

烧结温度对振荡压力烧结工艺制备 高性能氧化锆陶瓷的影响

韩 耀¹, 李海燕², 谢志鹏², 王华栋¹, 李淑琴¹

(1. 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用新型振荡压力烧结技术制备了高性能氧化锆陶瓷, 并系统研究了该工艺中烧结温度对于氧化锆陶瓷中致密度、晶粒尺寸、微观结构以及力学性能的影响。结果表明: 在振荡压力烧结工艺下, 随着烧结温度的提高, 氧化锆试样致密度变化不明显, 但晶粒尺寸不断增加, 试样表面均几乎无气孔。当目标温度达到 1300 °C 时, 氧化锆陶瓷的硬度和抗弯强度均最大, 分别为 16.6 GPa 和 1455 MPa。相比常压和热压烧结工艺, 振荡压力的引入明显降低了氧化锆陶瓷的致密化温度, 且获得了更高的力学强度和断裂可靠性。

关键词: 氧化锆; 烧结温度; 振荡压力烧结; 性能; 显微结构

中图分类号: TQ174.75⁺8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0639-05

氧化锆陶瓷由于具有高强度、高硬度、良好的耐磨、耐热以及耐化学腐蚀等一系列优异的性能, 在现代科技和工业领域包括航天航空、生物医疗、半导体与电子领域、切削加工等行业受到了越来越多的关注^[1-5]。目前, 传统的无压和热压等烧结工艺已广泛运用于制备不同微观结构和性能的氧化锆陶瓷。对于无压烧结技术而言, 由于缺少压力辅助因素, 烧结驱动力较低, 通常需要较高的烧结温度和较长的保温时间来实现材料的致密化, 但过高的烧结温度和过长的保温时间往往会导致晶粒的异常长大, 影响材料微观结构的均匀性, 不利于陶瓷材料性能的提升^[6-8]。而热压烧结压力辅助烧结技术, 采用将粉体加热到烧结温度, 通过持续施加机械式恒定压力并采取保温措施来促进陶瓷粉体的致密化, 进而最终获得致密化的陶瓷材料。相比无压烧结, 热压烧结能通过降低烧结温度和缩短保温时间获得高致密度的陶瓷试样^[9-11]。

研究表明, 在制备纳米尺寸晶粒的陶瓷材料时, 由于所使用的初始粉体粒径很细, 会出现明显的团聚现象, 而团聚体会导致烧结体的不均匀致密化^[12]。无压烧结过程中较低的驱动力无法打破团聚现象, 热压烧结过程中借助于外加压力可以破坏部分团聚体, 减少气孔等缺陷, 但这种方式必然存在一个应力上限值,

且石墨模具自身强度限制了更高压力的加载。此外, 当前压力烧结技术中所施加的均为恒定压力, 对于这种静态压力, 烧结过程中往往无法通过有效地促进粉体颗粒的重排而获得高的致密度, 且烧结后期, 静态压力难以实现闭气孔的有效排出。

为了实现超高强度、高韧性和高可靠性结构陶瓷的制备, 作者团队首次提出在陶瓷粉末烧结过程中引入动态振荡压力替代现有的恒定静态压力, 即在一个较大的恒定压力作用下, 叠加一个频率和振幅均可调的动态压力, 耦合叠加后的振荡压力有助于陶瓷材料实现致密化烧结^[13]。通过采用这种新型的振荡压力烧结技术(OPS 技术), 已经成功制备出高性能的氧化锆、氧化铝、氮化硅、ZTA 陶瓷等, 且相比传统的烧结技术, 所制备的陶瓷试样性能有了明显提升^[14-16]。可以看出, 振荡压力的引入有效促进了烧结过程中晶界滑移和扩散蠕变现象, 且有助于闭气孔的排出, 进而提高材料的结构稳定性和力学性能。

