

文章编号: CN31-1363(1999)06-0985-04

放电等离子快速烧结纳米 3Y-TZP 材料

李蔚¹, 高濂¹, 郭景坤¹,宫本大树², DIAZ DE LA TORRE Sebastian²

(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: 本文采用放电等离子烧结技术 (SPS) 快速烧结纳米 3Y-TZP 材料. 利用 SPS 技术快速烧结, 可制备出完整、致密的 3Y-TZP 材料. 在烧结温度为 1300 °C、保温 3min 条件下, 相对密度达 98.2%, 晶粒仅 100~130nm. 研究发现: 材料的密度随烧结温度的变化趋势与一般快速烧结有明显区别; 材料的晶粒随烧结温度的提高而长大, 但长大幅度小于其他一些烧结方法所得的 3Y-TZP 材料. 本研究对这些现象进行了理论解释. 研究同时表明: 通过提高烧结速率制备晶粒 <100nm 的 3Y-TZP 材料是很困难的.

关键词: 纳米 3Y-TZP, 放电等离子烧结

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

快速烧结是一种较新的烧结方法. 其主要特点是很高的升温、降温速率和很短的保温时间, 在烧结过程中快速跳过表面扩散阶段, 以减少晶粒的生长, 另外也有缩短制备周期和节省能源等优点^[1]. 快速烧结已在材料制备中得到广泛应用^[2~4]. 近年来人们对快速烧结制备纳米 3Y-TZP 材料也进行了一些研究^[1,5,6], 但由于一般快速烧结方法常常是在样品外部加热, 通过热传导传递热量进行的, 而纳米 3Y-TZP 材料的热导率很低, 因此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^[1], 从而限制了快速烧结的应用.

放电等离子烧结是一种新型的热压烧结方法^[7~9], 除具有热压烧结的特点外, 其主要特点是通过瞬时产生的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, 因而具有非常高的热效率, 可在相当短的时间内使被烧结体达到致密. 利用这些特点, 有可能快速烧结得到较大的 3Y-TZP 材料. 但至今为止, 国内外有关这方面的研究还不多见, 有必要进行一些探索.

2 实验

本实验是在日本住友石碳矿业株式会社生产的 Dr Sinter-SPS 1020 放电等离子烧结炉上进行的. 该系统具体的装置见参考文献 [7,9].

收稿日期: 1998-11-26; 收到修改稿日期: 1999-01-05

作者简介: 李蔚, 男, 1966 年生, 博士研究生

使用的粉体以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用湿化学法制备. 煅烧温度为 450°C . 把煅烧后的粉体装入石墨模具中, 以大约 $600^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热到烧结温度. 从开始升温到达到烧结温度, 所加压力为 40MPa , 到达烧结温度后保温一定时间后减去压力, 样品在 2min 内温度降到 600°C 以下. 温度的控制采用光学温度计. 烧成后的样品为直径 20mm 、厚 $1\sim 2\text{mm}$ 、重 $2\sim 3\text{g}$ 的圆片.

用 TEM 观测煅烧粉体的形貌; 用 N_2 吸附法测定粉体比表面积; 用 XRD 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.

3 结果和讨论

3.1 粉体形貌表征

图 1 是煅烧后粉体的 TEM 照片. 从图 1 可知粉体颗粒粒径为 $6\sim 8\text{nm}$ 且分散均匀. 用 N_2 吸附法测定粉体的比表面积为 $110\text{m}^2/\text{g}$, XRD 测定粉体主要为四方相.

