

氧化锆—莫来石纳米复相陶瓷的制备

谭小平, 梁叔全, 李少强, 唐 艳

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 通过选择合适的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (SAZ) 配方和添加剂, 在 1 620~ 1 700 °C 熔成均匀的 SAZ 熔体, 经超快速冷却凝固得到大块透明非晶体, 再经二步热处理制得白色氧化锆-莫来石纳米复相陶瓷。用差式扫描量热分析、X 射线衍射和扫描电镜等技术研究 SAZ 系非晶的原位受控晶化过程。研究表明: 在 900~ 950 °C 时, SAZ 系非晶中开始析出四方氧化锆 (t-ZrO_2); 在 1 000 °C 左右时, 莫来石晶相开始形成; 在 1 100 °C 时, 晶化基本完全, 其显微结构致密, 粒子大小均匀, 呈球状, 平均粒径为 20~ 50 nm; 当温度继续升高至 1 150 °C 时, 有少量单斜氧化锆 (m-ZrO_2) 生成, 这说明在 1 100~ 1 150 °C 时, 已有部分 t-ZrO_2 发生马氏体相变; 当温度高达 1 250 °C 时, m-ZrO_2 含量明显增加, 还有堇青石相析出, 其粒子迅速长大, 到 1 350 °C 时少数莫来石晶体长度达 5 μm ; 加入添加剂 TiO_2 , 并未改变初晶相 t-ZrO_2 的形成, 但显著降低了 SAZ 系非晶的晶化温度, 促进其整体晶化。

关键词: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系非晶; 二步热处理; 晶化行为

中图分类号: TQ171 文献标识码: A 文章编号: 1672-7207(2005)05-0790-05

Preparation of ZrO_2 —mullite nano-composite ceramics

TAN Xiao-ping, LIANG Shu-quan, LI Shao-qiang, TANG Yan

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: With the reasonable composition design of basic component $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (SAZ) and additions, the SAZ homogeneous melt was prepared at 1 620 - 1 700 °C and then the transparent amorphous bulk material was obtained after quenching. The bulk material was heat-treated at 900 - 1 000 °C for 2 h to nucleate and at 1 100 - 1 200 °C for 1 h to crystallize, and then ZrO_2 -mullite nano-composite ceramics were prepared. The crystallization behaviors of SAZ amorphous bulk materials were investigated by differential scanning calorimetry, X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The results show that the SAZ amorphous bulk materials start devitrifying at 900 - 950 °C and t-ZrO_2 phase forms first. With the temperature up to 1 000 °C, mullitization appears and mullite becomes the major phase at 1 100 °C. Above 1 100 °C, a small amount of t-ZrO_2 changes into m-ZrO_2 , and the m-ZrO_2 content is more than 50% for the samples heat-treated at 1 250 °C when cordierite is formed. There is no change of the crystal phase formed first through adding TiO_2 , which greatly decreases the crystallization temperature and promotes the crystallization of the SAZ amorphous bulk. And the sample heated at 1 100 °C for 1 h shows very dense and homogenous microstructure with the size of ball-like grains of about 20 - 50 nm. With the temperature up to 1 350 °C, the grains grow quickly and some grow into platelike grains with a few grains of about 5 μm .

Key words: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ amorphous bulk; two-step heat treatment; crystallization

收稿日期: 2005-06-10

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2003AA332040)

作者简介: 谭小平(1975-), 女, 湖南邵东人, 博士研究生, 从事无机非金属材料研究

论文联系人: 谭小平, 女, 博士研究生; E-mail: tanxiaoping_hn163.com

莫来石陶瓷具有优良的高温力学性能,它作为一种潜在的高温结构材料而倍受关注。在莫来石陶瓷中引入氧化锆,进一步提高了该材料的性能,拓宽了其应用范围。近年来,氧化锆增韧莫来石(ZTM)复相陶瓷及其力学性能的改善一直是研究的热点^[1~8]。

