

热处理制度对氧化锆纤维布组织的影响

吕 芳, 李华玲, 蒋利军, 王树茂, 刘晓鹏, 李志念

(北京有色金属研究总院 能源材料与技术研究所, 北京 100088)

摘 要: 采用前驱体浸渍转化法制备氧化锆纤维布制品, 利用 X 射线衍射和扫描电镜研究制备过程热处理制度对样品组织结构的影响。结果表明: 氧化锆纤维布制品具有与前驱体纤维布相同的物理形貌, 其单根纤维光滑饱满, 直径约为 5~8 μm ; 组成纤维布的主晶相为 $t\text{-ZrO}_2$, 平均晶粒粒径约为 15~30 nm; 降低烧结温度、加快升温 and 冷却速率, 均有利于细化晶粒, 减少次物相 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $c\text{-ZrO}_2$ 的产生, 但在一定程度上降低制品的致密度。

关键词: 氧化锆; 纤维布; 电池隔膜; 热处理

中图分类号: TQ 174.7

文献标识码: A

Effect of heat treatment on microstructure of zirconia cloth

LÜ Fang, LI Hua-ling, JIANG Li-jun, WANG Shu-mao, LIU Xiao-peng, LI Zhi-nian

(Energy Materials and Technology Research Institute, General Research Institute for Nonferrous Metals,
Beijing 100088, China)

Abstract: Zirconia cloth was prepared by precursor process that oxidizes hydrated cellulose textiles impregnated with zirconium salts. The effect of heat treatment on the phase and microstructure of the cloth was studied by XRD and SEM. The results show that zirconia cloth has the same morphology with the precursor. Any individual fiber in the cloth has smooth surfaces and full core with the diameter of about 5–8 μm . The cloth is mainly consisted of tetragonal ZrO_2 with average grain size of about 15–30 nm. With the decrease of sintering temperature and increase of heat rate and cooling rate, the grain size is fined, the amount of impurity phase $m\text{-ZrO}_2$ and $c\text{-ZrO}_2$ decreases, while the density is loosed.

Key words: zirconia; fiber cloth; battery separator; heat treatment

氧化锆纤维制品秉承了氧化锆陶瓷优良的物理化学性能, 具有广泛的应用前景, 倍受研究人员的关注^[1-3]。美国专门进行氧化锆材料研究的 ZIRCAR 公司于 20 世纪 60 年代后期首先开发研制出氧化锆纤维布材料, 进一步的研究表明, 它所具有的优良性能使其尤其适合用作高压 $\text{H}_2\text{-Ni}$ 电池的隔膜材料, 目前美国已将其产业化, 商品名为 ZYK-15 系列, 并成功应用于多个航天计划中^[4]。近年来国内也开展了氧化锆隔膜材料的研制工作^[5-8], 研究重点为氧化锆纤维布材料, 贾光耀等^[9]对改进氧化锆纤维布力学性能的途径进行

探索。

目前制备氧化锆纤维布的主要方法是前驱体浸渍转化法^[10-12]。研究表明, 在一系列工艺过程中, 热处理制度的优化是提高制品综合力学性能的重要途径。众所周知, 氧化锆材料具有四方($t\text{-ZrO}_2$)、立方($c\text{-ZrO}_2$)和单斜($m\text{-ZrO}_2$)这三种晶型, 其中 $t\text{-ZrO}_2$ 具有优良的综合力学性能; 此外, 细小的晶粒对于提高制品的力学性能也是十分有利的, 而这两方面都与热处理制度密切相关。通过优化工艺达到优化材料组织结构的目的, 是优化材料性能的途径, 本文即对不同热处理制度下

得到的氧化锆纤维布的相组成及显微组织进行分析, 初步探讨热处理制度对前驱体浸渍转化法制备氧化锆纤维布组织结构的影响。

1 实验

1.1 实验原料

将工业原料 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 Y_2O_3 首先配制 2.5 mol/L 的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 水溶液, 而后按照 ZrO_2 -10%(质量分数) Y_2O_3 的配比加入 Y_2O_3 制成复合锆盐溶液。前驱体选用由市售粘胶长丝纺织而成的经编粘胶织物。

