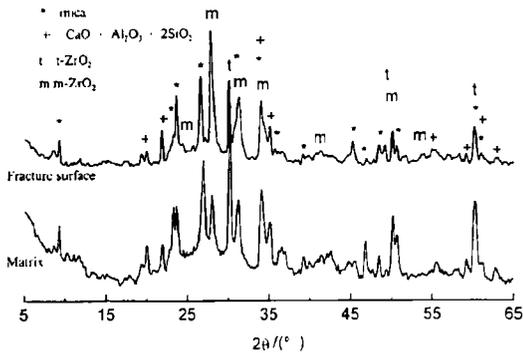


图 3 含 40vol%ZrO₂ 的样品的断口和基体的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of fracture surface and matrix of the composite containing 40ZrO₂ vol%

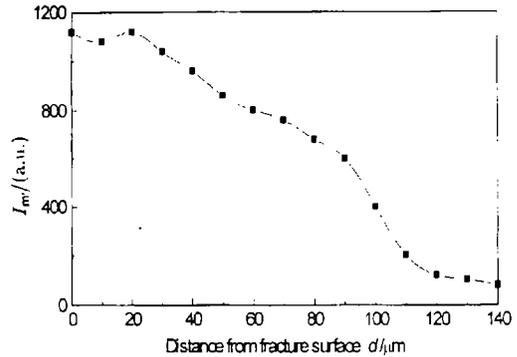


图 4 单斜相氧化锆拉曼强度与 d 的关系

Fig.4 Raman intensity of m-ZrO₂ as a function of d of the sample containing 40ZrO₂ vol%

氧化锆在应力诱导下发生相变时，材料断裂韧性的增加值 [8]:

$$\Delta K_{IC} = 0.22 \frac{Ee^T V_f W^{1/2}}{1 - \nu} \tag{2}$$

式中： E 为基体弹性模量，对于云母微晶玻璃， $E=96\text{GPa}$ (图 2); e^T 为四方相氧化锆向单斜相转变时的体积应变，约为 0.04; ν 为泊松比，计算时可取 0.25; V_f 为相变体积分数，等于断裂过程中发生相变的氧化锆分数 X 与微晶玻璃中氧化锆含量的乘积。氧化锆含量不同的样品的相变体积分数 V_f 、相变区宽度 W 、由式 (2) 计算得到的断裂韧性增加值 ΔK_{IC} 以及实际测得的断裂韧性增加值 $\Delta K'_{IC}$ 列于表 2。

表 2 含有不同体积分数氧化锆的样品的 V_f 、 W 、 ΔK_{IC} 以及 $\Delta K'_{IC}$ 值Table 2 Values of V_f , W , ΔK_{IC} and $\Delta K'_{IC}$ of the samples with varied ZrO_2 content

ZrO ₂ content/vol%	W/ μ m	x%	V_f	$\Delta K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$	$\Delta K'_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$
10	55	64	0.064	0.54	0.53
20	80	59	0.118	1.20	1.46
30	90	54	0.162	1.74	2.39
40	100	48	0.192	2.16	3.09

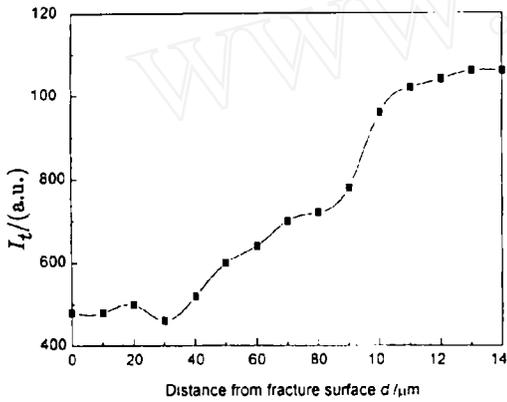


图 5 四方相氧化锆拉曼强度与 d 的关系
Fig.5 Raman intensity of t-ZrO₂ as a function of d of the sample containing 40ZrO₂ vol%

随着氧化锆含量的增加, 氧化锆颗粒可能会发生团聚, 不利于相变的发生, 由表 2 知, 氧化锆的相变分数 X 减小. 但相变宽度随氧化锆含量的增加而增大, 这可能是由于氧化锆提高了材料的弹性模量 (图 2), 而氧化锆相变区宽度随弹性模量的增加而增加. 由式 (2) 计算出的相变增韧的增加值与实测的断裂韧性增加值的差异, 随氧化锆含量的增加而增大, 表明相变增韧对材料断裂韧性的贡献减小. 我们认为: 随着氧化锆含量的增加, 氧化锆除了通过相变增韧提高云母微晶玻璃的断裂韧性外, 还可能导致裂纹在氧化锆颗粒附近发生偏转而提高材料的断裂韧性. 但总体而言, 相变增韧仍然起主导作用, 材料断裂韧性增加值中至少 70% 来自相变增韧.

4 结论

1. 在云母微晶玻璃中加入氧化锆可以显著提高材料的力学性能. 当加入 40vol%ZrO₂ 时, 云母微晶玻璃的强度和断裂韧性分别可达 446MPa 和 4.8MPa·m^{1/2}.
2. 氧化锆在断裂过程中的相变分数随氧化锆含量的增加而减小, 而相变区宽度随氧化锆含量的增加而增大.
3. 氧化锆主要通过相变增韧机制来提高云母微晶玻璃的断裂韧性, 但随着氧化锆含量的增加, 裂纹在氧化锆颗粒附近的偏转会进一步提高材料的断裂韧性.

参 考 文 献

- 1 Keefer K D, Michalske T A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1983, **62** (3): 419
- 2 Leatherman G L, Tomozawa M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, **63** (9): 1106
- 3 Uno T, Kasuga T, Nakayama S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (2): 539-541
- 4 Clarke D R, Schwartz B. *J. Mater. Res.*, 1987, **2** (6): 801-804
- 5 Sridharan S, Tonozawa M. *J. Non-cryst Solids*, 1995, **182**: 262-270

- 6 张玉峰, 扬涵美, 郭景坤 (ZHANG Yu-Feng, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (2): 156-160
- 7 Garvie R C, Nicholson P S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55** (6): 303-306
- 8 Mcmeeking R M, Evans A G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65** (5): 242-245

Preparation and Mechanical Properties of Mica Glass-Ceramic/Y-TZP Composites

LIANG Kai-Ming CHENG Kang-Guo DUAN Ren-Guan WAN Ju-Lin

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

Abstract

Mica glass-ceramic/Y-TZP composites were prepared and characterized. The transformation fraction of t-ZrO₂ decreased with the content of Y-TZP, determined by X-ray diffraction analysis (XRD). The transformation width increased with increasing the content of Y-TZP, confirmed by Raman micro-area probe method. The mechanical properties of mica glass-ceramic were significantly improved with the incorporation of Y-TZP. The flexural strength and fracture toughness of the glass ceramic doped with 40vol% ZrO₂ were as high as 446MPa and 4.8MPa·m^{1/2}, respectively. The stress-induced t-m transformation of zirconia dominantly contributed to the improvement of the fracture toughness; however, crack deflection also played an additive role in the improvement of the fracture toughness of the composites with a relatively higher content of Y-TZP.

Key words zirconia, mica glass-ceramic, transformation toughening, mechanical properties