本实验采用振荡压力烧结技术制备了氧化锆陶瓷, 并系统研究了 OPS 技术中烧结温度对于氧化锆陶瓷致密度、晶粒尺寸、微观结构以及力学性能的影响。为了更直观显示振荡压力的作用, 实验中同时采用无压烧结和热压烧结技术对相同氧化锆粉体进行了烧结制备和后续测试分析。

收稿日期: 2019-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(51427802, 51672147)

作者简介: 韩 耀, 男, 1990 年生, 博士, 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074, 电话: 010-68743675, E-mail: hy14@tsinghua.org.cn

1 实验

所采用的原料为江西九江泛美亚公司生产的由共沉淀法合成的氧化锆粉体,其中 Y_2O_3 稳定剂含量为 3 mol%。主要成分(质量分数,下同)为 $ZrO_2+Y_2O_3 > 99.98\%$,其中 $Y_2O_3=(5.2\pm 0.2)\%$ 。粉体比表面积为 $7.5 m^2/g$,氧化锆晶粒尺寸大约为 60 nm。

OPS 氧化锆陶瓷的制备过程如下:将 200 g 氧化锆粉体放入内径为 100 mm 的石墨模具中,再将其放置在自组装的新型振荡压力烧结炉中,然后在 8 MPa 的压力下预压粉体;启动加热的程序,设定烧结升温速率为 $15 ^\circ C/min$,同时设定压力程序,将粉体外加恒定压力缓慢升高至 30 MPa;在氩气气氛下,维持恒定压力 30 MPa,继续升温至目标温度后保温 30 min。目标温度为 1250、1300、1350、1400、1450 和 1500 $^\circ C$,目标温度保温阶段施加振荡压力为 25~35 MPa,振荡频率设定为 1 Hz;保温阶段结束后,停止加热,去除外加振荡压力,降温速率设定为 $8 ^\circ C/min$,维持恒定压力 30 MPa 直至炉温降至 1000 $^\circ C$ 时卸载,随炉冷却至室温后取出烧结样品,具体烧结制度与之前的研究一致^[14]。

作为对比,热压烧结(HP)和常压烧结(PS)技术制备氧化锆陶瓷选择的烧结制度与 OPS 陶瓷技术类似,不同的是目标温度选择为常规的氧化锆陶瓷的致密化温度 1450 $^\circ C$ 时保温 1 h,HP 试样在烧结过程维持恒定压力 30 MPa,PS 试样在烧结过程中处于常压状态。

采用阿基米德排水法测量试样的显气孔率,以 3Y-TZP 的理论密度为 $6.10 g/cm^3$,进而计算材料的相对密度;采用扫描电子显微镜(FESEM, Merlin, Zeiss, Germany)观察显微结构;采用 X 射线衍射分析仪(D8, Bruker, Germany)分析试样的物相组成;采用截距法测量氧化锆陶瓷晶粒尺寸;对于氧化锆陶瓷试样的力学性能,采用三点弯曲法测试试样的抗弯强度 σ ,测试试样尺寸为 $3 mm \times 4 mm \times 36 mm$,加载速率选择 $0.5 mm/min$,跨距选择 30 mm;采用维氏硬度仪测试氧化锆陶瓷的硬度,选择载荷 98 N,加载时间 15 s;采用纳米压痕仪,通过刚度法对氧化锆陶瓷的弹性模量进行检测;为了测试试样的断裂可靠性,对其抗弯强度进行韦伯分布分析,并依据公式计算出韦伯模数,详细步骤见文献[17]。