1.2 制备工艺

采用前驱体浸渍转化法制备氧化锆纤维布, 制备工艺流程如图 1 所示。对前驱体纤维布首先进行整平

处理; 而后浸入复合锆盐溶液中; 再进行后处理, 包括经离心甩干除去多余的锆盐溶液、用氨气进行处理、反复水洗; 经过干燥之后, 对荷重前驱体纤维布进行热处理, 最终烧制成氧化锆纤维布。

表 1 所列为实验所采用的不同热处理制度。在 500 °C 之前对样品进行低温热处理, 而后升温至最终烧结温度对样品进行烧结。在热处理过程中采用不同的升温速率、烧结温度以及冷却速率。

1.3 检测方法

对实验得到的 8 个样品进行 XRD 测试。测试仪器采用日本理学 D/MAX2500 型转靶 X 射线衍射仪, 测试条件 40 kV, 200 mA 的 $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda=0.154\ 056\ nm$) 辐射。并用 Jade5.0 X 射线衍射谱分析软件对所得到的图谱进行物相定性和简易定量分析。

采用日本 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对 3 号~8 号样品的微观形貌进行分析。

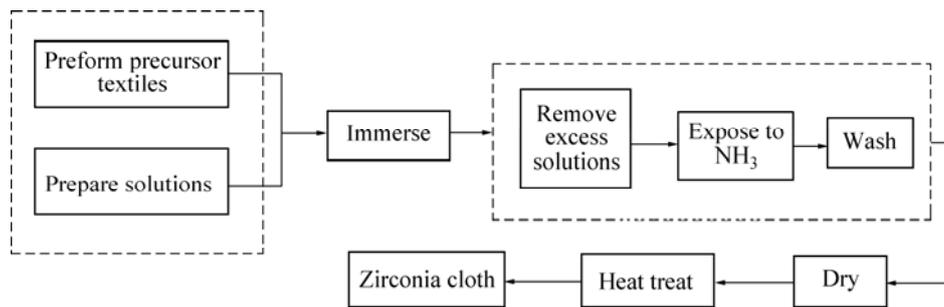


图 1 前驱体浸渍转化法制备氧化锆纤维布的工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of preparing zirconia cloth by precursor process

表 1 样品的热处理制度

Table 1 Heat treatments of samples

Sample No.	Heat treatment
1	Increase temperature to 400 °C during 24 h
2	Increase temperature to 500 °C during 30 h, and hold for a period of time at 500 °C
3	Increase temperature to 500 °C during 30 h, and hold for a period of time at 500 °C, sinter at 800 °C, cool in air
4	Increase temperature to 500 °C during 30 h, and hold for a period of time at 500 °C, sinter at 900 °C, cool in air
5	Increase temperature to 500 °C during 30 h, and hold for a period of time at 500 °C, sinter at 1 000 °C, cool in air
6	Increase temperature to 500 °C during 30 h, and hold for a period of time at 500 °C, sinter at 1 100 °C, cool in air
7	Increase temperature to 500 °C during 7 h, and hold for a period of time at 500 °C, sinter at 1 000 °C, cool in air
8	Increase temperature to 500 °C during 30 h, and hold for a period of time at 500 °C, sinter at 800 °C, cool in furnace

2 结果与讨论

2.1 热处理制度对相组成的影响

图2所示为1号和2号样品的X射线衍射谱。可见,1号样品没有明显的晶体衍射峰出现,此时样品基本上由无定形的非晶成分组成。2号样品中出现明显的 $t\text{-ZrO}_2$ 相晶体衍射峰,无定形成分基本消失,前驱体的分解反应基本完成。

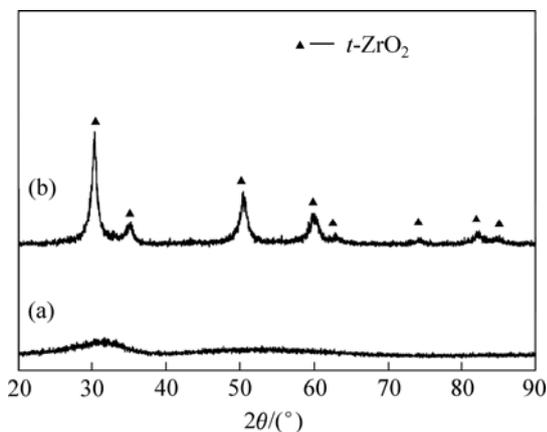


图2 低温热处理阶段样品的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of samples at low temperature: (a) Sample 1; (b) Sample 2

