

Fe 高温浸渗法制备防静电 3Y-TZP 陶瓷及其性能研究

李 勇¹, 徐协文¹, 杨现锋¹, 谢志鹏²

(1. 长沙理工大学 物理与电子科学学院, 长沙 410114; 2. 清华大学 材料学院, 北京 100083)

摘 要: 以 3Y-TZP 陶瓷为基体, 采用还原 Fe 粉包埋、高温浸渗的表面改性方法, 制备防静电性能与力学性能兼备的 ZrO₂ 陶瓷。研究了浸渗时间、浸渗温度对 ZrO₂ 陶瓷表面电阻率及硬度的影响, 结果表明: 随着浸渗时间延长, 浸渗温度升高, 表面电阻率降低, 硬度下降。在 1000℃ 浸渗 4 h, ZrO₂ 防静电陶瓷表面电阻率由 10¹⁴ Ω/□ 以上降低至 8.3×10⁷ Ω/□, 硬度由 12.7 GPa 降低至 11.23 GPa。采用 XRD、SEM、XPS 等方法对防静电 ZrO₂ 陶瓷的显微结构、化学组成及防静电机理进行了分析。结果表明, 浸渗过程中, 发生由 t-ZrO₂ 转变为 m-ZrO₂ 相变; Fe 元素以 Fe₃O₄、FeO、单质 Fe 的形式存在晶界处, 从而使 ZrO₂ 陶瓷具备了防静电性能。

关 键 词: 氧化锆陶瓷; 防静电; 表面电阻率; 高温浸渗

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of Antistatic Ceramics Employing Fe-infiltration in Sintered Zirconia Body

LI Yong¹, XU Xie-Wen¹, YANG Xian-Feng¹, XIE Zhi-Peng²

(1. School of Physics and Electronic Science, Changsha university of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua university, Beijing 100083, China)

Abstract: Antistatic ceramic with good mechanical performance has wide application in fields of aerospace, petrochemical engineering, electronics and textile. Antistatic ceramic ZrO₂ was fabricated *via* an innovative surface modification method based on embedding Fe-infiltration into the 3Y-TZP ceramic at high temperature, which showed good antistatic and mechanical properties. In addition, microstructure and morphology of as-prepared samples were characterized by XRD, SEM and XPS. Furthermore, the antistatic mechanism of ZrO₂ ceramics was investigated. The effects of infiltration temperature and infiltration time on vickers hardness and surface resistivity of specimen were evaluated. Experimental results showed that the surface resistivity and hardness decreased with the increase of infiltration temperature and infiltration time, in which the surface resistivity decreased from more than 10¹⁴ Ω/□ to 8.3×10⁷ Ω/□, and the hardness of ZrO₂ ceramics decreased from 12.7 GPa to 11.23 GPa after infiltration at 1000℃ for 4 h. Analysis results indicated that there was a phase transformation of ZrO₂ from t-ZrO₂ to m-ZrO₂ in the infiltration process. It was also found that Fe, Fe₃O₄ and FeO located in the interface of infiltration layer, which were attributed to the antistatic property of ZrO₂ ceramics.

Key words: zirconia ceramics; antistatic; surface resistivity; high-temperature infiltration

静电现象在电子信息、航空航天、石油化工及纺织等领域十分普遍, 且具有不同程度危害。为了

减少静电造成的危害, 人们大力研究开发防静电材料, 并把 10⁵ Ω/□ ≤ 表面电阻率 ≤ 10¹² Ω/□ 的材料归

收稿日期: 2013-12-31; 收到修改稿日期: 2014-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(51102024) National Natural Science Foundation of China (51102024)

作者简介: 李 勇(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: ly910423@126.com