2 结果与讨论

2.1 相对密度和晶粒尺寸

采用振荡压力烧结工艺,选择不同的烧结温度研

究分析振荡压力在不同温度阶段的致密化作用,获得的氧化锆陶瓷块体相对密度和晶粒尺寸如图 1 所示。

可以看出,在振荡压力的作用下,氧化锆陶瓷均达到了较高的相对密度。即使在较低的目标温度例如 1250 $^\circ C$ 时,氧化锆陶瓷的致密度也已经达到了 99.2%。与共沉淀法制备的氧化锆陶瓷粉的常规致密化温度 1450 $^\circ C$ 相比,振荡压力的引入大幅降低了氧化锆陶瓷的致密化温度,且在较低温度下,致密化烧结已经进入了烧结末期。在烧结温度从 1250 $^\circ C$ 到 1500 $^\circ C$ 的区间中,目标温度为 1300 $^\circ C$ 时达到了最高的致密度,约为 99.8%,且随着烧结温度的提高,陶瓷试样的相对密度变化不大。对于晶粒尺寸而言,随着烧结温度的提高,晶粒尺寸不断增加。目标温度在 1250 $^\circ C$ 时,试样晶粒尺寸为 119 nm,当目标温度为 1300 $^\circ C$ 时,晶粒尺寸为 127 nm,当烧结温度上升至 1500 $^\circ C$ 时,试样的晶粒尺寸增加至 260 nm。当目标温度在 1250 和 1300 $^\circ C$ 时,晶粒尺寸增加幅度较小。随着温度的提高,在高温阶段时,晶粒生长的速度加快,晶粒尺寸大幅增加。随着烧结温度的增高,焦耳热提供的能量增加,正如 Wang^[18]在文章中所述,陶瓷粉体的固相烧结在中温烧结阶段,致密化速率最快,致密化程度显著提高,而到了高温烧结阶段,致密化程度降低,速率放缓,晶粒生长速率显著提高。在振荡压力的烧结环境中,氧化锆陶瓷在 1250 和 1300 $^\circ C$ 时已经达到了很高的致密度,当烧结温度进一步提高时,致密化程度的提高并不明显,而由于晶格扩散的活化能较晶界扩散的更高,这时陶瓷体系主要的烧结机制将由晶界扩散向晶格扩散转变^[19],此时晶粒尺寸明显增加。

2.2 显微结构分析

选择 3 个不同目标温度制备的氧化锆陶瓷,对其

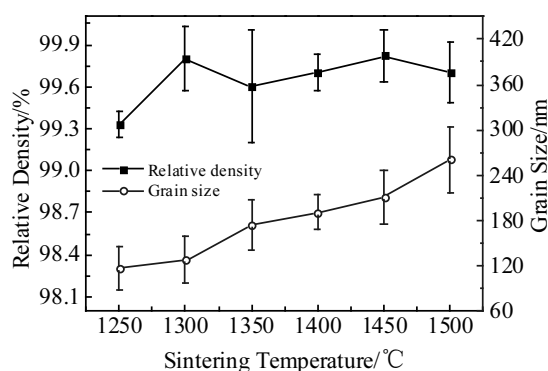


图 1 OPS 烧结工艺中不同烧结温度下氧化锆陶瓷的相对密度和晶粒尺寸

Fig.1 Effects of sintering temperature on relative densities and grain sizes for OPSed zirconia ceramics

进行表面抛光并热腐蚀, 观察到的表面微观结构如图 2 所示。可以明显看出, 随着烧结温度的提高, 试样的晶粒尺寸明显增加, 且上述试样表面几乎无气孔。SEM 图显示, 振荡压力作用下的氧化锆陶瓷试样晶粒尺寸分布较均匀, 未发生晶粒异常长大的现象。在致密度较高的情况下, 微观结构的均匀性对于材料性能的提高也有着关键性的影响。3 种烧结温度下试样的晶粒尺寸分布如图 2d 所示。图 1 所示的晶粒尺寸结果和图 2 SEM 形貌类似, 1300 °C 下试样的晶粒尺寸最小, 随着温度的提高, 晶粒尺寸增加, 且较低温度下晶粒尺寸的分布范围较窄。晶粒尺寸的分布范围也反映了烧结过程中晶粒的生长均匀性的变化。OPS 烧结工艺下, 氧化锆陶瓷在 1250 °C 时已经进入了烧结末期, 此时烧结初期和中期振荡力带来的颗粒滑移和重排效应在慢慢减弱, 晶粒中的原子扩散至空位位置, 材料内部的连通气孔逐渐减少直至消失。当烧结体内只剩下闭气孔时, 颗粒无法滑移和重排, 此时致密化效应降低, 烧结机理逐渐由晶界迁移来主导, 此时晶粒发生长大粗化的现象。