低温热处理目的在于使有机前驱体缓慢而充分地分解、碳化和氧化,完成长度方向和直径方向的收缩。因此减缓升温速率对于减少样品中缺陷的形成是十分有利的。

图3所示为不同热处理制度下得到的3号~8号样品的X射线衍射谱。由图可见,6个样品中均不存在 Y_2O_3 的衍射峰,说明 Y_2O_3 已作为稳定剂完全固溶于

氧化锆的晶格结构中。物相分析表明,组成6个样品的主晶相均为 $t\text{-ZrO}_2$,其中3号样品生成单一的 $t\text{-ZrO}_2$ 结构,4号~8号样品中存在明显的次相 $m\text{-ZrO}_2$,以及少量的 $c\text{-ZrO}_2$ 。

将样品4号~7号的谱线与 $t\text{-ZrO}_2$ 的标准谱线进行对比发现, 2θ 为 35° 左右的 $I(002)/I(110)$ 以及 2θ 为 60° 左右的 $I(103)/I(211)$ 与标准谱的强度比存在明显的差距。表2对比了样品中实际衍射峰强比和相应标准谱峰强比。由表可知,与标准谱线相比,随着热处理制度的变化样品峰强比发生变化。认为产生这一结果的原因在于组成的样品 $t\text{-ZrO}_2$ 中存在少量的 $c\text{-ZrO}_2$ ^[13]。

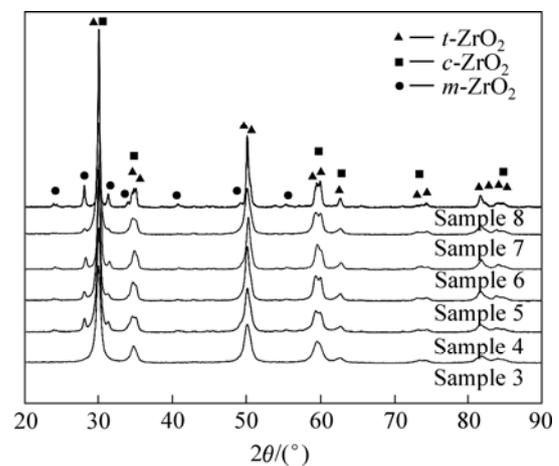


图3 不同热处理制度下样品的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of samples prepared by different heat treatments

图4所示为样品4号~8号的精细X射线衍射谱。由图4(a)和(b)可见, $c\text{-ZrO}_2$ 的(200)晶面的衍射峰与 $t\text{-ZrO}_2$ 的(002)晶面的衍射峰趋于重叠,同样 $c\text{-ZrO}_2$ 的(311)晶面衍射峰与 $t\text{-ZrO}_2$ 的(103)晶面衍射峰趋于重叠,这种重叠造成样品峰强比与标准谱峰强比不相符的情况。由图4(c)可见,在8号样品的谱线中,衍射

表2 不同样品中 $t\text{-ZrO}_2$ 衍射谱峰强比以及相应标准谱线峰强比

Table 2 Ratio of X-ray diffraction intensities and corresponding standard ratio of diffraction intensities in different samples

Sample No.	Ratio of diffraction intensity in experiment patterns		Ratio of diffraction intensity in standard patterns	
	$I(002)/I(110)$	$I(103)/I(211)$	$I(002)/I(110)$	$I(103)/I(211)$
4	0.94	0.87	0.58	0.56
5	1.18	1.03	0.63	0.52
6	1.25	1.24	0.62	0.53
7	1.02	1.00	0.63	0.52

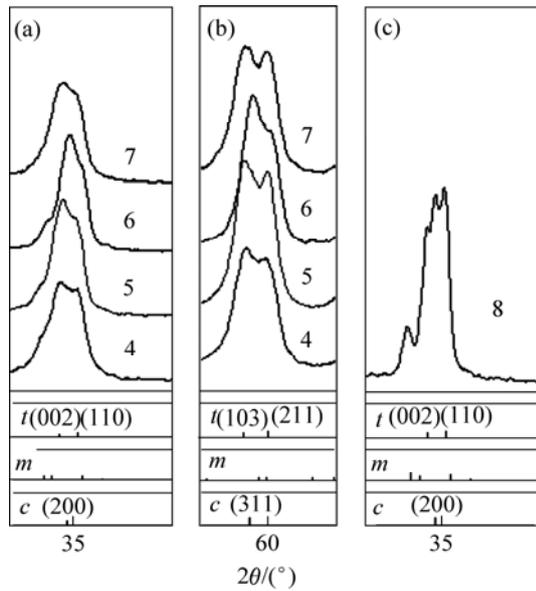


图 4 样品的精细 XRD 谱

Fig.4 Finer XRD patterns of different samples: (a), (b): XRD patterns of Samples 4-7; (c) XRD pattern of Sample 8

