

二次烧结对 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料 微观结构与力学性能的影响

衣明东¹, 许崇海^{1,2}

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东 济南 250353)

(2. 山东大学, 山东 济南 250061)

摘要: 采用真空热压烧结工艺制备了 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料, 研究二次烧结对 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料微观组织与力学性能的影响。5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的组分包括体积比为 80% 的 ZrO₂ (含有摩尔含量 5% Y₂O₃ 作为稳定剂)、10% TiB₂、5% Al₂O₃、2% MgO、2% Mo 和 1% Ni。二次烧结工艺包括在 1100 °C 保温 120 min 和在 1450 °C 保温 60 min 2 个过程。研究表明, 采用二次烧结工艺可促进 ZrO₂ 从单斜相向四方相的完全转化, 并有利于纳米复合陶瓷材料的致密化与细化强韧化。相比于采用普通烧结工艺的材料, 采用二次烧结工艺的 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的抗弯强度为 1023 MPa、断裂韧性为 11.33 MPa·m^{1/2}、硬度为 13.91 GPa, 分别提高了 12.2%、17.9% 和 13.5%。5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的增韧补强机理包括裂纹偏转和裂纹桥联, 并具有穿晶断裂模式。

关键词: 二次烧结; ZrO₂; 纳米复合陶瓷; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-014-04

氧化锆陶瓷具有高抗弯强度、高耐磨性、优异的隔热性能和热膨胀系数与钢相近等优点, 特别是因其单斜相与四方相之间的相变而具有较高的断裂韧性, 是一种优良的结构陶瓷材料, 在模具、刀具、喷嘴等零部件中得到了广泛应用^[1]。但因氧化锆陶瓷与钢铁之间的摩擦系数较高, 干摩擦条件下的应用受到限制^[2]。

研究表明, 通过加入具有较低摩擦系数的添加相可明显降低氧化锆陶瓷的摩擦系数, 如氟化物、硫化物、氧化物、软金属以及石墨、h-BN 等。Kim^[3]在 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷中引入氟化物, 材料的摩擦系数和磨损率均明显低于不含氟化物的陶瓷材料。Kong^[4]等采用 CaF₂ 作为 ZrO₂ 陶瓷的固体润滑剂, 干摩擦试验结果表明该陶瓷在很宽的温度范围内表现出优异的自润滑性和抗磨损性能, 具有良好的应用前景。

但也应看到, 加入六方氮化硼(h-BN)、石墨、CaF₂ 和金属等硬度较低的添加相, 虽然降低了复合陶瓷材料的摩擦系数, 但同时也削弱了力学性能^[5]。Deng^[6]将 TiB₂ 加入氧化铝陶瓷中研制了 Al₂O₃/TiB₂ 陶瓷刀具, 在高速高切削温度条件下, 刀具中的 TiB₂ 与空气中的 O₂ 发生反应生成了具有润滑特性的 TiO₂ 和 B₂O₃, 减缓了刀具与切屑的摩擦以及粘结, 降低了切

削力和刀具磨损。在前期的研究中发现^[7], 添加微米 TiB₂ 粉末的复合陶瓷材料与 45 钢的摩擦系数低至 0.3 以下, 但因 TiB₂ 较难烧结, 复合陶瓷材料的微观结构不均匀, 且存在一些气孔等缺陷, 导致力学性能改善有限。

研究表明, 1100 °C 左右为氧化锆的单斜相向四方相转变的相变温度, 伴随发生 7% 左右的体积收缩, 而热压烧结过程中纳米晶粒的长大一般发生在 1200 °C 以后, 那么, 采用二次烧结工艺, 即在烧结温度达到 1100 °C 时进行保温 120 min, 一方面有利于氧化锆晶粒从单斜相向四方相的完全转化, 另一方面也可以保证在晶粒生长不明显的情况下达到烧结致密化, 这有利于材料的增韧^[8]增强作用。

本实验采用真空热压烧结工艺制备了 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料, 研究二次烧结工艺对该材料微观结构与力学性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

本实验采用真空热压烧结工艺制备 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料, 基体纳米 ZrO₂ 粉体粒度 40 nm,

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(51575285); 山东省自然科学基金(ZR2016EEP15); 山东省高等学校科技计划(J16LB03)

作者简介: 衣明东, 男, 1984 年生, 博士, 讲师, 齐鲁工业大学机械与汽车工程学院, 山东 济南 250353, 电话: 0531-89631132, E-mail: new-raul@163.com

含有 5 mol% Y₂O₃ 作为稳定剂, 添加相微米 TiB₂ 粉体粒度 1.5 μm, 烧结助剂 Al₂O₃ 粉体粒度 40 nm, 添加少量金属 Mo 和 Ni 作为金属黏结相。5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料组成如表 1 所示。

