

Yb_2O_3 对 Y-TZP 陶瓷材料的显微结构 和力学性能的影响

毛骏飙 陈 楷 陈少贞

(华南理工大学无机材料系结构陶瓷研究室 广州 510641)

摘 要

采用 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 复合稳定剂, 制得了高强度、高韧性的四方相氧化锆陶瓷材料 (Yb-Y-TZP). 用 XRD 研究了材料的相组成及断裂相变量; 用 SEM 观察了材料的显微结构. 分析了力学性能与断裂相变量及显微结构的关系, 发现在 Y-TZP 材料中掺入 0~3mol% Yb_2O_3 , 可使材料在保持原有抗弯强度的同时, 一定程度地改善断裂韧性. 实验结果表明, 如果用 Yb_2O_3 来提高 Y-TZP 的时效性能及耐热冲击性, 不会影响 Y-TZP 原有的优良力学性能.

关键词 Yb-Y-TZP, 增韧陶瓷, 相变, 显微结构, 力学性能

1 引言

自 Garvie 等报道了部分稳定 ZrO_2 (PSZ) 具有高强度、高韧性以来^[1], 众多的研究者对氧化锆增韧陶瓷开展了广泛研究, 取得了丰富成果. 人们先后使用 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 、 CeO_2 等作为稳定剂制得部分稳定氧化锆增韧陶瓷 (PSZ)、氧化锆四方多晶材料 (TZP). 现有研究表明^[2,3], 在常温下 Y-TZP 具有优异的力学性能, 但在使用中存在严重的时效老化问题, 并且使用温度超过 100°C 力学性能即显著恶化. 近年, 李包顺等^[4]报道了 Yb-TZP 材料的力学性能, 证实其抗弯强度与断裂韧性均与 Y-TZP 不相上下. Kontoyannis 等^[5]研究了各种稀土氧化物稳定 TZP 材料的热性能, 发现 Yb-TZP 抗热腐蚀能力最强. 渡边宏^[6]进一步证实 Yb-TZP 的耐热冲击性远远高于 Y-TZP. 因此, 采用 Yb_2O_3 与 Y_2O_3 复合稳定 TZP 材料, 可望显著改善材料的时效性能、抗热冲击性乃至高温力学性能. 但 Yb_2O_3 掺入 Y-TZP 材料是否会使 Y-TZP 失去原有的优良特性, 至今未见报道. 为此, 本文讨论了 Y-TZP 掺入 Yb_2O_3 后的烧结性能、显微结构、断裂相变量及常温力学性能, 对于其时效性能、热性能、高温力学性能等, 将在今后作进一步报道.

2 实验方法

2.1 原料制备及烧结

本文采用纯 ZrO_2 、 Yb_2O_3 及 Y_2O_3 超细粉在无水乙醇中球磨混合制备设定组成粉料, 这可能使材料的整体力学性能指标有所下降, 但作为对比研究是可行的. ZrO_2 、 Yb_2O_3 及 Y_2O_3 均选用湿化学法制备的单氧化物超细粉; 按设定比例在无水乙醇中混合, 球磨 72h, 烘干, 经 1250°C 预烧 1h 即获得所需组成粉料. 粉料粒度为 0.02~0.04 μm . 试样编号为 0YB、0.75YB、1.5YB、2.25YB、3YB 分别代表稳定剂组成为 3 Y_2O_3 mol%、0.75 Yb_2O_3 +2.25 Y_2O_3 mol%、

* 1996 年 9 月 25 日收到初稿, 10 月 23 日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59372086)

1.5Yb₂O₃+1.5Y₂O₃mol%、2.25Yb₂O₃+0.75Y₂O₃mol%、3Yb₂O₃mol% 的试样粉料经等静压(200MPa)压制成圆柱状试样生坯,再切割为 5×6×50mm 试条.试条在 1430~1605℃ 空气中常压烧结,保温 2h.烧结体的体积密度用 Archimedes 排水法测得.

2.2 性能测试

烧结试样经平面磨床磨至 3.5×4.5×40mm, 再在抛光机上用水砂纸倒角,并逐级研磨,最后用金刚石抛光膏抛光到镜面.采用三点抗弯法在 CYQ-5 型陶瓷压弯试验机上测试试条抗弯强度,每组 8~10 根,跨距 30mm,加载速率 0.5mm/min;在 H-120 型维氏硬度仪上测定硬度 H_v 和断裂韧性 K_{IC} ,计算 K_{IC} 值采用 Niihara^[7] 直接压痕法公式,每一数据取 5 个试样的平均值.