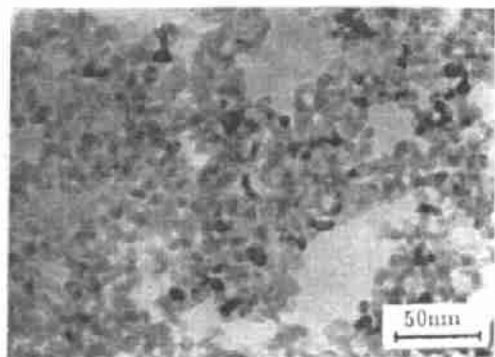


图 1 煅烧后的粉体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM microphotograph of the powder

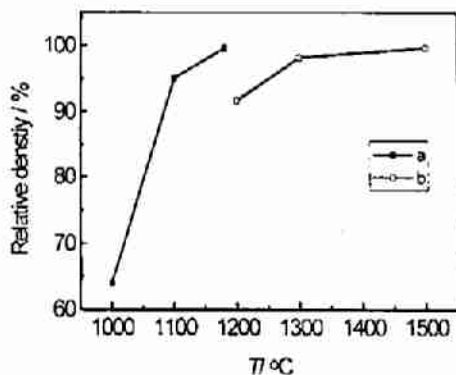


图 2 烧结密度与烧结温度及保温时间的关系

Fig. 2 Relationship of the relative density of the sample to sintering temperature and soaking time

Soaking time: a=9min; b=3min

3.2 烧结样品形貌观察

用肉眼和 SEM 对烧结样品观察, 发现烧结后所有的样品都很完整, 未发现有开裂、剥落的现象. 这与一般快速烧结所得的样品不同. 由于 3Y-TZP 材料的热传导率很低, 对于一般的快速烧结, 当升温速率较大时, 材料内外不同的收缩度会使材料因内部的热应力过大而破碎^[1]. 而在用 SPS 烧结的过程中, 升温速率达 $600^\circ\text{C}/\text{min}$, 远高于一般快速烧结的 $200\sim 500^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[1,5,6], 但所得材料无任何开裂现象, 这与 SPS 独特的加热方法是分不开的. SPS 烧结是一个特殊的过程, 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, 从而有效地利用了粉体颗粒间放电所产生的自发热作用. 在粉体颗粒间高速升温后, 晶粒间结合处通过热扩散迅速冷却, 施加脉冲电压, 使所加的能量可在观察烧结过程的同时, 高精度地加以控制, 电场的作用也因离子高速迁移而造成高速扩散. 通过重复施

加开关电压, 放电点 (局部高温源) 在压实颗粒间移动而布满整个样品, 这就使样品均匀地发热而烧结, 基本不存在从外到内的热梯度, 从而有效地避免了因热应力过高而造成样品开裂破碎。

3.3 烧结密度的变化

图 2 是烧结密度与烧结温度及保温时间的关系。由图 2 中曲线 b 可知, 当保温时间为 3min 时, 样品在烧结温度为 1300°C 时的相对密度就超过 98%, 当烧结温度上升至 1500°C 时, 样品相对密度可提高到 99.5%。图 2 中曲线 a 表明, 当保温时间延长至 9min 时, 样品在 1180°C 时的相对密度就可达 99.5%。这一结果表明, 延长保温时间有利于样品在较低的温度下烧结。比较图 2 和一般快速烧结的致密化曲线^[1,5,6,10], 可发现二者有明显不同。在一般快速烧结过程中, 往往会出现一种异常现象, 即: 样品的相对密度在某一烧结温度下达到最高值, 超过该温度后样品的致密化程度反而下降; 而在 SPS 烧结过程中, 并未观察到这种现象, 不管保温时间长或短, 样品的致密化程度都是随烧结温度的升高而增加。这种不同显然是由于不同的烧结机理所致。一般的快速烧结是在样品外部加热, 通过热传导是样品烧结的。对于热传导率很低的纳米 3Y-TZP 材料, 当烧结温度过高时, 往往热量还未完全传到样品内部, 样品的表面已烧结变硬, 从而限制样品的进一步致密化^[1]。而在 SPS 烧结过程中, 如上节所述, 样品的致密化是通过瞬时产生的放电等离子, 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而进行的, 从而避免了从外向内的热传导过程, 这就使样品的致密化过程可均匀地进行 (在我们的实验条件下), 不会出现烧结温度高样品密度反而下降的不正常现象。