氧化锆增韧莫来石主要通过氧化锆相变($t\text{-ZrO}_2$ 转变成 $m\text{-ZrO}_2$)来实现。因此,提高 $t\text{-ZrO}_2$ 含量是制备性能优良的陶瓷材料的先决条件。通常的方法是,在制备过程中加入一定量的稳定剂,如 MgO , CaO , Y_2O_3 和 CeO_2 等;另外一种方法是,减少粒子尺寸,使 $t\text{-ZrO}_2$ 粒子尺寸小于相变临界尺寸。随着纳米技术的发展,后者更是一种行之有效的办法。本研究采用非晶晶化法制备高 $t\text{-ZrO}_2$ 含量的氧化锆—莫来石纳米复相陶瓷,并着重研究 SAZ 系非晶的原位受控晶化过程。这种由非晶态经原位受控晶化制备纳米复相陶瓷的技术与传统的用昂贵的纳米粉末经高温烧结法制备精细结构陶瓷的技术有根本区别。它从工艺路线上彻底解决了纳米粉末团聚、高温烧结时不能完全致密和晶粒快速长大等一系列在烧结法中难以解决的问题,更有利于获得均匀、致密、高可靠性的结构陶瓷材料。

1 实验

1.1 原料组分及配方

实验原料包括 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO 和 CaO 以及稀土氧化物,均为分析纯,其配方如表 1 所示。以 $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{ZrO}_2) : m(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{稀土氧化物}) = 8 : 8 : 3 : 1$ 为基础配方,编号为 SAZ。其他组分不变,用部分 ZrO_2 取代 SiO_2 ,按 ZrO_2 含量增加,依次编号为 SAZ1, SAZ2;用部分添加剂 TiO_2 取代 Al_2O_3 ,按 TiO_2 含量增加,依次编号为 SAZT1, SAZT2, SAZT3。

表 1 原料配方范围

Table 1 Composition range of raw materials

							<i>w</i> / %
SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	TiO_2	MgO	CaO	其他	
35~45	35~40	10~20	0~8	0~3	0~2	0~1	

1.2 实验方法

按配方依次称取各原料组分,充分研磨混匀后,放入高质铝坩埚内,用硅钼棒电炉加热,于 $1620\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $2\sim 4\text{ h}$,将熔融均匀的液体倒

在钢板上实施强制冷却,得到大块透明非晶体。对其随机取样进行化学成分分析,分析表明非晶组成与设计组成基本一致。然后,对非晶体在 $900\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 2 h ,再在不同温度下热处理 1 h ,得到白色非透明陶瓷样品。

1.3 试样检测

热分析采用 DSC 技术,在德国耐驰公司 404PC 差式扫描量热分析仪上进行。以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比试样,气氛为氩气,测量温度从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $1400\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。其非晶体粉末尺寸小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 。

物相分析采用 XRD 技术,在日本理学 D/max2000 型仪器上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 靶,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描的角度范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。其粉末样品尺寸小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 。其中, $m\text{-ZrO}_2$ 含量通过下列公式计算得到^[9]:

$$\varphi_m = \frac{PX_m}{1 + (P-1)X_m}; \quad (1)$$

$$X_m = \frac{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)}}{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)} + I_{t(101)}}; \quad (2)$$

$$\varphi_t = 1 - \varphi_m. \quad (3)$$

其中: $P = 1.340$; φ_m 和 φ_t 分别是 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 的体积分数; I_m 和 I_t 分别是 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 的相对衍射强度。

显微结构观察在美国 FEI 公司型号为 Sirion200 的扫描电镜上进行。其试样为块体,经研磨抛光,超声波清洗,烘干,室温下用 1% 的 HF 溶液腐蚀 2 min 。