2.3 相组成与显微结构

相组成分析采用日本理学 D/Max-Ⅲ A 型 X-RAY 衍射仪分别对试条抛光面和断裂面进行 X 射线衍射分析,断口分析应尽可能选取平整的断裂面.按下式计算试样单斜相含量:

$$X_m(\%) = \frac{I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})}}{I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})} + I_{t(111)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $I_{m(111)}$ 、 $I_{m(11\bar{1})}$ 、 $I_{t(111)}$ 分别表示单斜相 (111) 面、(11 $\bar{1}$) 面及四方相 (111) 面的衍射强度, $X_m(\%)$ 表示单斜相的百分含量.样品先磨去 ~1mm 并抛光,以避免材料内部与表面的差异.断口采用新鲜断裂面测定,并将断裂相变量定义为断裂面与抛光面单斜相百分含量之差. SEM 直接观测断口形貌及晶粒大小.

3 结果分析

3.1 Yb-Y-TZP 的烧结性能

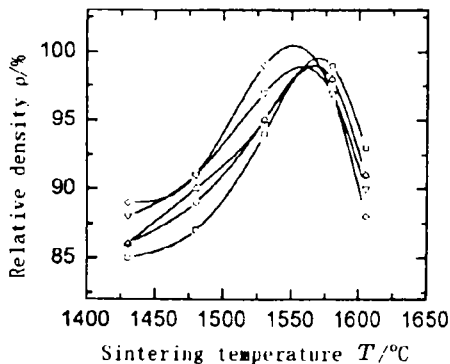


图 1 Yb-Y-TZP 相对密度与烧结温度的关系
Fig.1 Relative density as a function of sintering temperature.

- □ - 0YB; - ○ - 0.75YB; - △ - 1.5YB; - ▽ - 2.25YB; - ◇ - 3YB

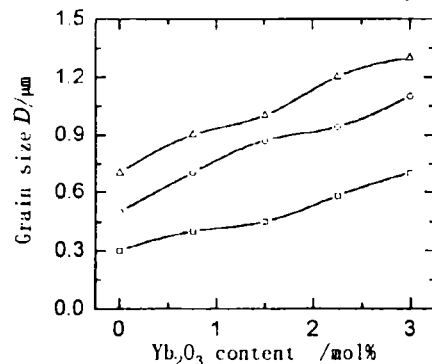


图 2 Yb-Y-TZP 晶粒尺寸与 Yb₂O₃ 含量的关系
Fig.2 Grain size as a function of Yb₂O₃ content

- □ - 1480°C; - ○ - 1580°C; - △ - 1580°C

图 1 揭示了 Yb-Y-TZP 的烧结密度与烧结温度之关系. 总的来讲, 各稳定剂组成试样的相对密度均随温度的升高而呈上升趋势, 并在 1550℃ 左右达到最高值, 之后则迅速下降. 这表明晶粒在 1550℃ 附近已基本发育完全, 比较各配方试样最高密度所对应的烧结温度可以发现, 随着 Yb₂O₃ 含量的增加, 烧结温度逐渐降低, 当其含量达到 3mol% 时, 烧结温度为 1530℃, 而 3Y-TZP 的烧结温度在本实验为 1580℃. 因此, 可以认为 Yb₂O₃ 掺入 Y-TZP 后降

低了材料的烧结温度。

3.2 Yb-Y-TZP 材料的显微结构

Yb_2O_3 降低材料烧结温度的原因可能来自对烧结体晶粒生长速度的影响。从图 2 所示烧结体晶粒尺寸与 Yb_2O_3 添加量的关系可见, 晶粒尺寸随 Yb_2O_3 添加量的增加持续上升, 证明 Yb_2O_3 促进了晶粒生长, 加速了烧结过程。在实验范围内, 随着 Yb_2O_3 的增加和烧结温度的升高, 晶粒尺寸从 $0.3\mu\text{m}$ 增长到 $1.2\mu\text{m}$ 。从烧结试样的 SEM 像可以进一步看到 Yb_2O_3 对材料结构的影响。图 3(a) 为 1530°C 烧结 2.25YB 试样的断口形貌, 其晶粒发育完整, 排列紧密, 晶界相很少, 以沿晶断裂为主。图 3(b) 为 1530° 烧结 0.75YB 试样, 由于烧结温度相对不够, 其晶粒发育不完全, 大小不一, 排列疏松, 晶界相较多。