通讯作者: 杨现锋, 博士. E-mail: yangxf05@mails.thu.edu.cn

为静电耗散材料^[1-2]。

目前投入到工程应用的防静电材料主要分为两大类:一类是高分子复合材料,主要通过在高分子材料中添加碳纳米管、石墨、炭黑、导电纤维、导电云母粉等或者直接利用高分子材料自身形成的导电通路制备成高分子基防静电材料或者涂层,但是这类防静电材料存在电相分散、均匀性难以控制、耐久性、耐高温和耐磨摩擦性能差等问题^[3];另一类是防静电釉,主要通过传统釉料中添加导体半导体氧化物颗粒、导电纤维,借助导电颗粒或导电纤维形成的网络实现防静电功能,但这类防静电材料存在制品气孔率高、力学性能低、应用范围窄等问题。在航空航天、高温、高频摩擦等使用环境苛刻的场合,上述材料不能满足要求。为了克服防静电材料在这些场合应用的局限性,人们尝试采用高性能结构陶瓷材料,但是大部分结构陶瓷如 Al_2O_3 、 ZrO_2 等在常温下为绝缘体,例如氧化锆陶瓷材料表面电阻率高达 $10^{14} \Omega/\square$, 体积电阻率 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[4-7]。另外,人们主要关注结构陶瓷的力学性能,对于其电性能研究相对较少。Nakayama 等^[8]在氧化锆陶瓷中掺入 40wt%ZnO 可以使氧化锆陶瓷的表面电阻率降至 $10^4 \Omega/\square$, 体积电阻率降至 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, 但其抗弯强度只有 60 MPa。樊东辉等^[9]以离子注入 ZrO_2 陶瓷表面使体积电阻率降低至 $2.1436 \Omega \cdot \text{cm}$, 但其结构容易受到破坏,并且制造成本高。 TiO_2 陶瓷为半导体材料,具有静电耗散功能,被广泛应用于纺织行业,但其耐磨性能较差,且致密性低^[10-12]。另外一些结构陶瓷,如 SiC、ZrC、TiN、ZrN 等虽然具有良好的导电性能,但是价格昂贵,制备工艺复杂^[7]。

本研究以烧结致密的 3Y-TZP(3%mol Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2)陶瓷为基体,采用金属高温浸渗的表面改性方法制备防静电性能与力学性能兼备的 ZrO_2

陶瓷,研究了浸渗时间及浸渗温度对表面电阻率、硬度的影响,并对其防静电机理进行初步探讨。

1 实验方法

1.1 实验原料及实验过程

将 23 mm×23 mm×5 mm 3Y-TZP 陶瓷片(实验室自制)、50 mL 氧化铝坩埚(唐山盛兴化学瓷厂)清洗干净,烘干;将石墨粉(青岛晨阳石墨,化学纯)、还原铁粉(西陇化工,分析纯)放在真空干燥箱中干燥。在氧化铝坩埚底部先铺盖一层厚 5 mm 还原铁粉,将 3Y-TZP 陶瓷片放置其上;再用一层厚 5 mm 还原铁粉包埋;然后铺盖厚 30 mm 石墨粉;最后放于电阻炉中浸渗 4 h,浸渗温度分别为 900、1000、1100、1200 和 1300℃;在 1000℃下分别浸渗 2、4、6、8、10 h。自然冷却至室温,去除金属包覆层,制得防静电 ZrO_2 陶瓷样品。

1.2 分析测试

采用 AR907A 型兆欧表(香港恒高电子)测试表面电阻,再换算成表面电阻率;用 401MVD™ 型数显维氏硬度计(沃伯特测量仪器)测试 ZrO_2 陶瓷硬度;通过 Rigaku D/max 2200X 射线衍射仪(XRD)(日本理学)分析相组成;利用 JEOLJSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)(日本电子)观察显微结构;采用 K-Alpha 1063 型 X 射线光电子能谱(XPS)(英国)分析元素价态及化学组成。