2 结果与讨论

2.1 SAZ 非晶在晶化过程中的热分析

Avrami 指数体现非晶的晶化机制。当 $n \approx 1$ 时,表明非晶体表面晶化;而当 $n \approx 3$ 时,非晶体整体晶化。本实验采用 Ozawa 方法^[10, 11],以及 J. A. Augis 等^[12]提出的计算式,计算出 SAZ 的析晶活化能 $E = 568\text{ kJ/mol}$, $n = 3.12$,接近 3,故该 SAZ 系非晶为整体晶化。

$$\ln(1/\alpha) = E/(RT_p) + C; \quad (4)$$

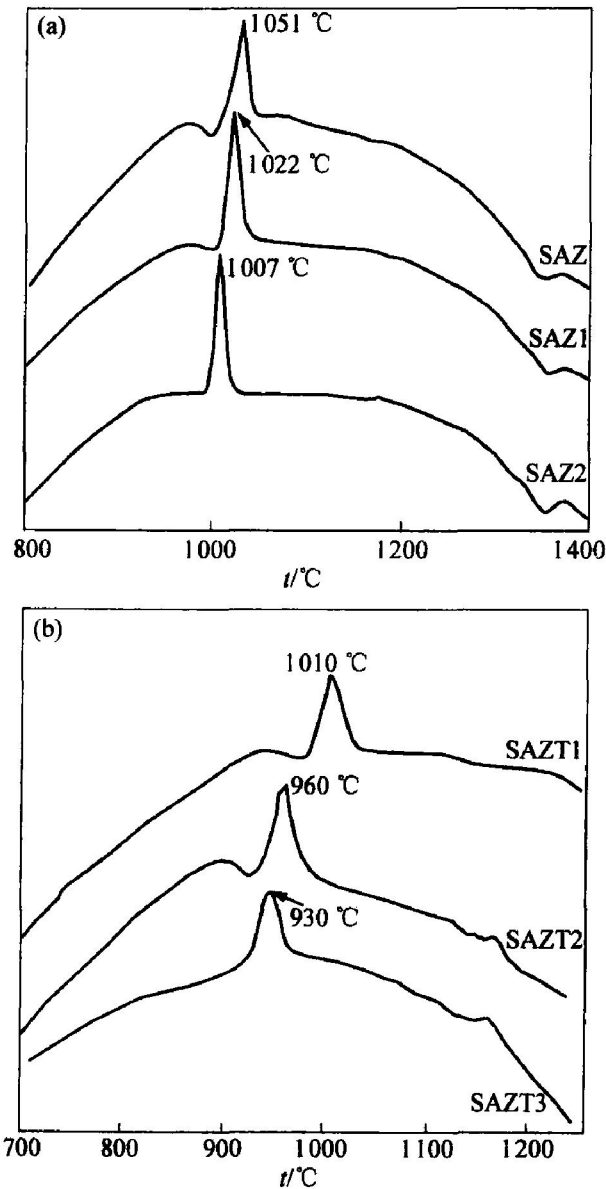
$$n = (2.5/\Delta T)[T_p^2/(E/R)]. \quad (5)$$

其中: T_p 为析晶峰值温度; R 为气体常数; α 为 DSC 加热升温速率,在本实验中取值为 5, 10, 15, 20; C 为常数; ΔT 为 DSC 曲线放热峰半高宽处的温差。

不同配方试样的 DSC 曲线(α 取值 10)如图 1 所示。从图 1 可以看出,当不加添加剂 TiO_2 时, SAZ, SAZ1 和 SAZ2 三个配方试样在 $1000\sim 1060$

°C都存在1个大而尖的析晶峰,在1160 °C左右有1个不明显的小峰(图1(a)),且随着ZrO₂含量增加,第1析晶峰温度逐步降低,其中SAZ2配方的温度比SAZ配方的温度降低约50 °C(第2析晶峰因不明显,难以辨别)。这表明,加入氧化锆有利于降低非晶的析晶活化能,促进非晶整体析晶。

