

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2019.12.008

初始粉体状态对氧化铝/氧化锆纳米陶瓷烧结性能的影响

范长颢¹, 李 鑫², 许西庆³, 张 鑫³, 牛书鑫²

(1. 空装驻北京地区第六军事代表室, 北京 100024; 2. 北京航空材料研究院
先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095; 3. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘要:通过放电等离子体烧结 (SPS), 分别以纳米多晶粉体和非晶粉体作为原料制备了 Al_2O_3 - ZrO_2 纳米陶瓷复合材料, 并研究了初始粉体状态对致密化过程和微观结构的影响。将纳米多晶粉体通过 SPS 烧结为致密的纳米块体, 所需的最低烧结温度为 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$, 所得产品的晶粒尺寸约为 $320\ \text{nm}$; 非晶粉体完全致密所需的 SPS 温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$, 所得产品的晶粒尺寸约为 $150\ \text{nm}$ 。相比于纳米多晶粉体, 非晶粉体可以在较低的温度下烧结成为致密纳米块体, 我们将这一现象归结为非晶粉体在烧结中的相转变。这一发现为纳米陶瓷块体的低温烧结提供了新的思路。

关键词:放电等离子体烧结; 纳米复相陶瓷; 晶粒尺寸; 低温烧结; 相转变

中图分类号: TQ174.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2019)12-067-07

Effects of starting powders on sinterability of Al_2O_3 - ZrO_2 nanoceramics

FAN Changjie¹, LI Xin², XU Xiqing³, ZHANG Xin³, NIU Shuxin²

(1. Sixth Military Representative Office of Air Force Equipment Department in Beijing, Beijing 100095, P. R. China;
2. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory,
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China; 3. School of Materials
Science & Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, P. R. China)

Abstract: In this work, Al_2O_3 - ZrO_2 nanocomposites were prepared by spark plasma sintering (SPS) of nanocrystalline and amorphous powders, respectively, and effects of starting powders on the densification and microstructure of the nanocomposites were investigated. To obtain dense nanocomposites, the minimum SPS temperature for nanocrystal powders was $1\ 400\ ^\circ\text{C}$, and the resulting grain sizes were about $320\ \text{nm}$. For amorphous powders, however, the hot pressing temperature was as low as $1\ 200\ ^\circ\text{C}$, and the products exhibited finer grains of about $150\ \text{nm}$. It was confirmed that amorphous powders could be hot pressed into dense nanocomposites at lower temperatures than nanocrystalline powders, and the easier densification of amorphous powders was attributed to the phase transformation of amorphous particles in sintering. This finding could provide new guidance for low temperature sintering of bulk nanocomposites.

收稿日期: 2019-07-18

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (CHD300102319303) 和陕西省省级大学生创新创业训练计划项目资助 (S201910710300)。

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (CHD300102319303) and College Students Innovative Entrepreneurial Training Plan Program of Shaanxi Province (S201910710300).

作者简介: 范长颢 (1972—), 男, 工程硕士, 主要从事航空工程材料的研究, (E-mail) frtfcj@126.com。

通讯作者: 李鑫, 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为航空发动机涡轮叶片精密铸造, (E-mail) lxin_86@16.com。

Keywords: spark plasma sintering; nanocomposite ceramics; grain size; low-temperature sintering; phase transformation

在陶瓷和粉末冶金领域,低温烧结一直都是一项重要的技术。低温烧结的优势之一是得到细小的晶粒,从而表现出优异的力学性能^[1-2]。低温烧结的其他优点包括加热设备损耗低、可以得到特定的功能、阻止不希望反应发生^[3]、避免高温熔融^[4]。因此,有多种技术应用于低温烧结,包括放电等离子体烧结(SPS)^[5]、热压烧结^[6]、二步烧结^[7]、液相烧结^[8]、相变促进烧结^[9-12]。

相变促进烧结是一项有效的低温烧结技术,烧结中的相变可以加速原子扩散,提高颗粒重排,促进形成致密结构。这种方法已经应用到多种陶瓷体系,都是利用了亚稳态到稳定相的转变,如 TiO₂ 锐钛矿到金红石相的转变^[9], γ -Al₂O₃到 α -Al₂O₃的转变^[10,11],以及 Y₂O₃ 立方相到单斜相的转变^[12]。然而析晶(非晶相向晶相的转变)促进的烧结很少有报道。尽管通过控制非晶固体的析晶来制备纳米陶瓷材料已经有了相关报道^[13-14],但是这些工作主要集中于结晶动力学研究和微观结构调节,结晶对致密化过程的影响并没有得到关注。