2 结果与讨论

2.1 浸渗时间与浸渗温度对表面电阻率的影响

图 1 为浸渗温度与浸渗时间对 3Y-TZP 陶瓷表面电阻率的影响。由图 1(a)可知,氧化锆陶瓷

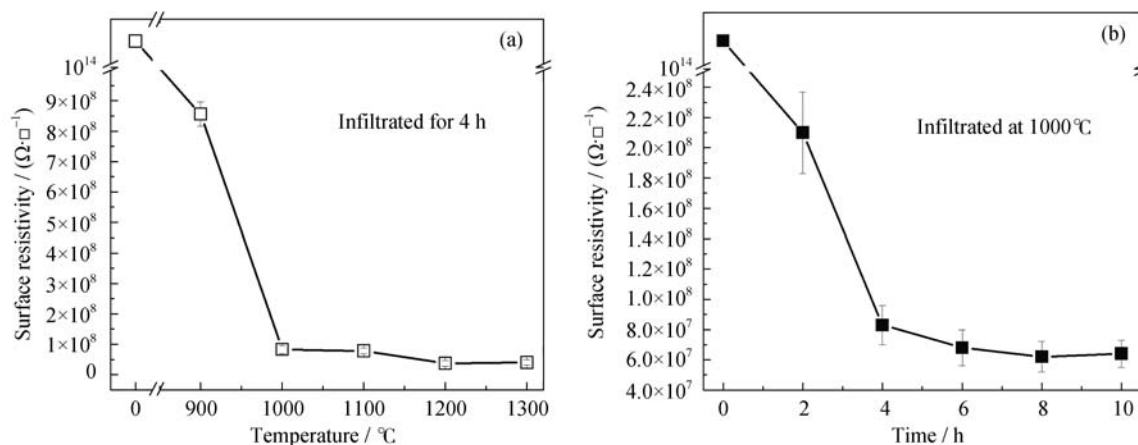


图 1 浸渗温度(a)与浸渗时间(b)对 3Y-TZP 陶瓷表面电阻率的影响

Fig. 1 Effect of infiltration temperature (a) and infiltration time (b) on surface resistivity of 3Y-TZP ceramics

浸渗前表面电阻率在 $10^{14} \Omega/\square$ 以上; 浸渗后, 表面电阻率迅速下降, 900°C 降低至 $8.56 \times 10^8 \Omega/\square$ 。从 900°C 到 1000°C , 表面电阻率大幅下降, 1000°C 时降低至 $8.3 \times 10^7 \Omega/\square$ 。当浸渗温度高于 1000°C , 表面电阻率的变化不大。由图 1(b) 可知, 浸渗 2~4 h 之内, 表面电阻率由 $2.1 \times 10^8 \Omega/\square$ 快速下降到 $8.3 \times 10^7 \Omega/\square$; 当浸渗时间为 8 h 时, 表面电阻率降低至 $6.2 \times 10^7 \Omega/\square$ 。浸渗时间在 4 h 以上, 表面电阻率变化幅度不大。这是因为随着浸渗温度升高, 浸渗时间延长, 分散在 3Y-TZP 陶瓷表面的铁元素浓度逐渐达到饱和, 因此 1000°C 以上浸渗 4 h 以上, 表面电阻率变化不大^[13-15]。

2.2 浸渗时间与浸渗温度对硬度的影响

硬度综合反映了材料的弹性、塑性、强度和韧性等综合力学性能。一般来说, ZrO_2 陶瓷硬度越高, 其强度越高^[16-17], 因此本实验采用硬度指标来研究 ZrO_2 陶瓷的力学性能。图 2 为浸渗温度与浸渗时间对 3Y-TZP 陶瓷硬度的影响。由图 2(a) 可知, 浸渗前, ZrO_2 陶瓷的硬度为 12.7 GPa; 当浸渗温度由 900°C 升高至 1100°C , 陶瓷硬度从 12.11 GPa 降至

10.07 GPa; 之后, 随着温度升高陶瓷硬度小幅变化。由图 2(b) 可知, 氧化锆陶瓷硬度随着浸渗时间延长, 总体呈下降趋势, 浸渗 2~4 h 下降最快; 浸渗 4 h, 样品维氏硬度为 11.23 GPa; 浸渗 4 h 以上, 样品硬度整体变化平缓。总的来说, 浸渗处理后, 氧化锆陶瓷硬度尽管降低, 但降低幅度不大, 且都在 10 GPa 以上。

图 3 为 3Y-TZP 陶瓷处理前后 XRD 图谱, 由图可知经过浸渗处理后陶瓷表层均出现了 m-ZrO_2 , 说明浸渗过程中 Y_2O_3 稳定的 t-ZrO_2 发生相变, 转变为 m-ZrO_2 。图 4 为 ZrO_2 陶瓷处理前后横断面 SEM 照片。由图 4(a) 可知, 3Y-TZP 陶瓷处理前, 整体结构致密, 晶粒之间结合紧密, 没有气孔。经高温浸渗处理后(如图 4(b) 所示), 晶粒与晶粒之间结合不紧密, 整体结构相对疏松, 结合 XRD 分析, 说明 ZrO_2 陶瓷中部分 t-ZrO_2 非热力学平衡转变为 m-ZrO_2 , 而非热力学平衡的晶型转变, 又会引起结构缺陷; 并且单斜相硬度相对较低, 导致处理后氧化锆陶瓷整体硬度下降^[18]。