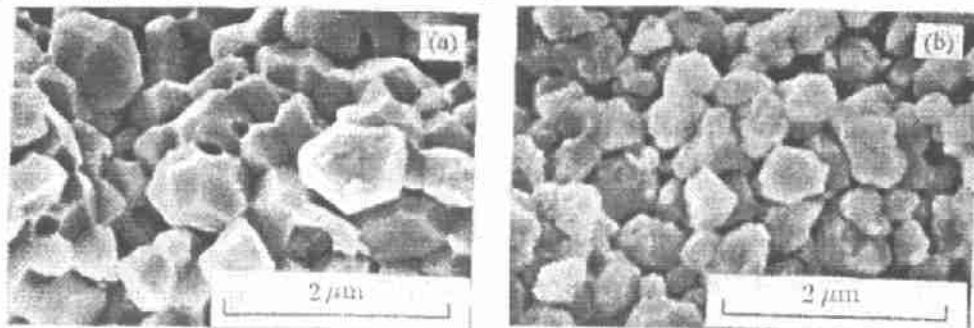


图 3 不同 Yb_2O_3 掺杂 Yb-Y-TZP 的 SEM 像

Fig.3 SEM photograph of the Ce-TZP before and after doping Yb_2O_3

(a) 2.25YB, 1530°C ; (b) 0.75YB, 1530°C

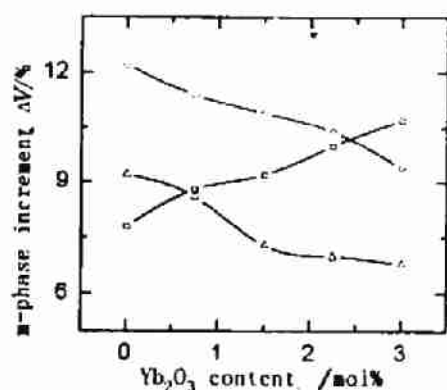


图 4 Yb-Y-TZP 断裂相变量与 Yb_2O_3 含量的关系

Fig.4 Monoclinic phase increment as a function of Yb_2O_3 content.

- □ - 1480°C ; - ○ - 1530°C ; - △ - 1580°C

3.3 Yb-Y-TZP 材料的相组成

从表 1 可以看到, 试样断裂前后的相组成随 Yb_2O_3 添加量的变化情况, 抛光面的相组成体现了烧结体的原始相组成。XRD 相分析结果表明, 烧结温度的升高导致 Yb-Y-TZP 材料由完全 t 相过渡到 $t+m$ 相, 但没有 c 相出现; 试样断裂后均由 $t+m$ 组成, 且 m 相含

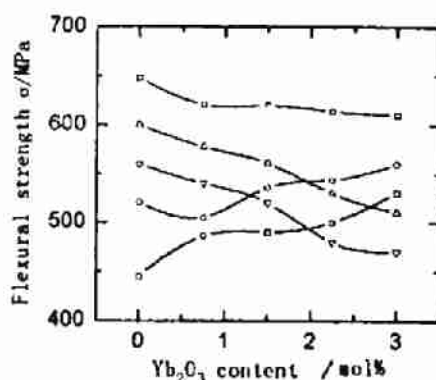


图 5 Yb-Y-TZP 抗弯强度与 Yb_2O_3 含量的关系

Fig.5 Flexural strength as a function of Yb_2O_3 content

- □ - 1430°C ; - ○ - 1480°C ; - ◇ - 1530°C ; - △ - 1580°C ; - ▽ - 1605°C

量明显增多. 值得注意的是, 在 1605° 以下烧结的 0YB 试样完全是 t 相, 而 3YB 却在 1530° 即有一定量的 m 相, 表明 Y_2O_3 的稳定能力强于 Yb_2O_3 , 表 1 中可见, 实验设计的稳定剂组成范围内, 试样的主要相均为 t 相, 有利于发挥最佳的相变增韧效果. 图 4 进一步揭示了断裂相变量 Δm 与 Yb_2O_3 添加量的关系: Δm 并没有受到 Yb_2O_3 掺入量的显著影响, 各掺量的最大 Δm 值大致相同, 仅是在不同的温度点获得而已. 这意味着 Yb_2O_3 的掺入不会损害 Y-TZP 原有的优良力学性能. 同时可看到, 烧结温度对断裂相变量有重要影响, 温度的影响实际是对晶粒尺寸的影响, 大部分晶粒处于临界尺寸附近, 是 1530° 烧结试样具有 Δm 最大值的主要原因.