角 35° 左右处除存在 $t\text{-ZrO}_2$ 的(002)和(110)晶面衍射峰以外, 还存在 $c\text{-ZrO}_2$ 的(200)晶面衍射峰, 因此在 8 号样品中也存在少量的 $c\text{-ZrO}_2$ 。

表 3 所列为 1~8 号样品晶相组成、晶格常数以及晶粒尺寸分析结果。采用文献[13-15]报道的方法进行无标样 X 射线衍射物相简易定量分析, 分别计算次相 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $c\text{-ZrO}_2$ 的重量百分比, 采用谢勒公式粗略计算主相的平均晶粒尺寸。

表 3 不同样品的晶相组成、晶格常数及晶粒尺寸

Table 3 Phase components, lattice constant and grain size of different samples

Sample No.	Phase content, w/%			Lattice constant/nm			Grain size/nm
	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>m</i>	a_t	c_t	a_c	
1	Amorphous			—	—	—	—
2	100	—	—	—	—	—	—
3	100	—	—	0.361 8	0.516 3	0.514 8	13.6
4	76.5	17.9	5.6	0.361 1	0.516 8	0.514 7	15.2
5	67.9	22.7	9.4	0.360 7	0.518 0	0.514 7	18.1
6	59.6	28.0	12.4	0.360 1	0.517 9	0.514 7	19.2
7	76.5	20.3	3.2	0.360 7	0.518 0	0.514 8	15.4
8	63.8	18.8	17.4	0.360 7	0.518 0	0.514 8	29.4

对比 3~6 号样品可见随着烧结温度的提高, $m\text{-ZrO}_2$ 和 $c\text{-ZrO}_2$ 的量逐渐增加。这是因为温度越高, $t\text{-ZrO}_2$ 的 a 轴和 b 轴越易拉长, 从 $t\text{-ZrO}_2$ 到 $c\text{-ZrO}_2$ 的晶型转变越容易。

对比 4 个样品的晶粒尺寸可见, 随着烧结温度的提高主晶相的晶粒尺寸逐渐增大, 尹衍升等^[16]报道, 当晶粒过分长大、尺寸超过某一临界尺寸时即会发生 $t\text{-ZrO}_2$ 到 $m\text{-ZrO}_2$ 的晶型转变, 但在不同的文献中所提到的这一临界尺寸有所不同。在本实验中, 800°C 烧结时晶粒尺寸为 13.6 nm, 900°C 烧结时晶粒尺寸增大到 15.2 nm, 样品中开始出现 $m\text{-ZrO}_2$ 相。继续升高烧结温度, 晶粒尺寸继续增大, $m\text{-ZrO}_2$ 相含量继续增加。

对比 5 号和 7 号样品可见, 减缓升温速率将导致次相 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $c\text{-ZrO}_2$ 的含量增加。

对比 5 号与 8 号样品可见, 减缓样品的冷却速率导致次相 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $c\text{-ZrO}_2$ 的总含量增加。

2.2 热处理制度对晶粒尺寸、致密度的影响

图 5 所示为不同样品中单根纤维的横截面 SEM 照片, (a)~(f)分别对应于 3~8 号样品。可见, 6 种样品的平均晶粒尺寸均十分细小, 不超过 30 nm, 细小的晶粒对于制品性能的提高是十分有利的^[6, 10]。随着烧结温度的提高、升温速率和冷却速率的减缓晶粒尺寸逐渐增大, 晶界逐渐融合。图 5 所示的晶粒尺寸与表 3 中平均晶粒尺寸的计算值基本相符。

