

细晶铈、镁复合稳定 PSZ 陶瓷的制备及性能研究

Preparation and Properties of Fine-grained
(Ce, Mg)-PSZ/MgAl₂O₄ Ceramics

马亚鲁¹, 孙小兵², 郑俊萍³, 袁启明³

(1 天津大学理学院, 天津 300072;

2 天津大学机械学院, 天津 300072; 3 天津大学材料学院, 天津 300072)

MA Ya-lu¹, SUN Xiao-bing², ZHENG Jun-ping³, YUAN Qi-ming³

(1 Institute of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2 Institute of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3 Institute of Materials Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

摘要: 以工业 ZrO₂ 为主要原料, CeO₂, MgO 及 -Al₂O₃ 作为复合稳定剂及颗粒添加剂, 采用机械球磨混合法制备粉料, 进而在较低的固溶烧结温度 (1550) 下, 经 1100 适当时间热处理, 制备出具有较好力学性能的细晶 PSZ 陶瓷材料, 其室温强度约 655MPa, 断裂韧性在 15MPa·m^{1/2} 左右; 所制备细晶 PSZ 材料的临界热震温差 T_c 在 750 左右, 其中微裂纹增韧机制的存在对材料的抗热震性有积极作用; 在 (180 , 1MPa) 水热条件下, 采用 CeO₂ 作为复合稳定剂的 PSZ 陶瓷材料具有较好的抗水化性能。

关键词: 细晶铈, 镁复合稳定 PSZ 陶瓷; 力学性能; 抗热震性; 抗水化性

中图分类号: TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 03-0010-03

Abstract: Powders were prepared by mechanical milling-mixing process, in which industrial zirconia was used as the main starting material and CeO₂, MgO as co-stabilizing agents and -Al₂O₃ as particle additions. Fine-grained PSZ ceramics sintered at low solid solution temperature (1550) and annealed at 1100 had good mechanical properties: the flexural strength and fracture toughness at room temperature were about 655MPa and 15MPa·m^{1/2}, respectively. The critical temperature of thermal-shock resistance was about 750 , which attribute to microcrack toughening mechanism. After hydrothermal treatment (180 , 1MPa, in distilled water) up to 20h, (Ce, Mg)-PSZ/MgAl₂O₄ ceramics exhibited much better hydrothermal stability.

Key words: fine-grained (Ce, Mg)-PSZ/MgAl₂O₄ ceramics; mechanical properties; thermal-shock resistance; hydrothermal stability

在众多的增韧材料中, 氧化镁部分稳定氧化锆 (Mg-PSZ) 以其优越的中、常温力学性能, 耐磨、耐腐蚀性而被广泛应用。但是, 传统的 Mg-PSZ 材料存在以下问题: 需要在高的温度下 (通常 > 1700) 固溶烧结^[1], 长期使用温度限制在 900 以下^[2]。曾采用化学共沉淀法制备的细晶 PSZ 陶瓷突破了传统 Mg-PSZ 材料的配方组成和制备工艺^[3,4], 通过提高 MgO 的加入量和制备超细粉末来降低固溶烧结温度 (1550), 同时采用 Y₂O₃ 和 MgO 复合稳定和添加 -Al₂O₃ 形成镁铝尖晶石异相粒子等措施, 获得了高性能的细晶 PSZ 陶瓷材料。

为适应工业生产要求, 本工作以工业 ZrO₂ 为主要原料, 采用廉价的 CeO₂, MgO 作为复合稳定剂, 用

机械球磨混合法制备粉料, 进而对所制备材料的力学性能、抗热震性及抗水化性进行了研究。

1 实验方法

1.1 试样制备

以工业 ZrO₂、化学纯 CeO₂、轻质 MgO 和超细级 -Al₂O₃ 为原料, 用机械球磨混合法制备粉料, 配方组成为 ZrO₂ MgO CeO₂ Al₂O₃ = 18 82 5 5 (mol 比), 于行星式球磨机球磨 24h, 干燥后于 800 煅烧 1h 得粉料。粉料经等静压造粒、干压和等静压成型制成 66mm × 8mm 的圆片, 然后在空气中经 1550 , 4h 烧成, 随炉冷却至室温。将烧结试样加工成尺寸为 2.5mm × 5mm × 25mm 的试条。试条置于