首先, 将纳米 ZrO₂ 粉体和纳米 Al₂O₃ 粉体分别分散于无水乙醇中, 分散剂为分子量 4000 的聚乙二醇 (PEG4000), 在超声条件下分散 20 min, 然后将两者混合分散 10 min, 最后加入微米 TiB₂ 粉体和其它烧结助剂并共同分散 10 min。将得到的复合粉体浆料, 使用硬质合金球 (球料比 10:1) 湿式球磨 48 h 并真空干燥 24 h。干燥后的混合粉末过 74 μm 筛后, 采用真空热压烧结工艺制备样品, 烧结温度 1450 °C, 热压压力为 30 MPa, 保温 60 min, 升温速率 20 °C/min, 降温速率 10 °C/min。采用二次烧结工艺是指在升温到 1100 °C 时停止升温并保温 2 h, 保温结束后继续升温到 1450 °C, 其它烧结参数均相同。

1.2 样品测试

热压制得的样片厚度约 5 mm。样片经切割、粗磨、精磨、研磨、抛光制成标准试样, 样品长、宽、高分别为 35 mm×4 mm×3 mm, 表面粗糙度在 0.1 μm 左右。采用 FEI-quanta 200 型环境扫描电镜 (SEM) 和 JEM-1011 型透射电子显微镜 (TEM) 观察 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的微观结构, 采用 BRUKER D8 X-ray 衍射仪 (XRD) 物相及晶型分析, 采用阿基米德法测量试样的相对密度, 在 INSTRON-5569 型电子万能材料试验机上采用三点抗弯法测试抗弯强度, 跨距 20 mm, 加载速率为 0.5 mm/min。采用 HV-120 维氏硬度计测量材料的硬度, 载荷 196 N, 保压 15 s,

表 1 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的组成

Table 1 Composition of 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic material (vol%)

ZrO ₂	TiB ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Mo	Ni
80	10	5	2	2	1

并根据压痕裂纹长度计算断裂韧性。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

如表 2 所示, 采用二次烧结工艺对复合材料的力学性能具有改善作用。与未采用二次烧结工艺的材料相比, 其抗弯强度、断裂韧性和硬度分别提高了 12.2%、17.9% 和 13.5%, 达到 1023 MPa、11.33 MPa m^{1/2} 和 13.91 GPa。此外, 采用二次烧结工艺还改善了 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的致密度, 阿基米德法测试结果表明其相对密度提高了 0.5%, 这是硬度改善的主要原因, 也是抗弯强度和断裂韧性改善的重要原因之一。

图 1 是 2 种烧结工艺下制备的 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的维氏硬度压痕及裂纹扩展照片。其中图 1a 和 1c 采用二次烧结工艺, 图 1b 和 1d 是普通烧结工艺, 且图 1c 和 1d 分别对应于图 1a 和 1b 图中箭头位置的裂纹扩展形貌。如图 1a 和 1b 可见, 采用二次烧结工艺使复合陶瓷材料的维氏硬度测试压痕小于采用普通烧结工艺, 表明其可以提高复合陶瓷材料抵抗变形的能力, 即硬度得到改善。同时, 还可发现, 压痕四个角上的裂纹均比后者的裂纹细, 且较短。由图 1c 和 1d 可见, 采用二次烧结工艺的 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的压痕裂纹长度明显小于采用普通烧结工艺, 且裂纹也较细。裂纹扩展长度较短表明其

表 2 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic material

Material	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/MPa·m ^{1/2}	Hardness/GPa	Relative density/%
a	1023±85	11.33±0.55	13.91±0.34	99.2±0.1
b	912±67	9.61±0.50	12.25±0.36	98.7±0.1

a: with two-step sintering; b: without two-step sintering

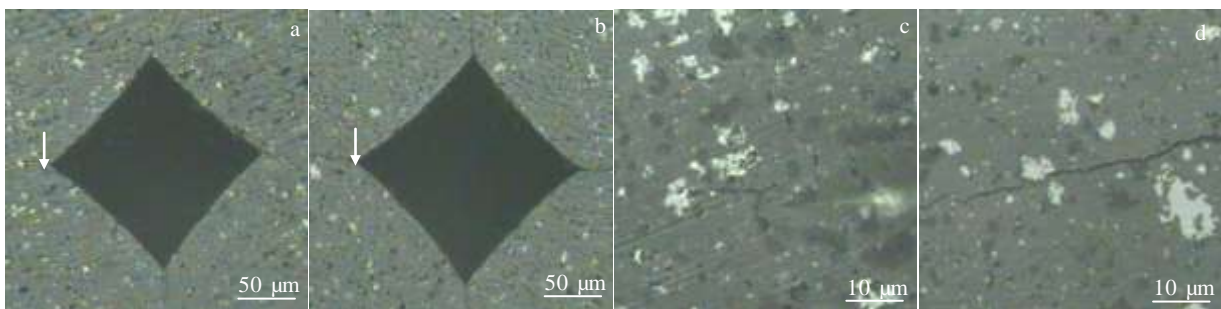


图 1 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的维氏硬度压痕形貌

Fig.1 Indentation morphologies of 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic material with (a, c) and without two-step sintering (b, d)