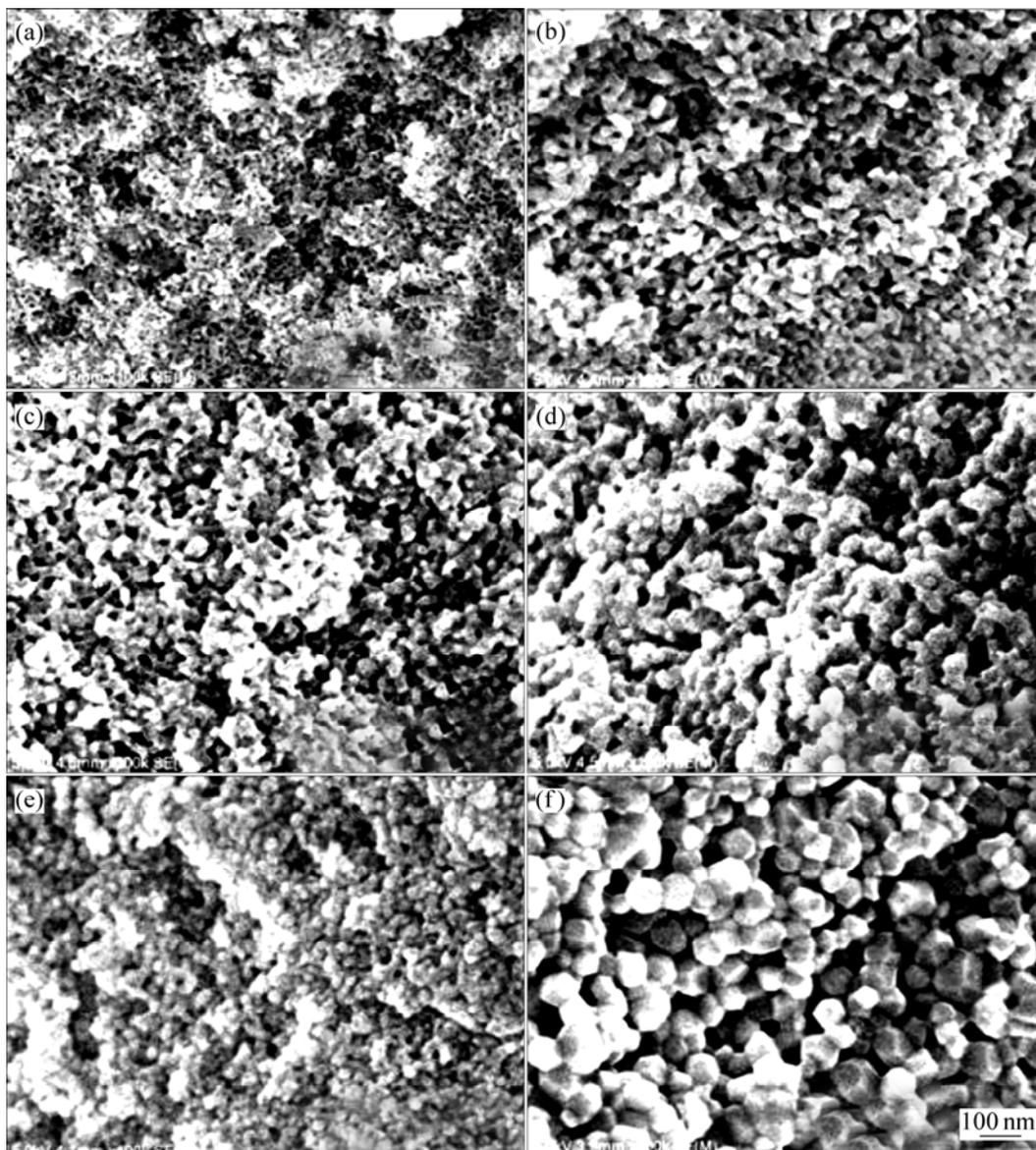


图 5 不同样品微观组织的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of different samples: (a) Sample 3; (b) Sample 4; (c) Sample 5; (d) Sample 6; (e) Sample 7; (f) Sample 8

采用显微分析法计算 3~8 号样品的致密度, 分别为 71.60%, 75.99%, 80.43%, 83.31%, 78.47% 和 85.81%。可见, 随着烧结温度的提高、升温速率与降温速率的减缓, 样品的致密度均有所提高。致密度的提高有利于提高制品的强度, 但致密度太高有损于陶瓷纤维制品的柔韧性。

综上所述, 热处理制度是影响制品组织结构的重要因素。优化热处理制度, 以减少缺陷的产生、保证样品烧结的致密性, 同时保证得到晶粒细小的单一 $t\text{-ZrO}_2$ 组织。