Al₂O₃-ZrO₂ 是最重要的陶瓷复合材料之一,由于其高韧性、高强度、耐磨损、耐高温等优异性能而应用于航空航天^[15]、冶金、核工业和生物材料^[16]等领域。制备细小晶粒的 Al₂O₃-ZrO₂ 复合材料通常需要对纳米陶瓷粉体进行无压烧结或 SPS 烧结^[17],这些纳米陶瓷粉体往往通过球磨混合、溶胶凝胶法或化学气相合成法制备^[18-19]。然而,非晶陶瓷粉体很少作为原材料使用;尽管熔融液滴的急速冷凝可以被用在 Al₂O₃-ZrO₂ 体系中^[20],但是由于 Al₂O₃-ZrO₂ 体系具有极强的析晶倾向,所得到的产物往往是结晶粉体而不是非晶的。

为研究析晶过程对致密化和微观结构的影响,我们使用非晶粉体和纳米粉体分别作为初始原料,利用放电等离子体烧结法制备了纳米 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷复合材料。我们对 SPS 烧结过程中样品的相组成、致密度和微观结构进行了研究;结果证明,非晶粉体更容易在低温下烧结成为致密的纳米陶瓷块体,并对相关机理进行了分析。

1 实验内容

1.1 粉体制备

通过溶胶凝胶法制备了摩尔分数为 60.0% Al₂O₃、38.8% ZrO₂ 和 1.2% Y₂O₃ 的非晶和纳米粉体,这一组分接近于 Al₂O₃-ZrO₂ 体系的低共熔组成(体积分数为 66% Al₂O₃ 和 34% ZrO₂,此时的 ZrO₂ 掺有摩尔分数为 3%的 Y₂O₃),因而可以稳定在四方相。以硝酸铝、硝酸锆、硝酸钇和柠檬酸作为原料溶解在蒸馏水中,将溶液置于 70 °C 水浴加热搅拌,此过程中发生聚合反应并伴随多余水分的蒸发,导致溶液体积减小、黏度增大。随后将其转移至 120 °C 干燥箱中继续加热,在此过程中干燥的胶状物燃烧生成黄色蓬松的凝胶,将凝胶置于马弗炉中,在空气气氛、不同温度下煅烧 2 h;最终分别得到了非晶和纳米的 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷粉体。

1.2 放电等离子体烧结

将非晶和纳米粉体分别放入圆柱状的石墨模具中,并用放电等离子体烧结炉(SPS-1050T,日本)进行烧结。图 1 是 SPS 烧结系统的示意图,首先把炉腔抽至真空状态(分压低于 4 Pa),随后对模具轴向加压至 50 MPa,以 100 °C/min 的升温速度升至设定温度,保温 15 min,保温结束后卸除压力,在无压状态下自然降温至 300 °C 取出样品,最终得到 Al₂O₃-ZrO₂ 纳米陶瓷块体。

1.3 表征与测试

利用 X 射线衍射测试仪(Cu K α ,D/Max-2500v/pc, Rigaku, 日本)对煅烧后的 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷粉体以及 SPS 烧结得到的 Al₂O₃-ZrO₂ 纳米陶瓷块体进行物相分析,以探究其析晶与相变温度。利用扫描电子显微镜(SEM, S4800, Hitachi, 日本)对 Al₂O₃-ZrO₂ 粉体和纳米陶瓷块体进行分析,研究材料的微观形貌与颗粒尺寸。通过阿基米德法(ASTM C373)测定了 Al₂O₃-ZrO₂ 纳米复合陶瓷的体积密度,每一测试重复 5 次取平均值。