MgO 埋料中于 1100 进行热处理。

1.2 测试方法

利用 XRD, TEM 进行物相和显微结构分析; 用三点弯曲法和 SENB 三点弯曲法分别测定试样的抗弯强度和断裂韧性; 热震实验采用急冷法。

将 1100 热处理力学性能达峰值的试样在同一温差 ($T = 500$) 下急冷急热循环几次或不同温差下急冷急热循环一次后, 测定试样的残余强度。具体过程是: 将室温的试样迅速放入温度恒定的炉内, 保温 30min, 以便使整个试样温度均匀, 然后从炉内迅速取出试样, 立即投入 100 的沸水中。待沸水冷却后, 取出试样自然晾干, 用三点弯曲法测定抗弯强度 f 。

抗水化性实验采用水热处理法。将所制备的试样于 1100 热处理达力学性能峰值范围, 而后将试样于 180 , 1MPa 的水热条件下处理 10h 和 20h 后, 利用三点弯曲法测定不同条件下的抗弯强度 f , 利用 XRD 法分析材料中 m-ZrO₂ 相的变化。

2 实验结果与讨论

2.1 粉料的性能

图 1 给出了机械球磨混合工艺所制备粉料的 TEM 照片。可见粉料粒径约为 0.20 μm , 颗粒形状近似球形, 分散性好。结合对粉料的 XRD 分析表明, 粉料相组成以 m-ZrO₂ 为主, 且存在 CeO₂, MgO, Al₂O₃ 的衍射峰, 这说明 (800 , 1h) 的煅烧条件不足以使 MgO, CeO₂ 等稳定剂完全固溶到 ZrO₂ 晶格中去, 且没有 MgAl₂O₄ 尖晶石相生成。

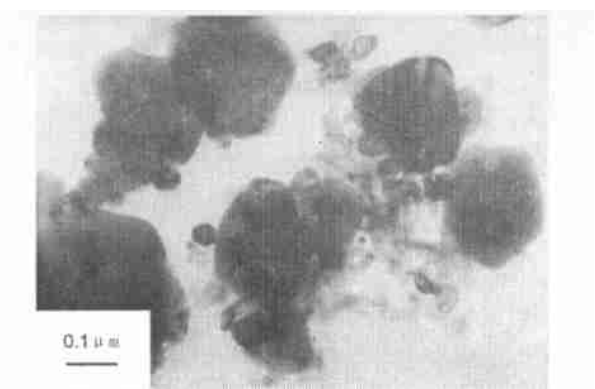


图 1 机械球磨混合工艺制备粉料的 TEM 照片
Fig. 1 TEM photographs of powder prepared by mechanically ball-milling mixing process

对煅烧后粉料在不同的烧成温度下进行物相检测, 以此来确定材料合理的烧成条件。XRD 分析结果表明粉料在烧成过程中大致经历以下的相变化: m-

ZrO₂, MgO, CeO₂ 和 Al₂O₃ (800) m-ZrO₂, MgO, CeO₂ 和 MgAl₂O₄ (1100) m-ZrO₂, (c+ t) -ZrO₂, MgO 和 MgAl₂O₄ (1350) c-ZrO₂ 和 MgAl₂O₄ (1550)。由此分析, 部分 MgO 首先与 -Al₂O₃ 于 1100 形成 MgAl₂O₄ 尖晶石相, CeO₂ 于 1350 已完全固溶于 ZrO₂ 晶格中, 而剩余的部分 MgO 于 1550 完全固溶于 ZrO₂ 晶格中, 故粉料的最低固溶烧成温度不应低于 1550 。为确保 CeO₂, MgO 等稳定剂的充分固溶且使之均匀, 烧成制度定为 (1550 , 4h)。

粉料经 1550 , 4h 烧结, 烧结密度为 5.56g · cm⁻³, 相对体积密度达 98% 以上。对烧结试样的 XRD 分析表明, 添加的 -Al₂O₃ 颗粒与等当量的 MgO 反应生成了 MgAl₂O₄ 相, MgO, CeO₂ 等稳定剂全部固溶于 ZrO₂ 晶格中, 相组成以 c-ZrO₂ 相为主。