表 1 Yb-Y-TZP 试样断裂前后的相组成
Table 1 Phase compositions of Yb-Y-TZP

No.	0YB		0.75YB		1.5YB		2.25YB		3YB	
Tested surface	Polished surface	Fracture surface	Polished surface	Fracture surface	Polished surface	Fracture surface	Polished surface	Fracture surface	Polished surface	Fracture surface
1430°C	t	$t+m$	t	$t+m$	t	$t+m$	t	$t+m$	t	$t+m$
1480°C	t	$t+m$	t	$t+m$	t	$t+m$	t	$t+m$	t	$t+m$
1530°C	t	$t+m$	t	$t+m$	t	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$
1580°C	t	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$
1605°C	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$	$t+m$

3.4 Yb-Y-TZP 材料的力学性能

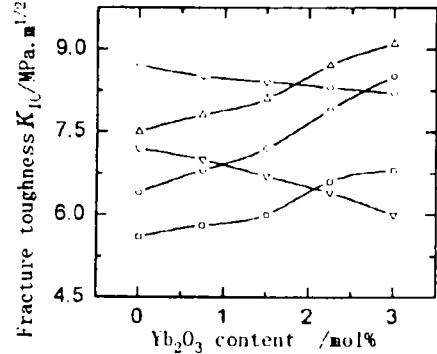


图 6 Yb-Y-TZP 断裂韧性与 Yb_2O_3 含量的关系

Fig.6 Fracture toughness as a function of Yb_2O_3 content

- □ - 1430°C; - ○ - 1480°C; - △ - 1530°C; - ◇ - 1580°C; - ▽ - 1605°C

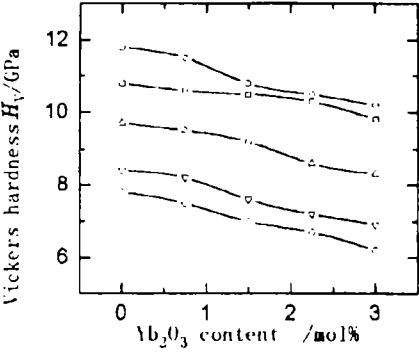


图 7 Yb-Y-TZP 维氏硬度与 Yb_2O_3 含量的关系

Fig.7 Vickers hardness as a function of Yb_2O_3 content

- □ - 1430°C; - ○ - 1480°C; - △ - 1530°C; - ▽ - 1580°C; - ◇ - 1605°C

图 5~7 分别为材料抗弯强度、断裂韧性及维氏硬度随 Yb_2O_3 添加量的变化情况. 可以看到, 0YB 试样的抗弯强度略高于 3YB 试样. 而 3YB 的断裂韧性又略高于 0YB, 表明 Yb_2O_3 的掺入在轻微降低 Y-TZP 强度的同时, 又略微提高了韧性. 同时, 抗弯强度与断裂韧性的变化趋势与断裂相变量的变化趋势相一致, 故相变增韧仍是 Yb-Y-TZP 的主要增韧机理. 图 7 中 H_V 随 Yb_2O_3 增加及烧结温度的升高呈下降趋势, 与图 3 中晶粒尺寸呈上升趋势形成对比. 一般认为, t 相的 H_V 为 $\sim 13\text{GPa}$, m 相由于其高度孪晶本质而仅有 $\sim 8\text{GPa}$ [8]. 因此

晶粒尺寸增大, 试样在冷却过程中转化为 m 相的量增加, 导致硬度下降.

4 讨论

表 2 八配位离子半径值 (O^{2-} 离子的理想半径值为 0.103nm)
Table 2 Radius of cations (the ideal cation radius for O^{2-} is 0.103nm)

Cations	Cation radius/nm	Differences to the ideal radius/nm
Zr^{4+}	0.082	-0.021
Yb^{3+}	0.088	-0.015
Y^{3+}	0.094	-0.009
Ca^{2+}	0.103	± 0.000

从前面的分析可知, Yb_2O_3 掺入 Y-TZP 后加快了晶粒生长速度, 降低了烧结温度, 在基本保持 Y-TZP 原有的高强度同时, 并使断裂韧性有所增强. 原因可能来自于 Yb^{3+} 的离子半径小于 Y^{3+} 离子半径. 从配位化学的角度来看: 特定配位数下, 阳离子半径与对氧离子理想阳离子半径之差值愈小, 配位结构的稳定性愈大. 表 2 中 Zr^{4+} 离子比八配位理想离子半径小 0.021nm, 为使八配位稳定化, 必须引入更稳定的八配位离子. Ca^{2+} 与理想离子半径差值为零, 而 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 与理想离子半径有差值, 它们的稳定效果差于 CaO . 由表中可知, Yb^{3+} 的稳定效果必不如 Y^{3+} . 固溶体的晶格不稳有利于烧结过程中的晶格扩散和晶界扩散, 因此 Yb-TZP 的烧结温度低于 Y-TZP. 对在相同烧结条件下获得 t 相烧结体, Yb_2O_3 含量高者晶粒较大, 相变驱动力也较大, 故韧性强于 Y_2O_3 含量高者. 图 3 中随 Yb_2O_3 的增加, 晶粒的临界相变尺寸从 0.5 μm 上升到 1.1 μm . 根据临界相变尺寸表达式^[9]:

$$D_c = \Delta U_s / (\Delta G_{\text{chem}} - \Delta U_T + \Delta U_a) \quad (2)$$