2.3 抗弯强度和硬度

OPS 烧结工艺条件下, 采用不同烧结温度得到的氧化锆陶瓷试样的硬度与抗弯强度的数据变化如图 3 所示。可以看出, 氧化锆陶瓷试样的硬度与抗弯强度

值变化趋势大致相同, 目标温度分别在 1250 和 1500 °C 时, 试样的硬度值和抗弯强度值均相对其他温度偏低。随着烧结温度的增高, 试样的力学性能显示了向中间靠拢增加的变化趋势, 且温度达到 1300 °C 时, 氧化锆陶瓷的硬度和抗弯强度均最大, 分别为 16.6 GPa 和 1455 MPa。结合图 1 可知, 烧结温度从 1250 °C 增加至 1300 °C 时, 试样力学性能的提高与相对密度的变化趋势一致, 气孔等缺陷的减少能够明显提高材料的力学性能; 而随着致密度达到较高程度, 烧结温度的增高对于致密化的效果提高不明显, 但是有助于晶粒尺寸的长大, 此时随着烧结温度升高至 1500 °C, 晶粒尺寸长大。根据 Hall-Petch 公式可知^[20], 晶粒尺寸的增加不利于材料力学性能的提高, 因此, 1500 °C 时试样的硬度和抗弯强度也有了明显的降低。

2.4 不同烧结工艺下氧化锆陶瓷性能的对比

采用新型的 OPS 烧结技术, 已经在低于常规烧结温度时获得了高致密度的氧化锆陶瓷材料。为了进一步研究振荡压力对于材料致密化的促进作用, 在相似的烧结参数下, 分别采用传统的 PS 和 HP 烧结技术对现有粉体开展了烧结实验。其中, 烧结的目标温度分别选择 1300 和 1450 °C, 对应的目标温度保温时间分别设定为 30 和 60 min。以编号 OPS-1300 为例, 该样品的烧结工艺为振荡压力烧结, 目标温度为 1300 °C,