当添加TiO₂时,对比SAZT1,SAZT2和SAZT3的DSC曲线(图1(b))可以看出,随着TiO₂含量的增加,第1析晶峰温度明显降低,且降低幅度较大,SAZT3配方的第1析晶峰比SAZT1配方的析晶峰温度降低80 °C,同基础配方SAZ相比,降低120 °C左右。由此可见,TiO₂比ZrO₂更有利于促进SAZ非晶的整体析晶。另外,TiO₂含量较高的配方SAZT2和SAZT3在高温1160 °C左右的第2析晶峰更加明显。



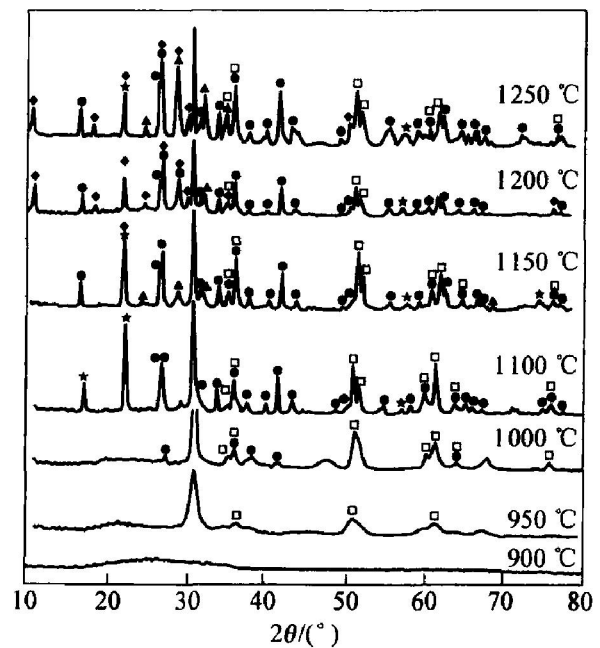
(a) 添加 ZrO₂ 样品; (b) 添加 TiO₂ 样品
图 1 非晶试样的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of amorphous samples

2.2 SAZ 非晶在晶化过程中的物相分析

SAZ2 非晶在不同温度下热处理后的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 可以发现,经 900 °C 处理后的样品,未见晶体衍射峰,仍是非晶;而在 950 °C 处理后,在 d 为 0.295, 0.181 和 0.153 nm 处有宽化的衍射峰,这表明,在此温度下已有细小的 t -ZrO₂ 晶体析出。当加热到 1000 °C 时, t -ZrO₂ 衍射峰三强线增强,更加明显,其他衍射线相继出现。另外,在 d 为 0.335, 0.255 和 0.222 nm 处也有衍射峰出现,与在更高温度下处理的样品的衍射峰比较,可断定为莫来石的衍射峰。这表明在 1000 °C 时,莫来石开始形成,到 1100 °C 时,莫来石成为主晶相。经 1150 °C 处理后的样品,发现有少量 m -ZrO₂ 晶体生成,说明在 1100~1150 °C,有部分 t -ZrO₂ 晶粒已经长大,大于其自发相变的临界尺寸,开始转变为 m -ZrO₂ 晶粒。当温度再升高至 1200 °C 时,有堇青石相出现。在 1250 °C 时,已经没有其他新相生成,只有 m -ZrO₂ 的量明显增加(见表 3)。SAZ 和 SAZ1 非晶晶化的相变过程与 SAZ2 的相变过程相似,只是各晶相的析出温度略有变化。各晶相析出的温度区间如表 4 所示。