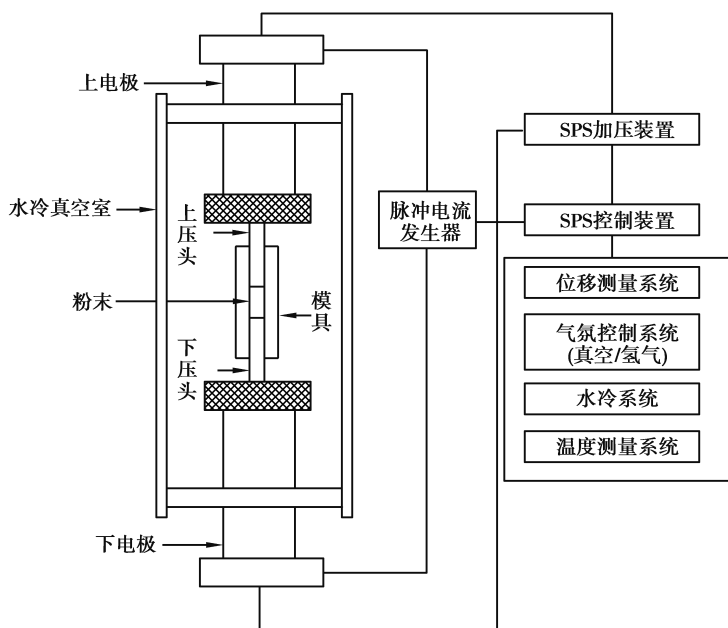


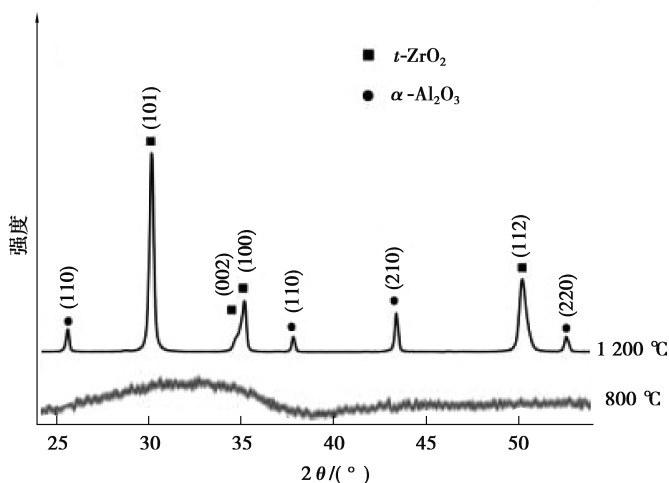
图 1 放电等离子体烧结系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of spark plasma sintering system

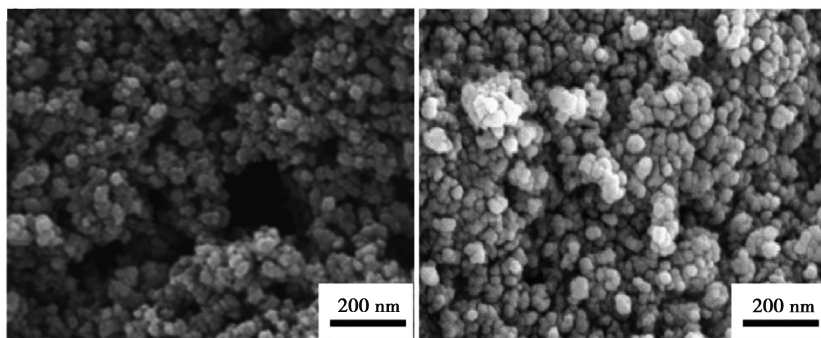
2 结果与讨论

2.1 粉体特征

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉体 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, XRD 谱中只有很宽的弥散凸起而没有晶相的衍射峰(见图 2), 说明此粉体在 XRD 分辨率下为非晶状态。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉体在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, 在 2θ 为 $34.6^\circ\sim 35.7^\circ$ 的区域出现了 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰, 衍射峰不对称是由 $t\text{-ZrO}_2(002)$ 和 (110) 两个晶面的衍射峰的分裂造成的, 表明 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后有 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在非晶相中析出并发生晶粒生长。在 XRD 图谱中, 没有 $m\text{-ZrO}_2$ 衍射峰出现, 说明摩尔分数为 3% 的 Y_2O_3 对 $t\text{-ZrO}_2$ 起到了稳定作用, 阻止了马氏体相变发生。

图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉体经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ powders calcinated at $800\text{ }^\circ\text{C}$ and $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$