2.3 氧化锆纤维布的形貌

图 6 所示为 3 号样品的微观形貌照片。由图可知, 纤维布继承了前驱体织物的物理形貌特征(图 6(a)和 (b)), 仅在长度方向和直径方向上尺寸有所收缩, 表 4 所示为一组试样的收缩率。图 6(c)所示为制得的氧化锆纤维布中单根纤维横截面的扫描电子显微镜照片, 单根纤维直径为 5~6 μm , 纤维截面饱满, 中心不存在空洞。图 6(d)所示为单根纤维的侧面照片。由图可知, 纤维表面光滑, 没有裂纹存在。

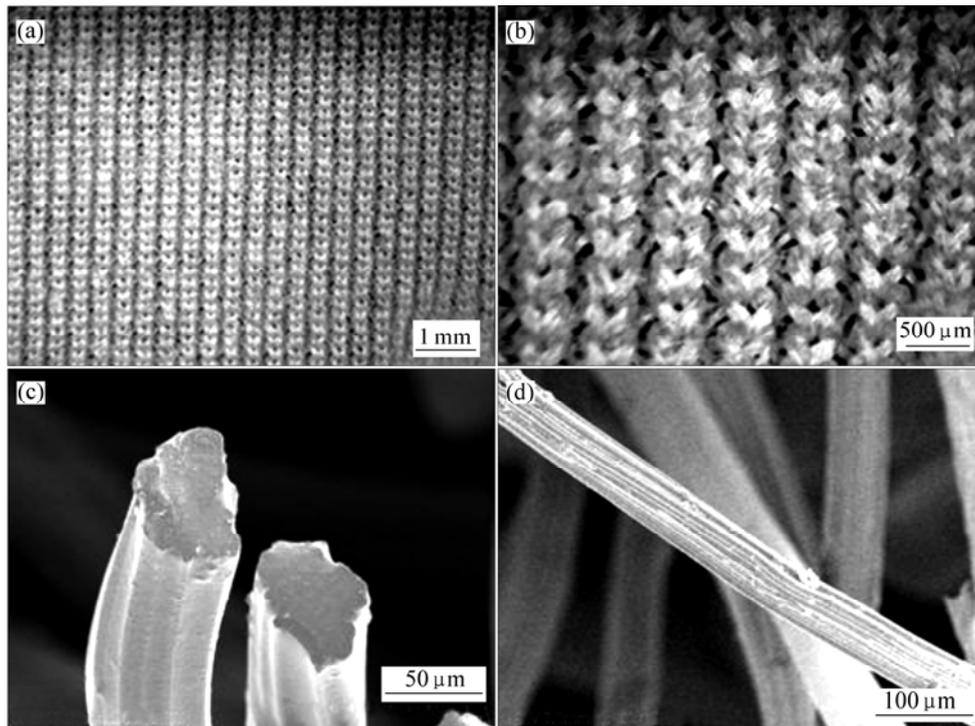


图 6 氧化锆纤维布的 SEM 像

Fig.6 SEM images of zirconia cloth: (a), (b) Physical form of zirconia cloth; (c) End of individual fiber in zirconia cloth; (d) Surface of individual fiber in zirconia cloth

表 4 样品在各个方向上的收缩率

Table 4 Shrinkage of samples in different directions

Sample No.	Shrinkage in course wise/%	Shrinkage in wale wise/%	Shrinkage in diameter of individual fiber/%
1	35	33	55
2	35	35	60
3	41	39	58
4	36	37	—

3 结论

1) 采用前驱体浸渍转化法制备得到氧化锆纤维布, 制品具有与前驱体相同的物理结构形态, 其中的单根纤维光滑饱满, 直径约为 $5\sim 8\ \mu\text{m}$ 。样品主晶相为 $t\text{-ZrO}_2$, 平均晶粒尺寸约 $15\sim 30\ \text{nm}$ 。

2) 热处理制度是影响制品组织结构的重要因素。降低烧结温度、加快升温速率和冷却速率均有利于晶粒细化, 减少次物相 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $c\text{-ZrO}_2$ 的产生, 但一定程度上降低了制品的致密度。