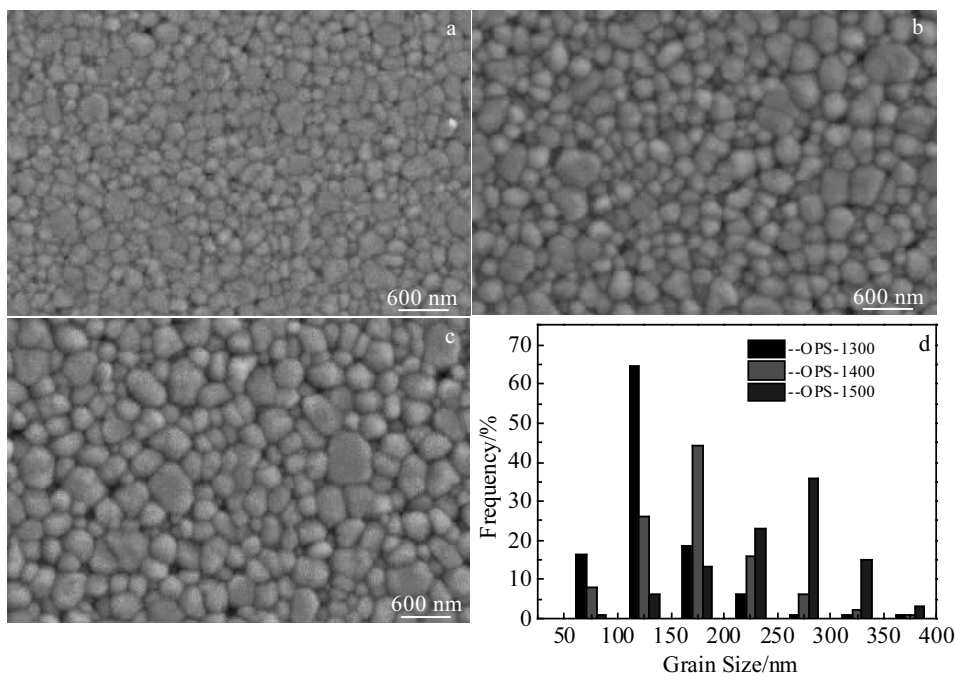


图 2 不同烧结温度制备的氧化锆陶瓷表面 SEM 形貌及其氧化锆晶粒尺寸分布

Fig.2 SEM morphologies of zirconia ceramics at sintering temperature of 1300 °C (a), 1400 °C (b), 1500 °C (c); grain size distribution of three specimens densified at different temperatures (d)

保温 30 min, 编号 HP-1450 的试样是采用热压烧结工艺, 选择在 1450 °C 保温 60 min 制备而成。本研究中采用韦伯分布统计对不同烧结技术制备的氧化锆断裂强度可靠性和抗裂纹扩展能力进行分析, 结果如图 4 所示。

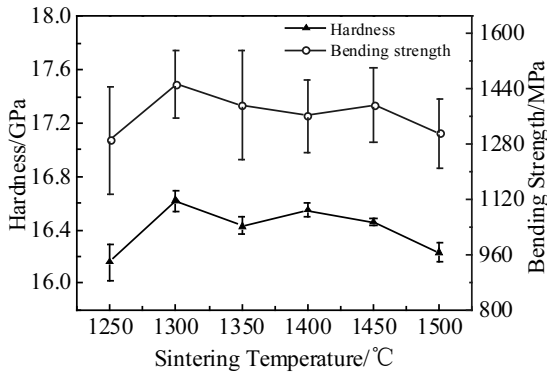


图 3 OPS 烧结工艺制备的氧化锆陶瓷硬度和抗弯强度与烧结温度的关系

Fig.3 Effects of sintering temperature on hardness and bending strength for OPSed zirconia ceramics

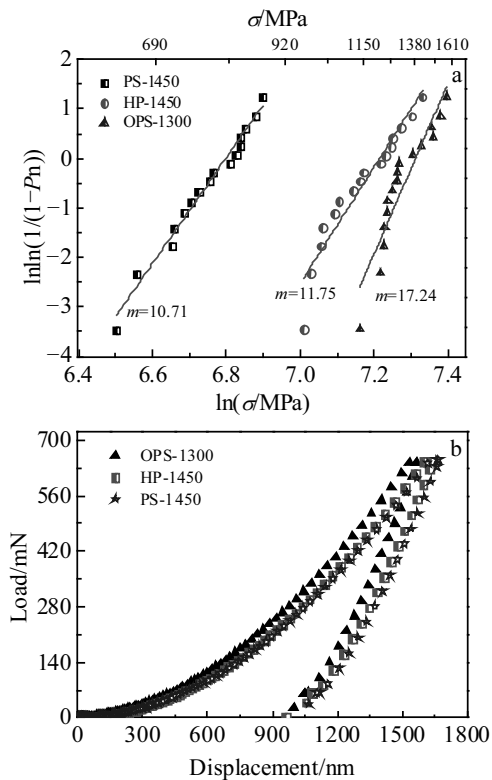


图 4 不同烧结工艺制备的氧化锆陶瓷的韦伯统计分析图和位移-载荷曲线图

Fig.4 Weibull plots (a) and load-displacement curves (b) for 3Y-TZP samples prepared by various techniques

明显看出, 随着烧结技术的进步, 试样的抗弯强度由 PS-1450 时的 856±95 MPa 增加至 OPS-1300 时的 1455±99 MPa, 韦伯模数 m 也由 10.71 增加至 17.24。在振荡压力的作用下, 材料断裂强度以及断裂可靠性明显优于 PS 及 HP 工艺下制备的试样。采用纳米压痕仪对氧化锆试样进行加载-卸载实验, 3 种氧化锆陶瓷的位移-载荷曲线如图 4b 所示。3 条曲线表现出迥异的变化路径, 当压入相同深度时, OPS-1300 试样需要更高的载荷, 且在相同载荷下, 压头压入的深度最浅, 这些都表明相对其他 2 种试样, OPS 试样具有明显更高的抗裂纹扩展能力^[21]。