非晶和纳米粉体的形貌如图 3 所示, 根据 SEM 图可知, 粉体颗粒呈基本球形且颗粒尺寸分布较为均匀, 粉体具有较低的团聚度, 非晶和纳米粉体的平均粒径分别为 20 nm 和 35 nm 。



(a) 800 °C 煅烧所得非晶粉体

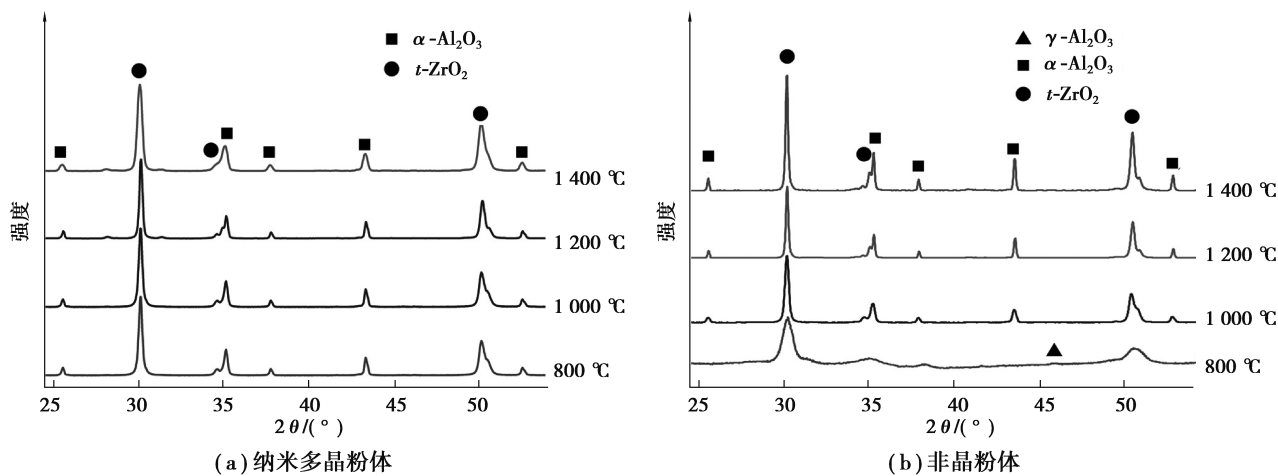
(b) 1 200 °C 煅烧所得纳米多晶粉体

图 3 煅烧所得粉体的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of (a) amorphous powders calcined at 800 °C and (b) nanocrystalline powders calcined at 1 200 °C

2.2 SPS 烧结中的相变

为得到致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纳米复合陶瓷块体,我们对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纳米粉体和非晶粉体分别进行了 SPS 烧结,图 4 为 SPS 烧结后陶瓷块体的 XRD 图谱。如图 4(a)所示,纳米粉体经过 800~1 400 °C SPS 烧结后,样品中均检测到了 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,随着烧结温度升高,XRD 图谱自始至终没有发生明显改变,说明 SPS 烧结中并没有发生析晶和相转变。然而在图 4(b)中,在非晶粉体经过 800 °C 的 SPS 烧结后出现了 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰,1 000 °C 开始出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰,在更高温度的 SPS 烧结中,样品的 XRD 图谱除了衍射峰强度的微小变化,并没有发生明显改变。XRD 图谱表明,SPS 烧结过程中, $t\text{-ZrO}_2$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在非晶基体中析出的温度约为 800 °C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变温度约为 1 000 °C,在后续更高温度的烧结中几乎没有发生新的析晶与相分离。



(a) 纳米多晶粉体

(b) 非晶粉体

图 4 粉体经过不同温度 SPS 烧结后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of samples after SPS sintering at different temperatures on (a) nanocrystalline and (b) amorphous powders

2.3 致密化

不同温度 SPS 烧结所得样品的体积密度如图 5 所示。在非晶粉体的烧结(图 5(a))中,由于析晶和致密化的进行,陶瓷块体的体积密度从 800 °C 的 3.32 g/cm^3 增长到 1 200 °C 的 4.46 g/cm^3 ,由于本研究中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的组成为体积分数 66% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 34% $t\text{-ZrO}_2$,完全析晶的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的理论密度可计算为 4.53 g/cm^3 ,因而 1 200 °C 烧结后的密度达到了 98.5%。由于 1 200 °C 后结晶与致密化基本完成,所剩余的气孔和非晶相非常少,因此在更高温度的 SPS 烧结中并没有密度的增加。在纳米多晶粉体的 SPS 烧结过程