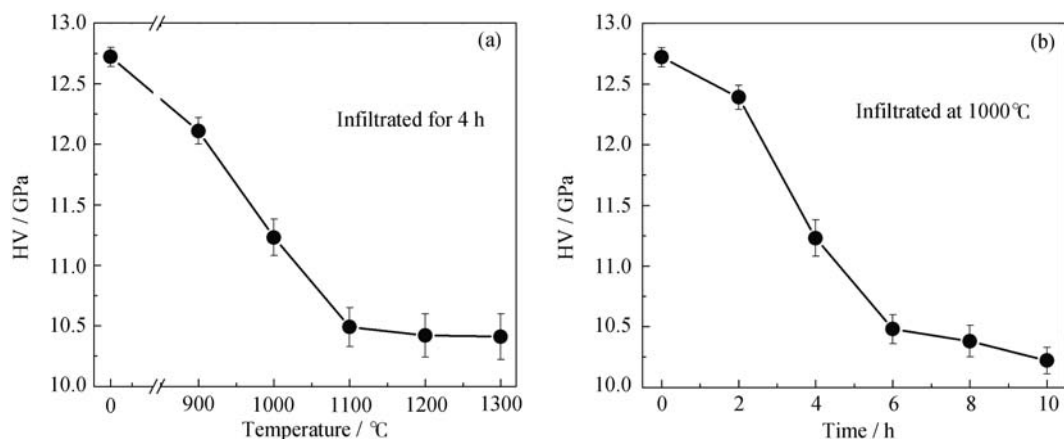


图 2 浸渗温度(a)与浸渗时间(b)对 3Y-TZP 陶瓷硬度的影响

Fig. 2 Effect of infiltration temperature (a) and infiltration time (b) on toughness of 3Y-TZP ceramics

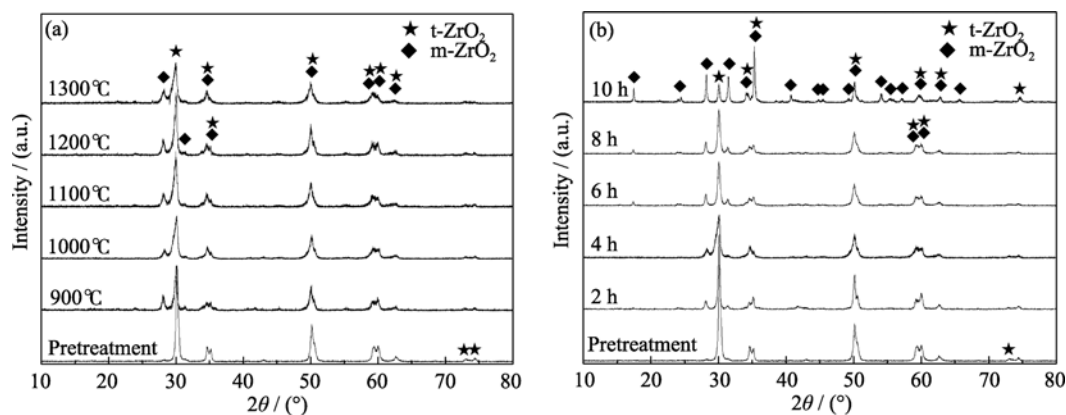


图 3 不同温度浸渗 4 h(a)和 1000°C 浸渗不同时间(b)处理前后的 3Y-TZP 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of 3Y-TZP ceramic infiltrated at different temperatures for 4 h (a) and at 1000°C for different time (b)