具有更好的阻碍裂纹扩展能力，而裂纹较细表明其对裂纹具有限制作用。

2.2 微观结构

图 2 是 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的透射电镜照片。由图可见，该材料的断裂模式为裂纹偏转（如图中 1 处）和裂纹桥联（如图中 2 处）。裂纹偏转可延长裂纹扩展的距离，消耗更多的断裂能；而裂纹桥联可依靠晶粒间的强结合，具有“拉链式”的闭合裂纹作用，限制裂纹的横向扩展。此外，由图 1a 箭头处可见，裂纹扩展到白色晶粒后发生穿晶断裂，穿晶断裂的难度远高于沿晶断裂。裂纹偏转、裂纹桥联和穿晶断裂都有利于 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的增韧增强。

图 3 是 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的断口的 SEM 照片。由图 3 可见，采用二次烧结工艺的复合陶瓷材料晶粒明显小于采用普通烧结工艺，前者晶粒大多在 200 nm 左右，后者多在 1 μm 左右，只有少量纳米尺度的晶粒分布于晶界上。由霍尔-佩奇（Hall-Petch）公式可知，晶粒越细，纳米复合陶瓷的强度越高。因此，采用二次烧结工艺可通过减小晶粒尺寸提高纳米复合陶瓷材料的抗弯强度。分析晶粒

细化的原因认为，在 1100 °C 保温 120 min 可使纳米复合陶瓷材料在基体晶粒未明显长大的条件下获得较高的烧结致密度，并形成晶界，这样在高温烧结时因晶界的限制作用而抑制了晶粒的异常长大^[9]。此外，与图 3b 相比，图 3a 中材料的气孔明显减少，表明采用二次烧结工艺改善了纳米复合陶瓷材料的烧结致密度。

2.3 XRD 分析

对复合陶瓷粉体和烧结后的块体分别进行了 XRD 分析。如图 4c 所示，与复合陶瓷粉体（图 4a）相比，采用普通烧结工艺制备的复合陶瓷材料，四方

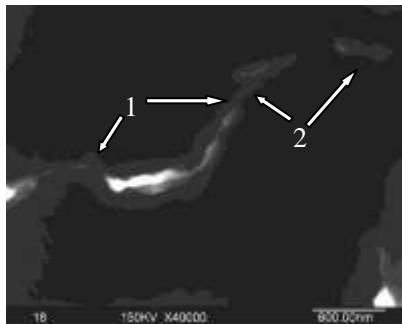


图 2 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的透射电镜照片
Fig.2 TEM image of 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic material

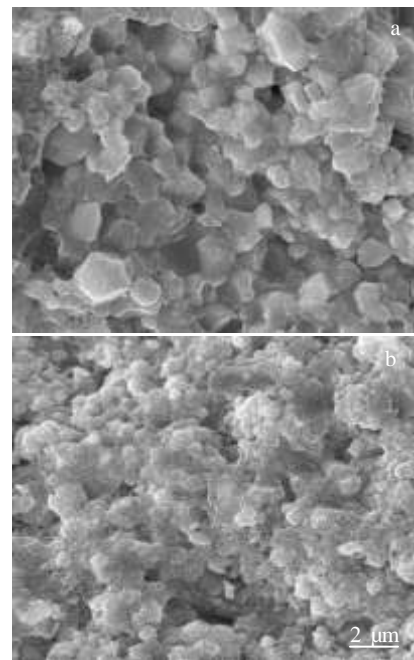


图 3 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的断口的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of the fracture morphology of 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic material with (a) and without (b) two-step sintering