中(图 5(b)),样品的体积密度从 800 °C 的 3.68 g/cm³ 单调递增至 1 400 °C 的 4.45 g/cm³;但是在温度 1 000~1 200 °C 时,纳米粉体 SPS 烧结所得样品的体积密度明显低于非晶粉体 SPS 烧结所得样品的体积密度,只有在温度达到 1 400 °C 时,才能实现块体接近 98% 的致密度。

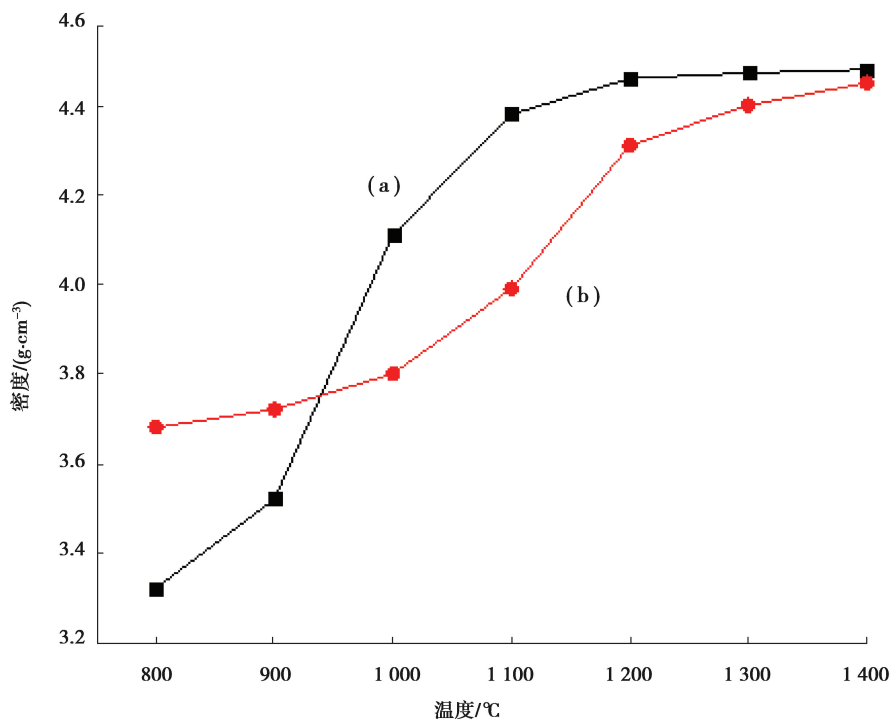


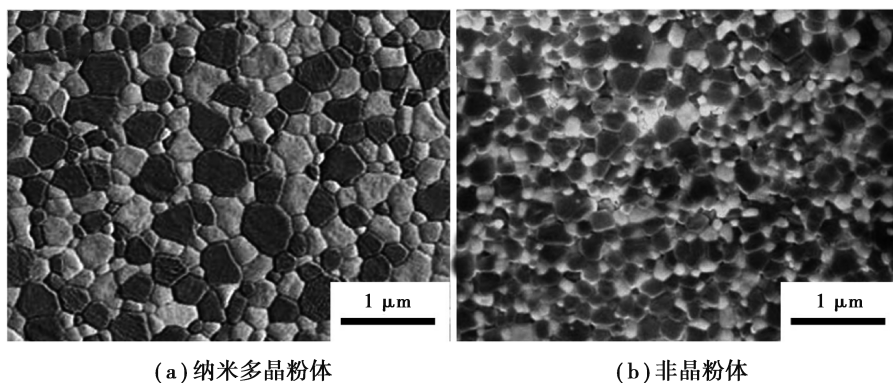
图 5 (a) 非晶粉体和 (b) 纳米多晶粉体经过 SPS 烧结所得 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷块体的体积密度

Fig. 5 Bulk densities versus temperature in SPS of Al₂O₃-ZrO₂ ceramics using (a) amorphous powders and (b) nanocrystalline