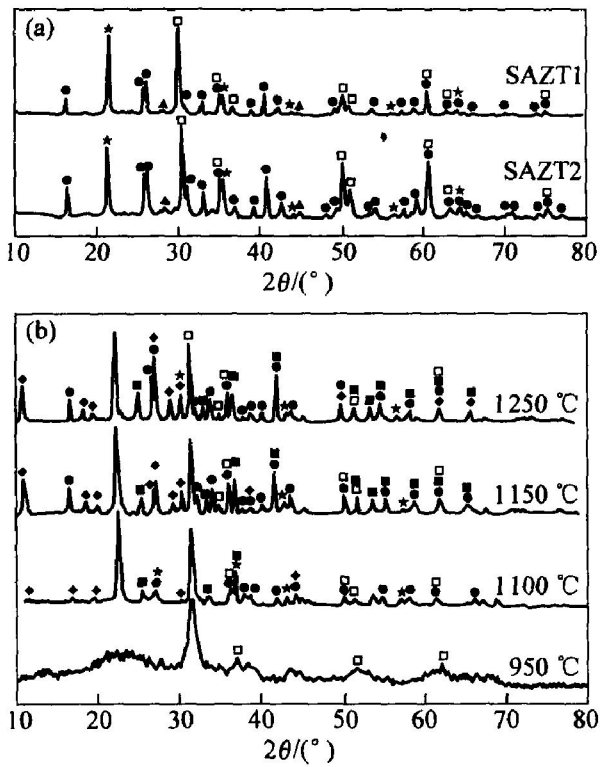
添加 TiO₂ 后试样的 XRD 谱图如图 3 所示。可见,加入 TiO₂ 并未改变 SAZ 非晶在析晶过程中初晶相 t -ZrO₂ 的析出。经相同预处理后再在 1100 °C 晶



●—莫来石; □— t -ZrO₂; ▲— m -ZrO₂;
★—SiO₂; ◆—堇青石

图 2 SAZ2 非晶在不同温度下热处理后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of SAZ2 samples treated at different temperatures



(a) —SAZT1 和 SAZT2 经 1 100 °C 热处理后的 XRD 图谱;
 (b) —SAZT3 经不同温度热处理后 XRD 图谱
 ●—莫来石; □—t-ZrO₂; ▲—m-ZrO₂;
 ★—SiO₂; ◆—堇青石; ■—ZrTiO₄

图 3 SAZT 非晶热处理后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SAZT samples

表 3 不同温度热处理后样品的 m-ZrO₂ 相对含量

Table 3 Relative content of m-ZrO₂ in samples treated at different temperatures

热处理温度/ °C	φ _m / %		
	SAZ2	SAZ1	SAZ
1 100	4.9	5.3	10.2
1 150	20.1	23.9	25.1
1 200	42.8	40.6	39.0
1 250	58.1	54.7	51.8

表 4 不同温度下热处理后样品的物相

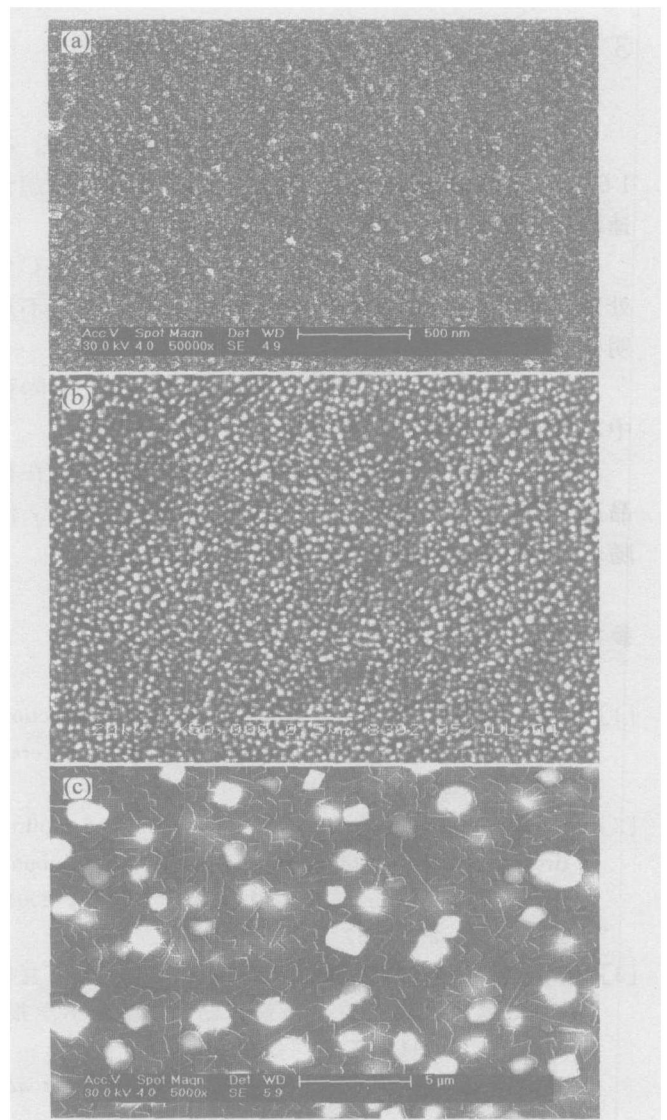
Table 4 Phases of sample heat-treated at different temperatures