3.4 样品晶粒的变化

表 1 是样品晶粒随烧结温度的变化情况。结合表 1 和图 3 可知, 当烧结温度较低时 (1200~1300 °C), 样品的致密化程度有较大提高, 而晶粒生长较缓慢, 而当烧结温度较高时, 样品已基本致密化, 晶粒生长较快, 这一变化趋势与其他烧结方法的结果相似, 但与其他烧结方法^[1,5,11]相比, 晶粒随烧结温度的变化较缓慢, 其原因虽然还不很清楚, 但似乎

表 1 样品晶粒随烧结温度的变化情况

Table 1 Relationship of the grain size of the samples to sintering temperatures
(soaking time= 3min)

Temperature/°C	1200	1300	1500
Grain size/nm	80~90	100~130	240~260

也与 SPS 特殊的烧结方式有关。由于 SPS 烧结时, 测定的是炉中的表观温度, 而实际上在 SPS 烧结过程中, 烧结主要是通过晶粒间的空隙处放电, 产生瞬时高达几千至一万度的局部高温而进行的, 这同时也是材料晶粒长大的过程, 显然, 当同一种样品的致密化程度相同时, 这种晶粒间放电程度也是基本一样的。从图 3 可知, 纳米 3Y-TZP 材料在 1300 °C 时已接近致密化, 可以推断在这一温度以上烧结时放电的程度即使有差别, 但也是有限的, 因此晶粒的生长不象其他烧结方法那样明显。另外, 从表 1 可知, 虽然在 SPS 烧结过程中升温速率高达 600 °C/min, 保温时间也仅 3min, 可样品晶粒还是迅速长大到 100nm 以上, 这说明通过快速烧结控制晶粒长大是极困难的。

4 结论

1. 利用 SPS 技术快速烧结, 成功地制备出完整、致密的 3Y-TZP 材料. 在烧结温度为 1300 °C、保温 3min 条件下, 相对密度达 98.2%, 晶粒仅 100~130nm.
2. SPS 烧结的 3Y-TZP 材料的密度随烧结温度提高和保温时间的延长而增高, 未出现一般快速烧结方法中温度提高、密度反而下降的现象.
3. SPS 烧结的 3Y-TZP 材料的晶粒随烧结温度提高而长大, 但长幅不是很大.
4. 通过提高烧结速率制备晶粒 <100nm 的 3Y-TZP 材料是比较困难的.

参考文献:

- [1] Chen D J, Mayo M J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 906-912.
- [2] Harmer M P, Roberts E W, Brook R J. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 1979, **78**: 22-25.
- [3] Mostraghaci H, Brook R J. *J. Br. Ceram. Soc.*, 1981, **80**: 148-149.
- [4] Mostraghaci H, Brook R J. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 1983, **82**: 167-170.
- [5] Chen D J, Mayo M J. *NanoStructured Materials*, 1993, **2**: 469-478.
- [6] Feng C D, Qiu H B, Guo J K, *et al.* *J. Mater. Synth. Pro.*, 1995, **3**: 25-29.
- [7] 高 濂, 宫本大树 (LAO Lian, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1997, **12** (2): 129-133.
- [8] T Nishimura, M Mitomo, H Hirotsuru, *et al.* *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14**: 1046-1047.
- [9] 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.
- [10] Kim D H, Kim C H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 716-718.
- [11] 徐跃萍, 郭景坤, 黄校先等. 硅酸盐学报, 1992, **20**: 360-364.

Fabrication of Nano 3Y-TZP by Spark Plasma Sintering

LI Wei¹, GAO Lian¹, GUO Jing-Kun¹,
MIYAMOTO Hiroki², DIAZ DE LA TORRE Sebastian²

(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: The SPS(Spark Plasma Sintering) process was used to prepare ultrafine 3Y-TZP materials. It was found that dense samples(>2g) without crack can be fabricated by SPS process. The density of the samples increases with the rising of sintering temperature and soaking time. The grain size of the sample also increases with the rising of sintering temperature but the increasing speed will be slow compared with some other sintering methods. The mechanism of these phenomena was investigated. By choosing appropriate conditions, ultrafine 3Y-TZP materials with grain size of about 100~130nm and relative density of 98.2% can be made.

Key words nano 3Y-TZP, SPS