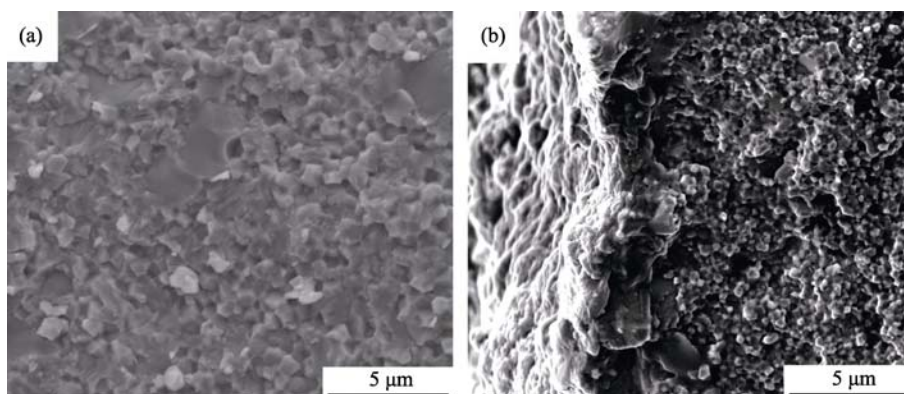


图 4 处理前(a)和 1000℃浸渗处理 4 h 后(b)的 3Y-TZP 陶瓷横断面的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of 3Y-TZP ceramics before (a) and after (b)infiltrating at 1000℃ for 4 h

2.3 防静电机理讨论

图 5 为 3Y-TZP 陶瓷 SEM 照片及对应区域的 EDS 分析。图 5(A)中区域 b、c、d 均检测到 Fe 元素, Fe 元素百分含量在区域 b 为 3.9at%, 在区域 c 为 1.82at%, 在区域 d 为 1.09at%。说明经过高温浸渗处理以后, Fe 元素进入到 ZrO_2 陶瓷基体中, 由表至里, Fe 元素含量逐步减少。图 5(B)中区域 I 为穿晶断裂面, 区域 II 为沿晶断裂面, 分别对其进行区域 EDS 扫描, 区域 I 未检测到 Fe 元素, 区域 II 检测

到 Fe 元素, 这说明 Fe 元素存在于晶界处, 而没有进入到 ZrO_2 陶瓷晶格中。

图 6 为 3Y-TZP 陶瓷处理前后 O1s、Zr3d、Y3d 的 XPS 图谱, 由图可知, 3Y-TZP 陶瓷处理前后 O1s、Zr3d、Y3d 特征峰位置均未偏移, 这说明 Zr-O、Y-O 结合能在处理后没有发生变化^[19]。结合 XRD 图谱, 3Y-TZP 陶瓷高温浸渗处理后, 未发现生成新的物相, 可知铁元素没有与 3Y-TZP 陶瓷生成固溶体或化合物。

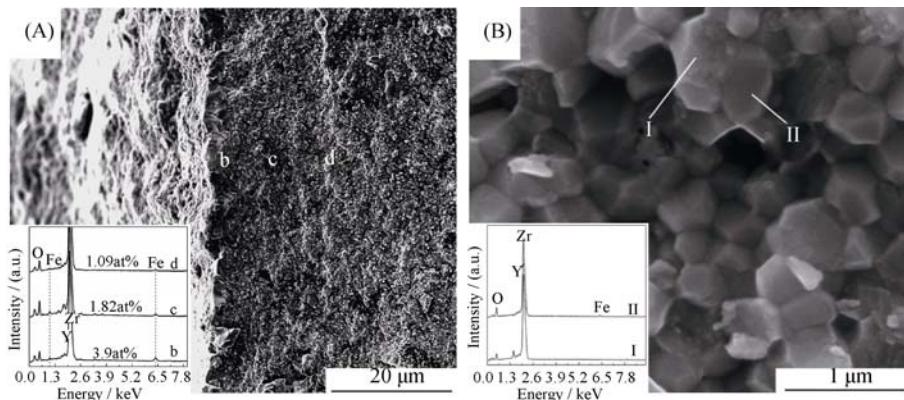


图 5 防静电 3Y-TZP 陶瓷 SEM 照片及对应区域 EDS 分析
Fig. 5 SEM images of antistatic 3Y-TZP ceramics and corresponding EDS analyses of marked areas