温度/ °C	物相
~ 900	非晶
900~ 950	t-ZrO ₂
950~ 1 000	t-ZrO ₂ 莫来石(极少量)
1 000~ 1 100	t-ZrO ₂ 莫来石, 方石英, m-ZrO ₂ (极少量)
1 100~ 1 150	t-ZrO ₂ 莫来石, 方石英, m-ZrO ₂
1 150~ 1 250	t-ZrO ₂ 莫来石, 方石英, m-ZrO ₂ , 堇青石

化 1 h 的 SAZT1 和 SAZT2 试样只检测到莫来石、氧化锆和方石英(图 3(a)), 未见其他相。但在经同样条件热处理后的 SAZT3 试样中检测到 ZrTiO₄ 晶相, 当温度继续升高时, 该相一直存在, 同时还有堇青石生成, 如图 3(b) 所示。这说明随着 TiO₂ 含量增加, Ti⁴⁺ 参与晶相形成, 这与 T. Ebadzadeh 等^[13] 研究的结果一致。

2.3 SAZ 非晶在晶化过程中的显微结构分析

SAZ2 非晶经不同温度热处理后的 SEM 照片如图 4 所示。其中图 4(a) 所示是 SAZ2 非晶在 900 °C 预处理后照片, 从图中可见均匀分布的球状体从非晶中离析出, 而此时样品仍是非晶, 这是析晶成核的前奏, 表明内部核化均匀, 有利于整体晶化。图 4(b) 所示是 SAZ2 非晶在 1 000 °C 预处理后再在 1 100 °C



(a) —900 °C; (b) —1 100 °C; (c) —1 350 °C

图 4 SAZ2 样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of sample SAZ2

保温 1 h 后的照片。颗粒仍呈球状, 大小均匀, 分布致密, 尺寸为 20~ 50 nm, 是一种较理想的显微结构。因颗粒太小, 无法辨别其组成分布。随着温度升高, 晶粒迅速长大, 一部分晶体由原来的球状变成条状(黑色), 另一部分仍呈球状(白色), 经相同预处理后在 1350 °C 下热处理 1 h 的照片如图 4(c) 所示, 可见, 少数条状晶体的长度达 5 μm 。经 EDX 分析, 条块状晶体主要由 Al 和 Si 元素组成, 同时还有少量 Zr 元素, 故推断它是固溶少量 Zr 的莫来石晶体, K. Das 等^[14] 得出同样的结论: 白色似球状晶体为 ZrO_2 , 它均匀分布于莫来石晶体之间。

由以上分析可知, 热处理温度对样品的结构影响非常大。通过优化热处理制度能够制得结构均匀致密的氧化锆—莫来石纳米复相陶瓷。

3 结 论

a. 通过优化组分的配方和选择添加剂, 在 1620~ 1700 °C 熔制得到均匀的 SAZ 熔体, 经超快速冷却凝固得到大块透明非晶体。

b. SAZ 系大块透明非晶体经 900~ 1000 °C 预处理后再在 1100~ 1200 °C 热处理, 制得白色不透明的氧化锆—莫来石纳米复相陶瓷。

c. 该法制得的氧化锆—莫来石纳米复相陶瓷中, t-ZrO_2 相对含量为 60%~ 90%。

d. 引入添加剂 TiO_2 , 并未改变 SAZ 非晶在析晶过程中初晶相 t-ZrO_2 和主晶相莫来石的析出, 但随着 TiO_2 含量增加, Ti^{4+} 参与了晶相形成。