式中, ΔU_s —单斜 ZrO_2 相与基体间的界面能和四方 ZrO_2 与基体间的界面能之差; ΔG_{chem} —相变化学自由能差; ΔU_T —相变弹性应变能的变化; ΔU_a —激发相变外应力所付出的能量.

影响界面能的因素有: 化学键的断裂或畸变、原子排列 (通常原子密排界面能最低) 及杂质的存在. Yb^{3+} 、 Y^{3+} 的离子半径的差异使固溶时对 Zr-O 键长改变不同, 前面讨论过 Yb^{3+} 存在的 ZrO_2 晶格活性较 Y^{3+} 的高, 可推断 Yb_2O_3 - ZrO_2 的界面能差 ΔU_s 应比 Y_2O_3 - ZrO_2 大, 而 D_c 的大小取决于 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 对 ΔU_s 、 ΔG_{chem} 贡献的比例, 若 $(\Delta U_s / \Delta G_{\text{chem}})_{\text{Yb}_2\text{O}_3} > (\Delta U_s / \Delta G_{\text{chem}})_{\text{Y}_2\text{O}_3}$, 则 Yb-TZP 的相变临界尺寸较大, 实验结果证实了 Yb_2O_3 的 $\Delta U_s / \Delta G_{\text{chem}}$ 大于 Y_2O_3 .

5 结论

1. Y-TZP 中掺入 Yb_2O_3 后晶粒生长加快, 烧结温度降低, 且晶粒尺寸随 Yb_2O_3 增加而增大.
2. Yb_2O_3 的掺入量对 Y-TZP 的力学性能没有显著影响. 在实验范围内, 掺入 Yb_2O_3 后强度略有下降, 韧性有一定提高. 若将 Yb_2O_3 作为改善 Y-TZP 热稳定性的途径将不会影响 Y-TZP 原有的力学性能.
3. Y-TZP 掺入 Yb_2O_3 后烧结性能、显微结构及相组成发生改变的主要原因是 Yb^{3+} 的

离子半径与八配位理想阳离子半径之差大于 Y^{3+} 与理想半径之差。

参 考 文 献

- 1 Garvie R C, Hannink P H, Pascoe R T. *Nature*, 1975, 258: 703.
- 2 Tskuma K, Kubota Y, Tsukidato T. In: Claussen N, Rühle M and Heuer A Heds. *Advances in Ceramics Vol 2 Science and Technology of Zirconia I*, Columbus Ohio: The Am. Ceram. Soc. Inc., 1984. 382.
- 3 Masanori H, Hiroshi I. *Br. Ceram. Trans. J.*, 1991, 90: 48.
- 4 李包顺等. 硅酸盐学报, 1989, 17: 406.
- 5 Kontoyannis C G, Carountzos G. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, 15: 222.
- 6 渡边宏, 近崎充夫. *Yogyo Kyokai Shi*, 1986, 94 (3): 28.
- 7 Nihara K, Morena R, Hasselman D P H. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1982. 13.
- 8 Martinez-Femandez J, Jimenez-Melendo M, Dominguez-Rodriguez A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991. 1071.
- 9 Garvie R C, Nicholson P S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, 55 (3): 152.

Microstructure and Mechanical Properties of Yb-Y-TZP

MAO Junbiao CHEN Kai CHEN Shaozen

(The Inorganic Materials Department, South China University of Technology
Guangzhou 510641 China)

Abstract

Yb-Y-TZP with high flexural strength and excellent fracture toughness was acquired with the complex stabilizers containing Yb_2O_3 and Y_2O_3 . XRD was used to investigate the phase composition and increment of monoclinic phase content before and after fracture. The microstructure of Yb-Y-TZP was observed and grain size was determined by SEM. The relationship between the mechanical properties, microstructure and the increment of monoclinic phase content was studied. It was found that the fracture toughness was improved with the original flexural strength by doping 0~3 mol% Yb_2O_3 in Y-TZP. The experimental results showed that the excellent mechanical properties were not decreased if Yb_2O_3 was added in Y-TZP to inhibit the low temperature aging and to improve the thermal shock resistance.

Key words Yb-Y-TZP, toughening ceramics, phase transformation, microstructure, mechanical properties