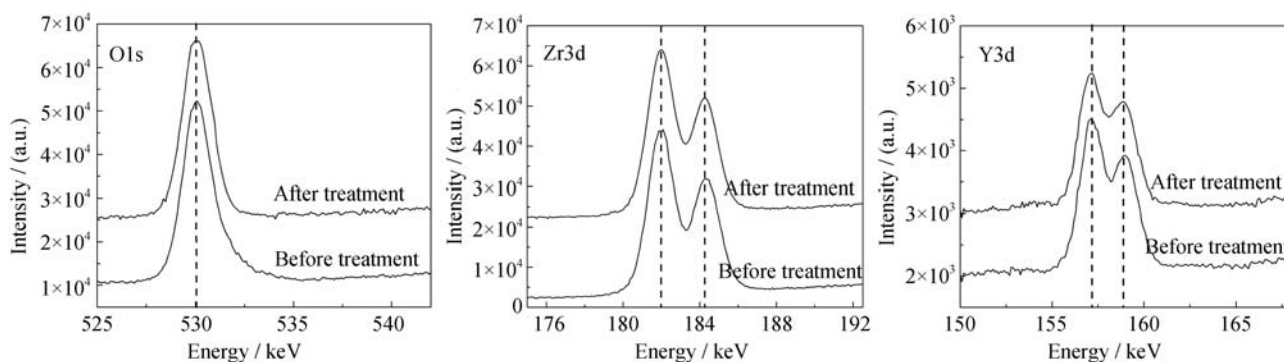


图 6 3Y-TZP 陶瓷浸渗处理前后 O1s、Zr3d、Y3d 的 XPS 图谱
Fig. 6 XPS spectra of O, Zr and Y for 3Y-TZP ceramics before and after infiltrating at 1000℃ for 4 h

由于自旋耦合的影响, Fe2p 分裂为 Fe2p_{1/2}、Fe2p_{3/2}, 并且 Fe 存在状态强烈影响 Fe2p_{1/2}、Fe2p_{3/2} 结合能^[20]。当 Fe 以 FeO、Fe₂O₃ 存在时, Fe²⁺、Fe³⁺ 存在卫星峰, Fe 以 Fe₃O₄、Fe 状态存在时, 没有卫星峰存在^[21-22]。Yamashita 报导 Fe²⁺ 卫星峰分别位于 714.8、729.5 eV, Fe³⁺ 卫星峰位于 718.8 eV^[20]; Gur-gula 报导 Fe³⁺ 卫星峰分别位于 718.5、734.9 eV^[20]。可见通过分析 Fe²⁺、Fe³⁺ 卫星峰是否存在及存在位置, 可以确定 Fe 在防静电 3Y-TZP 陶瓷中的存在状态。图 7 所示为 3Y-TZP 陶瓷处理前后 XPS 全谱图, 由图可知, 防静电 3Y-TZP 陶瓷处理后出现明显的 Fe2p 峰, 与处理前相比, Zr、Y、O 峰没有发生偏移。图 8 为 Fe2p 的 XPS 图谱, 由图可见, 浸渗层中 Fe 卫星峰分别位于 715.0、729.6 eV, 为 Fe²⁺ 卫星峰, 说明浸渗层中有 FeO 存在。FeO 的 Fe2p_{3/2} 峰位于 709.0 eV, Fe₃O₄ 的 Fe2p_{3/2} 峰位于 710.6 eV, Fe 的 Fe2p_{3/2} 峰位于 707.0 eV^[22], 图中 Fe2p_{3/2} 峰位于 709.62 eV, 在 707.0 eV 左右有凸起, 说明浸渗层中 Fe2p_{3/2} 峰是由 Fe、FeO、Fe₃O₄ 的 Fe2p_{3/2} 峰叠加而来。通过分峰

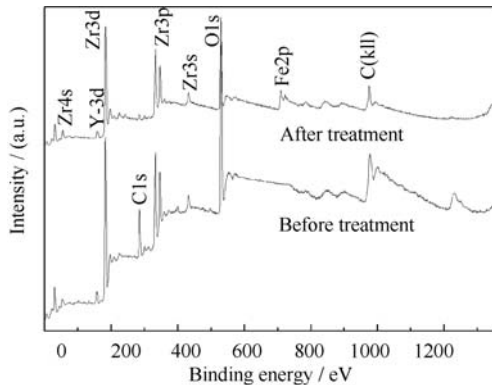


图 7 3Y-TZP 陶瓷处理前后 XPS 全谱图
Fig. 7 XPS wide spectra of 3Y-TZP ceramic before and after infiltration