SPS 烧结前的非晶粉体处于热力学亚稳态,比纳米多晶粉体具有更高的自由能,因此非晶粉体表面和颗粒内部的原子扩散比纳米多晶粉体更快,而且很容易发生非晶相到晶相的转变,这极大地促进了 SPS 烧结中的致密化。如文献 [9-12] 所说,亚稳相向稳定相的转变可以促进粉体的致密化。根据 Bowen 等^[10]报道, γ -Al₂O₃ 到 α -Al₂O₃ 的相转变促进了颗粒重排和聚结,在纳米陶瓷制备中起到重要作用。在 Yavetskiy 等^[12]的研究中, c -Y₂O₃ 到 m -Y₂O₃ 的转变促进了原子的扩散迁移以及纳米颗粒的旋转,提高了 SPS 烧结致密度。在本研究中,非晶相到晶相的转变也会加快原子迁移和扩散传质,进而促进颗粒重排。此外,由于真实密度的差异,析晶过程中伴随着 32% 的体积收缩,这种显著体积收缩也会有利于颗粒重排。在图 4(b) 中, t -ZrO₂ 和 γ -Al₂O₃ 在 SPS 烧结中析晶主要发生在 1 000 °C 左右,这些析晶过程在一定程度上促进了非晶粉体在低温下的快速致密化;此外, γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的相转变也对致密化起到了一定作用。

2.4 微观结构

对 SPS 烧结后所得的致密 Al₂O₃-ZrO₂ 纳米陶瓷块体用 SEM 进行背散射电子成像分析,其中纳米多晶粉体的烧结温度为 1 400 °C (图 6(a)),非晶粉体的烧结温度为 1 200 °C (图 6(b))。两种样品的 SEM 图片都表现出了致密的微观结构,几乎没有残余的气孔和非晶相,这与高达 98% 的致密度相符。这些致密的结构由明暗不同的颗粒紧密均匀堆积而成,根据背散射电子成像原理,图中的暗颗粒为 Al₂O₃ 相,亮颗粒为 ZrO₂ 相。同时,Al₂O₃ 和 ZrO₂ 颗粒的均匀混合说明非晶粉体在 SPS 烧结中发生了良好的相分离。



(a) 纳米多晶粉体

(b) 非晶粉体

图6 SPS烧结后所得陶瓷块体的SEM图

Fig. 6 SEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanoceramics after SPS sintering of
(a) nanocrystalline powders and (b) amorphous powders

通过晶粒尺寸统计,这两种样品的平均颗粒尺寸分别为 320 nm 和 150 nm。在 Xu 等^[14]的研究中,通过致密非晶固体在常压 1 400 °C 条件下析晶得到了体积分数为 60% Al_2O_3 和 40% ZrO_2 (含摩尔分数 3% Y_2O_3) 的陶瓷,所得样品的平均粒径为 420 nm。根据 Oelgardt 等^[20]的报道,通过 1 500 °C 无压烧结或 1 400 °C 和 18 MPa 下 SPS 烧结烧结得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 低共熔陶瓷,颗粒尺寸的平均值大于 550 nm。本研究中 SPS 烧结明显提高了坯体的致密化,导致陶瓷块体完全致密所需的温度明显降低,进而降低了所得样品的颗粒尺寸。而且,要得到致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纳米陶瓷块体,纳米多晶粉体所需的 SPS 烧结温度至少为 1 200 °C,而非晶粉体只需 1 000 °C,非晶粉体所需较低的 SPS 烧结温度进一步有效降低了材料的最终粒径。

3 结 论

使用非晶粉体和纳米多晶粉体分别作为初始原料,利用 SPS 烧结成型法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纳米复相陶瓷,对 SPS 烧结过程中样品的相组成、致密度和微观结构进行了研究。将纳米多晶粉体烧结成为高度致密的纳米陶瓷块体的 SPS 烧结温度为 1 400 °C,产品的晶粒尺寸约为 320 nm;非晶粉体完全致密化所需的 SPS 烧结温度仅为 1 200 °C,产物的晶粒尺寸约为 150 nm。实验结果证明,与纳米粉体相比,非晶粉体可以在较低的温度下 SPS 烧结成型为致密纳米块体,我们将这一现象归结为非晶粉体在 SPS 烧结中的相变促进致密化以及较小的粉体粒径,这一研究为纳米陶瓷的 SPS 烧结提供了新的思路。