参考文献:

- [1] Lathabai S, Hay D G, Wagner F, *et al.* Reaction-bonded mullite/zirconia composites [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(1): 248 - 256.
- [2] Garrido L B, Aglietti E F. Reaction-sintered mullite-zirconia composites by colloidal processing of alumina-zirconia- CeO_2 mixtures [J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 369(1-2): 250 - 257.
- [3] 谭业发, 王耀华, 于爱兵, 等. 氧化锆增韧莫来石复相陶瓷的摩擦磨损行为与磨损机制[J]. *摩擦学学报*, 2002, 20(2): 94 - 97.
TAN Ye-fa, WANG Yao-hua, YU Ai-bing, *et al.* Friction and wear behaviors of zirconia toughened mullite composites [J]. *Tribology*, 2002, 20(2): 94 - 97.
- [4] 李国军, 黄效先, 唐绍裘, 等. $2\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{CeO}_2$ 对 ZTM 复相陶瓷相组成、显微结构、力学性能的影响[J]. *材料科学与工程*, 2002, 18(3): 43 - 47.
LI Guo-jun, HUANG Xiao-xian, TANG Shao-qiu, *et al.* Influence of $2\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{CeO}_2$ on phase composition, microstructure and mechanical properties of ZTM composite ceramic [J]. *Mater Sci Eng*, 2000, 18(3): 43 - 47.
- [5] 靳喜海, 高 濂, 阚艳梅, 等. Nb_2O_5 对 ZTM- Al_2O_3 性能及增韧机制的影响[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(6): 1009 - 1014.
JIN Xi-hai, GAO Lian, KAN Yan-mei, *et al.* Influence of Nb_2O_5 on the mechanical performances and toughening mechanism of ZrO_2 in ZTM- Al_2O_3 [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(6): 1009 - 1014.
- [6] 赵世柯, 黄 勇, 汪长安, 等. 莫来石晶种对反应烧结 ZrO_2 /莫来石复相陶瓷显微结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(5): 589 - 592.
ZHAO Shi-ke, HUANG Yong, WANG Chang-an, *et al.* Effect of mullite seeding on microstructure of reaction-sintered mullite/zirconia multiphase ceramics [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2002, 30(5): 589 - 592.
- [7] Descamps P, Sakaguchi S, Poortemann M, *et al.* High-temperature characterization of reaction-sintered Mullite-zirconia composites [J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(10): 2476 - 2481.
- [8] Khor K A, Yu L G, Li Y, *et al.* Spark plasma reaction sintering of ZrO_2 -mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders [J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 339(1-2): 286 - 296.
- [9] Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction [J]. *J Am Ceram Soc*, 1984, 6(2): 112 - 119.
- [10] Ozawa T. Kinetics of glass crystallization [J]. *J Therm Anal*, 1970, 15(2): 301 - 305.
- [11] Ozawa T. Kinetics of Nonisothermal crystallization [J]. *Polymer*, 1971, 12(1): 150 - 158.
- [12] Augius J A, Bennett J E. Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the Kissinger method [J]. *J Therm Anal*, 1978, 13(2): 283 - 292.
- [13] Ebadzadeh T, Ghasemi E. Effect of TiO_2 addition on the stability of t-ZrO_2 in mullite- ZrO_2 composites prepared from various starting materials [J]. *Ceramics International*, 2002, 28(4): 447 - 450.
- [14] Das K, Banerjee G. Mechanical properties and microstructures of reaction sintered mullite-zirconia composites in the presence of an additive-dysprosia [J]. *J Europ Ceram Soc*, 2000, 20(1): 153 - 157.