3) 采用 $800\ \text{°C}$ 烧结、空冷热处理制度得到的制品

为单一的 $t\text{-ZrO}_2$ 相, 没有次相出现。

REFERENCES

- [1] ABE Y, TOMIOKA H, GUNJI T, NAGAO Y, MISONO T. A one-pot synthesis of polyzirconoxane as a precursor for continuous zirconia fibres[J]. Materials Science Letters, 1994, 13: 960–962.
- [2] AZAD A M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning[J]. Materials Letters, 2006, 60: 67–72.
- [3] 刘和义, 侯宪钦, 王彦玲, 赵相金, 许 东. 氧化锆连续纤维的制备进展与应用前景[J]. 材料导报, 2004, 18(8): 18–21.
LIU He-yi, HOU Xian-qin, WANG Yan-ling, ZHAO Xiang-jin, XU Dong. Development of preparation and application prospects of continuous zirconia fibers[J]. Materials Review, 2004, 18(8): 18–21.
- [4] HAMLING P, HAMLING B H. Zirconia battery separators—an historical perspective and development update[C]//Battery Conference on Applications and Advances. USA: CA, 1996: 15–23.
- [5] 李红祝, 胡信国, 陆 荣, 吴镛先. 高压 $\text{H}_2\text{-Ni}$ 电池用氧化锆隔膜纸研究[J]. 电源技术, 2004, 2: 75–77.
LI Hong-zhu, HU Xin-guo, LU Rong, WU Rong-xian. Study on ZrO_2 separator for high pressure Ni-H_2 battery[J]. Chinese J

- Power Sources, 2004, 2: 75-77.
- [6] 胡利明, 陈红, 马俊峰, 吴建峰. 氧化锆纤维布的研究[J]. 硅酸盐通报, 2002, 1: 21-24.
HU Li-ming, CHEN Hong, MA Jun-feng, WU Jian-feng. Study on zirconia cloth[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2002, 1: 21-24.
- [7] 胡利明. 氧化锆纤维布的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2002.
HU Li-ming. Study on zirconia cloth[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2002.
- [8] 胡利明, 陈虹, 李贵佳. 微晶氧化锆纤维布的研究[J]. 材料导报, 2000, 14: 76-77.
HU Li-ming, CHEN Hong, LI Gui-jia. Study on micro-crystalline zirconia cloth[J]. Materials Review, 2000, 14: 76-77.
- [9] 贾光耀, 郭志猛, 王耀明, 罗文辉, 齐建美, 胡利明. 卫星电池用高性能氧化锆纤维布膜的研制[J]. 硅酸盐通报, 2004, 5: 20-23.
JIA Guang-yao, GUO Zhi-meng, WANG Yao-ming, LUO Wen-hui, QI Jian-mei, HU Li-ming. Preparation of zirconia fiber-film for satellite battery[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 5: 20-23.
- [10] HAMLING B H. Process for producing metal oxide fibers, textiles and shapes. US 3385915[P]. 1968.
- [11] HAMLING B H. Metal oxide fabrics. US 3663182[P]. 1972.
- [12] WONG E M. Method for making metal oxide textiles for spectral emitters. US 5837011[P]. 1998.
- [13] 杨如增, 杨满珍, 陈康敏. TZP陶瓷中立方相氧化锆的X射线定量相分析[J]. 硅酸盐学报, 2001, 10: 402-406.
YANG Ru-zeng, YANG Man-zhen, CHEN Kang-min. X-Ray quantitative phase analysis of *c*-ZrO₂ in TZP ceramic materials[J]. J Chinese Ceramic Society, 2001, 10: 402-406.
- [14] 杨如增. TZP陶瓷的X射线定量相分析[J]. 江苏理工大学学报, 1996, 9: 57-59.
YANG Ru-zeng. X-ray quantitative phase analysis of TZP ceramic materials[J]. J Jiangsu University of Science and Technology, 1996, 9: 57-59.
- [15] 常世安, 孙序. 精密陶瓷氧化锆的相变及物相定量分析[J]. 物理测试, 1998, 3: 33-36.
CHANG Shi-an, SUN Xu. Phase transformation and quantitative phase analysis of zirconia fine ceramic[J]. Physics Examination and Testing, 1998, 3: 33-36.
- [16] 尹衍升, 陈守刚, 刘英才. 氧化锆陶瓷的掺杂稳定及生长动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10.
YIN Yan-sheng, CHEN Shou-gang, LIU Ying-cai. Dopant stabilization and growth kinetics of zirconia ceramic[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 10.

(编辑 龙怀中)