参考文献:

- [1] Wang J, Shaw L. Morphology-enhanced low-temperature sintering of nanocrystalline hydroxyapatite[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2364-2369.
- [2] Roy R, Agrawal D, Cheng J P, et al. Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field[J]. *Nature*, 1999, 399(6737): 668-670.
- [3] 周彬彬, 张宁, 赵介南, 等. Al_2O_3 陶瓷低温烧结性能影响因素的研究进展[J]. *粉末冶金工业*, 2019, 29(2): 73-77. ZHOU Binbin, ZHANG Ning, ZHAO Jienan, et al. Research progress on influencing factors of low temperature sintering properties of Al_2O_3 ceramics[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2019, 29(2): 73-77. (in Chinese)
- [4] Wu M C, Huang K T, Su W F. Microwave dielectric properties of doped $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics sintered below 950 °C and their compatibility with silver electrode[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98(2/3): 406-409.
- [5] Anselmi-Tamburini U, Garay J E, Munir Z A. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(5): 823-828.
- [6] 陈雅斓, 刘海昌, 滕元成. 热压烧结掺钕钛酸盐组合矿物固体及其浸出性能[J]. *材料工程*, 2015, 43(5): 56-61. CHEN Yalan, LIU Haichang, TENG Yuancheng. Hot-press sintering of Nd-doped titanate compounding minerals form and its leaching performance[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(5): 56-61. (in Chinese)
- [7] Chen I, Wang X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404

- (6774): 168-171.
- [8] 王喆, 张建良, 高冰, 等. Al_2O_3 含量对烧结初始液流动行为的影响[J]. 重庆大学学报, 2015, 38(5): 46-51.
WANG Zhe, ZHANG Jianliang, GAO Bing, et al. Influence of Al_2O_3 content on the fluidity behavior of primary melts in sintering process[J]. Journal of Chongqing University, 2015, 38(5): 46-51. (in Chinese)
- [9] Kumar K N P, Keizer K, Burggraaf A J, et al. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation [J]. Nature, 1992, 358(6381): 48-51.
- [10] Bowen P, Carry C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides[J]. Powder Technology, 2002, 128(2/3): 248-255.
- [11] Azar M, Palmero P, Lombardi M, et al. Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(6): 1121-1128.
- [12] Yavetskiy R P, Baumer V N, Danylenko M I, et al. Transformation-assisted consolidation of Y_2O_3 : Eu^{3+} nanospheres as a concept to optical nanograined ceramics[J]. Ceramics International, 2014, 40(2): 3561-3569.
- [13] Rosenflanz A, Frey M, Endres B, et al. Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides[J]. Nature, 2004, 430(7001): 761-764.
- [14] Xu X Q, Hu X X, Ren S E, et al. Fine grained Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) ceramics by controlled crystallization of amorphous phase[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(7): 1791-1796.
- [15] Wang J, Taleff E M, Kovar D. Superplastic deformation of Al_2O_3 /Y-TZP particulate composites and laminates[J]. Acta Materialia, 2004, 52(19): 5485-5491.
- [16] Chevalier J, De Aza A H, Fantozzi G, et al. Extending the lifetime of ceramic orthopaedic implants[J]. Advanced Materials, 2000, 12(21): 1619-1621.
- [17] 陈蓓, 丁培道, 程川. ZrO_2 层状复合陶瓷压痕开裂力学分析[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2004, 27(7): 65-67, 71.
CHEN Bei, DING Peidao, CHENG Chuan. Indentation cracking mechanical analysis of ZrO_2 laminated ceramics[J]. Journal of Chongqing University(Natural Science Edition), 2004, 27(7): 65-67, 71. (in Chinese)
- [18] Kong Y, Kim H, Kim H. Production of aluminum-zirconium oxide hybridized nanopowder and its nanocomposite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(1): 298-302.
- [19] Srdić V V, Winterer M, Hahn H. Sintering behavior of nanocrystalline zirconia doped with alumina prepared by chemical vapor synthesis[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 83(8): 1853-1860.
- [20] Oelgardt C, Anderson J, Heinrich J G, et al. Sintering, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(3): 649-656.

(编辑 罗 敏)