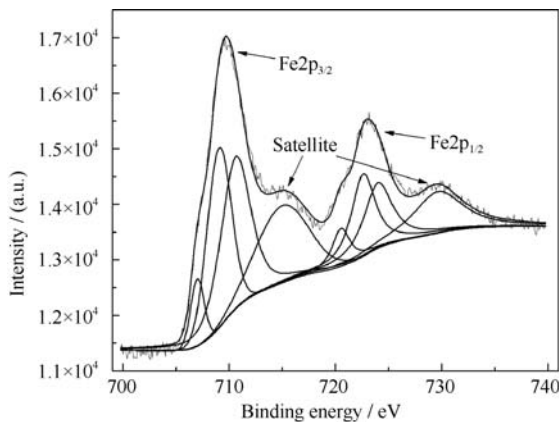


图 8 Fe2p XPS 图谱
Fig. 8 XPS spectra of Fe2p

拟合处理, 峰位置及面积如表 1 所示。取与 3Y-TZP 陶瓷表面接触的铁包覆层进行 XRD 检测, 结果如图 9 所示, 由图可知, 还原铁粉经过高温浸渗处理后, 生成的氧化产物为 Fe₃O₄、FeO, 这是由于在高温条件下, 空气中的 O 和包埋 Fe 粉及石墨粉中的 O 与还原 Fe 粉接触, 低氧分压环境中, 部分生成 FeO 及 Fe₃O₄^[23], 这进一步说明浸渗层中 Fe 元素主要以 Fe、FeO、Fe₃O₄ 形式存在。单质 Fe、Fe₃O₄、FeO 均具有优良的导电性能^[24-25], 存在于 3Y-TZP 陶瓷晶界处, 形成静电耗散网络, 从而使 3Y-TZP 陶瓷具备了防静电功能。

3 结论

- 1) 3Y-TZP 陶瓷用还原 Fe 粉包埋, 经高温浸渗, 得到 ZrO₂ 基防静电陶瓷, 表面电阻率降低至 $6.2 \times 10^7 \Omega/\square \sim 8.3 \times 10^7 \Omega/\square$ 。随着浸渗温度升高, 浸渗时间延长, 表面电阻率明显下降, 1000℃ 以上浸渗 4 h 变化不大;
- 2) 在浸渗过程中, ZrO₂ 发生相变, 部分 t-ZrO₂ 转变为 m-ZrO₂, ZrO₂ 基防静电陶瓷浸渗层硬度均降低, 但是降低幅度不大, 其硬度均在 10 GPa 以上;
- 3) ZrO₂ 陶瓷浸渗层中含有 Fe 元素, 从表面至 3Y-TZP 陶瓷内部, 含量逐渐减少。Fe 元素主要以 Fe₃O₄、FeO、单质 Fe 存在于晶界, 从而使 3Y-TZP

表 1 XPSFe 峰位置及峰面积				
Table 1 Peak position and relative area of Fe XPS spectra				
Iron states	Peak position/eV			Area/%
	Fe2p _{1/2}	Satellite	Fe2p _{3/2}	
Fe	720.5		707.0	8.37
FeO	722.6	729.6 715.0	709.0	40.42
Fe ₃ O ₄	724.0		710.6	51.21

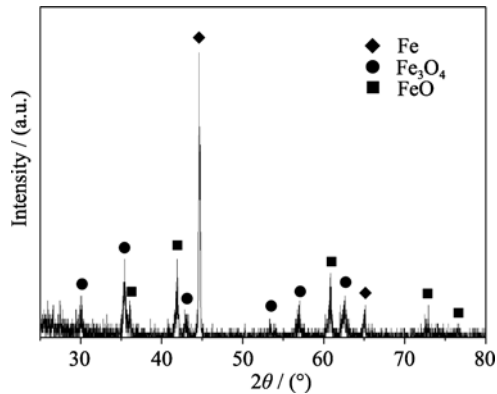


图 9 防静电 3Y-TZP 陶瓷铁包覆层的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD pattern of the iron layer coating on antistatic 3Y-TZP ceramics

陶瓷具有防静电功能。

参考文献:

- [1] VINCENT DUDLER, MARKUS C GROB, DANIEL ME Â RIAN. Percolation network in polyolefins containing antistatic additives imaging by low voltage scanning electron microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, **68(3)**: 373–379.
- [2] JENNIFER MARKARIAN. New developments in antistatic and conductive additives. *Plastics, Additives and Compounding*, 2008, **10(5)**: 22–25.
- [3] JAY AMARASEKERA. Conductive plastics for electrical and electronic applications. *Reinforced Plastics*, 2005, **49(8)**: 38–41.
- [4] 王玉成, 傅正义. $\text{TiB}_2\text{-BN}$ 复相导电陶瓷的研究进展. 武汉工业大学学报, 2000, **22(5)**: 35–37.
- [5] Yeh C H, Hon M H. Chemical interaction between silicon nitride and titanium carbide powder. *Journal of American Ceramic Society*, 1995, **78(9)**: 2395–2400.
- [6] SAWAGUCHI H, TODA K, NIIHARA K, *et al.* Mechanical and electrical properties of silicon nitride-silicon carbide nanocomposite material. *Journal of American Ceramic Society*, 1991, **74(5)**: 1142–1144.
- [7] 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [8] SUSUMU NAKAYAMA, SHINICHI KAITTA, YASUDA, *et al.* Effect of ZnO additon on the electrical resistance of 2.6mol%- Y_2O_3 stabilized zirconia ceramic. *Materials Science*, 2006, **41(5)**: 1631–1633.
- [9] FAN DONGHUI, XU ZHENG, LI SHIPU. Investigations of iron implanted in Zirconia. *Journal of Nanjing University*, 2003, **39(1)**: 76–80.
- [10] 钟国慧. 氧化物陶瓷在纺织工业上的应用. 中国陶瓷, 1991, **120(5)**: 41–43.
- [11] GAO LIAN, HUANG JUNHUA. Sintering of nanocrystalline titania. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, **12(6)**: 785–790.
- [12] SYLVAIN MARINEL, DOO HYUN CHOI, ROMAIN HEUGUET, *et al.* Broadband dielectric characterization of TiO_2 ceramics sintered through microwave and conventional processes. *Ceramics International*, 2013, **39(1)**: 299–306.
- [13] CHO SUNG-JIN, WANG CONG, KIM NAM-YOUNG. Analysis and optimisation of ohmic contact resistance and surface morphology of a Ta-based diffusion barrier layer in AlGaIn/GaN HEMTs on Si(111) substrates. *Solid-State Electronics*, 2013, **89**: 85–92.
- [14] LEE S K, ZETTERLING C M, OSTLING M, *et al.* Low resistivity ohmic contacts on 4H-silicon carbide for high power and high temperature device applications. *Microelectronic Engineering*, 2002, **60(1/2)**: 261–268.
- [15] CHANG SHU-CHENG, WANG SHUI-JINN, UANG KAI-MING, *et al.* Investigation of Au/Ti/Al ohmic contact to N-type 4H-SiC. *Solid-State Electronics*, 2005, **49(12)**: 1937–1941.
- [16] ZHANG P, LI S X, ZHANG Z F. General relationship between strength and hardness. *Materials Science and Engineering A*, 2011, **529**: 62–73.
- [17] BROOKS I, LIN P, PALUMBO G, *et al.* Analysis of hardness-tensile strength relationships for electroformed nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering A*, 2008, **491(1/2)**: 412–419.
- [18] 顾守仁, 马 楷, 路新瀛, 等. 碳、氮对氧化锆相结构稳定性的作用. 硅酸盐学报, 1995, **23(5)**: 507–513.
- [19] VALLE J, MESTRA A, MARRO F G, *et al.* Mechanical properties and resistance to low temperature degradation of surface nitrided 3Y-TZP. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33(15/16)**: 3145–3155.
- [20] JACEK GURGULA, KAZIMIERZ LATKAB, IZABELA HNATC, *et al.* Identification of iron species in FeSiBEA by DR UV-Vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **168**: 1–6.
- [21] MAHMOOD IRAM, CHEN GUO, YUEPING GUAN, *et al.* Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181(1/2/3)**: 1039–1050.
- [22] TORU YAMASHITA, PETER HAYES. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 2008, **254(18)**: 2441–2449.
- [23] NIU Y, LI Y S, GESMUNDO F. High temperature scaling of two-phase Fe-Cu alloys under low oxygen pressures. *Corrosion Science*, 2000, **42(1)**: 165–181.
- [24] AKISUKE ITO, LIWEI ZHAO, SHIGETO OKADA, *et al.* Synthesis of nano- Fe_3O_4 -loaded tubular carbon nanofibers and their application as negative electrodes for Fe/air batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(19)**: 8154–8159.
- [25] GAO MINGXIA, ZHOU PEI, WANG PENG, *et al.* FeO/C anode materials of high capacity and cycle stability for lithium-ion batteries synthesized by carbothermal reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **565**: 97–103.