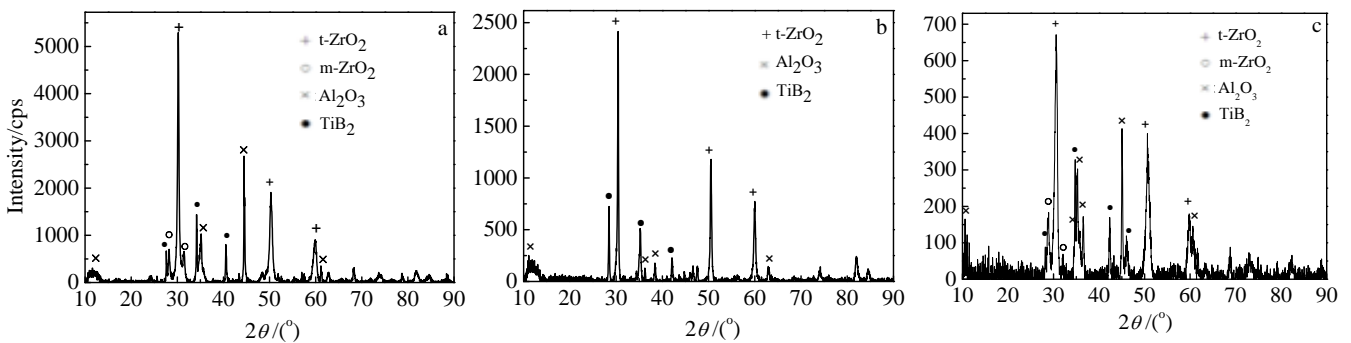


图 4 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic material mixed powder (a), with two-step sintering (b), and without two-step sintering (c)

氧化锆主峰旁边的 2 个小峰生长明显, 此为单斜相氧化锆。而采用二次烧结工艺使单斜相氧化锆完全转变为四方相(图 4b)。分析原因认为, 在 1100 °C 的条件下进行 120 min 的保压, 有利于氧化锆晶粒在没有明显长大的情况下从单斜相向四方相的完全转化, 而在烧结结束时四方相可在稳定剂的作用下保持到常温状态。当裂纹萌生并扩展到四方相氧化锆晶粒附近时, 由于裂纹尖端的应力作用会导致氧化锆晶粒从四方相向单斜相的转化, 即应力诱发相变增韧, 此过程一方面会吸收断裂能, 降低了应力对裂纹尖端的作用; 另一方面, 相变同时会伴随发生体积膨胀, 这具有挤压裂纹尖端的作用, 导致裂纹变细, 抑制裂纹的扩展, 这是图 1c 中的裂纹较细且短的主要原因。

3 结 论

1) 相比于采用普通烧结工艺, 采用二次烧结工艺改善了 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的力学性能, 抗弯强度、断裂韧性和硬度分别提高了 12.2%、17.9% 和 13.5%。

2) 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的增韧增强机理包括裂纹偏转和裂纹桥联, 并具有穿晶断裂模式。

3) 采用二次烧结工艺细化了 5Y-TZP/TiB₂ 纳米复合陶瓷材料的晶粒, 并使单斜相的氧化锆全部转变为

四方相, 这有利于材料的细化强韧化作用和相变增韧。

参考文献 References

- [1] Wu Zhikai(吴芝凯), Li Ning(李 宁), Yan Jiazhen(颜家振) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 808
- [2] Xu Chonghai(许崇海). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S1): 262
- [3] Kim S H, Lee S W. *Ceramics International*[J], 2014, 40(1): 779
- [4] Kong L, Bi Q, Zhu S *et al.* *Tribology International*[J], 2012, 45(1): 43
- [5] Yi Mingdong(衣明东), Xu Chonghai(许崇海), Chen Zhaoqiang(陈照强) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2014, 42(9): 1127
- [6] Deng J X, Cao T K, Liu L L. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(7): 1073
- [7] Yi M D, Xu C H, Wang X H *et al.* *Material Science Forum*[J]. 2011, 697-698: 142
- [8] Czarska E, Pyda W, Moskała N *et al.* *Solid State Phenomena*[J], 2015, 226: 59
- [9] Ai Y, Xie X, He W *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 65: 1021

Effect of Two-step Sintering on Microstructure and Mechanical Property of 5Y-TZP/TiB₂ Nano-Composite Ceramic Material

Yi Mingdong¹, Xu Chonghai^{1,2}

(1. Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

(2. Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic material was prepared by a vacuum hot pressing technique, and the effect of two-step sintering on the microstructure and mechanical properties of the composite was studied. 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic materials were obtained from 80% ZrO₂ (as stabilized 5 mol% Y₂O₃), 10% TiB₂, 5% Al₂O₃, 2% MgO, 2% Mo and 1% Ni. Two-step sintering has been carried out for two different sintering times: 120 min at 1100 °C and 60 min at 1450 °C. The results have shown that the two-step sintering could be of benefit to make the m-ZrO₂ to the t-ZrO₂, densification, refinement and strengthening. Compared with the ordinary materials, the flexural strength, fracture toughness and hardness of 5Y-TZP/TiB₂ nano-composite ceramic material is 1023 MPa, 11.33 MPa·m^{1/2} and 13.91 GPa, increased by 12.2%, 17.9% and 13.5%, respectively. Toughening and strengthening mechanisms of 5Y-TZP/TiB₂ nanocomposite ceramic material include crack deflection and crack bridging, together with the trans-granular fracture mode.

Key words: two-step sintering; zirconia; nano-composite ceramic; microstructure; mechanical property

Corresponding author: Yi Mingdong, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical and Automotive Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, P. R. China, Tel: 0086-531-89631132, E-mail: new-raul@163.com