3 结 论

- 1) 在振荡压力烧结工艺下, 随着烧结温度由 1250 °C 增加至 1500 °C, 试样致密度变化不明显, 但晶粒尺寸不断增加。
- 2) 当烧结温度为 1300 °C 时, 试样获得了 99.8% 的高致密度和 127 nm 的细晶粒, 且此时试样的硬度和抗弯强度等力学性能最高。
- 3) 对比不同烧结工艺下制备的氧化锆陶瓷看出, 在振荡压力的作用下, 氧化锆陶瓷断裂可靠性和抗裂纹扩展能力有了明显提升。

参考文献 References

[1] Cotes C, Arata A, Melo R M *et al. Dental Materials*[J], 2014, 30: 396

[2] Ding Kunying(丁坤英), Cheng Taotao(程涛涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(6): 1677

[3] Lian J, Garay J E, Wang J. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56: 1095

[4] Flamant Q, Anglada M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36: 135

[5] Hilpert T, Ivers-Tiffée E. *Solid State Ionics*[J], 2004, 175: 471

[6] Magnani G, Brentari A, Buresi E *et al. Ceramics International* [J], 2014, 40: 1759

[7] Yang Xiaomeng(杨晓萌), Chen Qingjun(陈庆军). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2523

[8] Krell A, Blank P, Ma H *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2003, 86: 12

[9] Wang Yunlong(王云龙), Duan Kaiyue(段凯悦), Wang Kaikun (王开坤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(7): 2011

[10] Weibel A, Bouchet R, Denoyel R *et al. Journal of the*

- European Ceramic Society*[J], 2007, 27: 2641
- [11] Pang Wenkai(庞文凯), Chen Yungui(陈云贵). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2384
- [12] Lange F F. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1984, 67: 83
- [13] Xie Z P, Li S, An L N *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97: 1012
- [14] Han Y, Li S, Zhu T B *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101: 1824
- [15] Zhu T B, Xie Z P, Han Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44: 505
- [16] Han Y, Li S, Zhu T B *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100: 2774
- [17] Han Y, Li S, Zhu T B *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44: 12 169
- [18] Chen I W, Wang X H. *Nature*[J], 2000, 404: 168
- [19] Wang X H, Chen P L, Chen I W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89: 431
- [20] Petch N J. *Journal of the Iron and Steel Institute*[J], 1953, 174: 25
- [21] Han Y, Xie Z P, Li S *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44: 6949

Effect of Sintering Temperature on Structures and Properties of High Quality Zirconia Ceramics Under Oscillatory Pressure

Han Yao¹, Li Haiyan², Xie Zhipeng², Wang Huadong¹, Li Shuqin¹

(1. Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Oscillatory pressure sintering technique (OPS) was used to prepare high quality zirconia ceramics. The effects of sintering temperature on the relative density, grain size, microstructure and mechanical properties of zirconia ceramics were investigated. The results show that with the application of oscillatory pressure, the variation of relative densities is not obvious while the grain size significantly increases as the sintering temperature increases. All specimens reach a nearly full density as there is scarcely no pores on the polished surface. The highest hardness and bending strength of 16.6 GPa and 1455 MPa, respectively, are reached when the target temperature reaches 1300 °C. Compared with conventional pressureless and hot pressure sintering process, the introduction of oscillatory pressure significantly reduces the densification temperature of zirconia ceramics, and evidently enhances mechanical strength and fracture reliability.

Key words: zirconia; sintering temperature; oscillatory pressure sintering; property; microstructure

Corresponding author: Han Yao, Ph. D., Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, P. R. China, Tel: 0086-10-68743675, E-mail: hy14@tsinghua.org.cn