2.2 1100 热处理对材料性能的影响

图 2 给出了 1100 热处理条件下材料的力学性能 (强度、韧性) 随热处理时间的变化曲线, 直观反映出 (Ce, Mg) -PSZ/ MgAl₂O₄ 材料经适时热处理后表现出优良的韧性和较好的强度性能。表 1 给出了不同热处理条件下的试样相组成 XRD 分析结果。对对照图 2、表 1 分析, 材料经 1100 热处理后强度、韧性有上升趋势, 对应 (c+ t) -ZrO₂ 相含量有所增长; 材料经 1100 / 20h 热处理达强度、韧性峰值, 此时可相变 (t-ZrO₂) 量 (即研磨前后 m-ZrO₂ 量的差值) 高达 42% 左右, 该可相变 t-ZrO₂ 的相变增韧对改善材料性能起着关键作用。随热处理时间的进一步延长, XRD 分析表明 m-ZrO₂ 相含量有上升趋势, 且有少量 MgO 偏析溶出, 这可能与 MgO 在 ZrO₂ 晶格中的扩散系数大有关^[5]。由此可见, CeO₂ 作为复合稳定剂加入到 Mg-PSZ 材料中, 可有效抑制亚共析分解反应发生, 有效稳定 t-ZrO₂ 析出体, 从而发挥其应力诱导相变增韧机制, 使材料性能得以明显改善。

表 1 (Ce, Mg) -PSZ/ MgAl₂O₄ 材料在不同热处理条件下相组成 XRD 分析结果

Table 1 XRD results of sample (Ce, Mg) -PSZ/ MgAl₂O₄ under different aging conditions

条件	相组成/ wt %			
	(c+ t) -ZrO ₂	m-ZrO ₂	MgO	MgAl ₂ O ₄
基体	100 (c)	无	无	少量
1100 / 12h	98 (c+ t)	2	无	少量
1100 / 20h, 未研磨	98 (c+ t)	2	少量	少量
1100 / 20h, 研磨	54 (c+ t)	46	少量	少量
1100 / 32h	98 (c+ t)	16	少量	少量

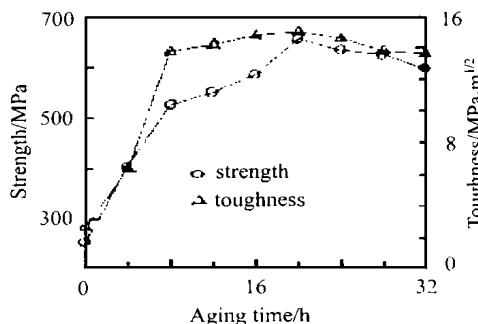


图2 试样1100 热处理条件下力学性能-时间关系曲线

Fig. 2 Relationship between the mechanical properties and aging time at 1100 °C for sample 1100

2.3 材料的抗热震性

采用急冷法对制备的PSZ 材料进行热震试验, 同一温差 ($T = 500$ °C) 下急冷急热循环若干次的实验结果与不同的温差下急冷急热循环一次的实验结果列于图3。其中残余强度随热震次数, 热震温差的变化趋势大致可分为三个阶段: 第一阶段: 强度在热震1次 ($T = 500$ °C) 和温差 $T = 500$ °C 的范围内呈现略微上升的趋势, 此范围内热震产生的热应力促使微裂纹生成, 大量微裂纹的存在有利于微裂纹增强增韧机制的发挥。第二阶段: 强度在热震5次和温差 $T = 750$ °C 的范围内呈现恒定的趋势, 此范围内热震引起的热应力小于材料的固有强度, 对材料没有损伤作用。第三阶段: 强度在热震7次和温差 $T = 1000$ °C 的范围内呈现快速下降趋势, 此阶段热震产生的热应力高于材料的固有强度, 使材料内产生新的裂纹或导致原有裂纹的进一步扩展, 因而致使材料强度急剧下降。由此可见所制备的PSZ 材料的临界热震温差 T_c 在750 °C 左右, 细晶PSZ 中微裂纹增韧机制的存在对材料的抗热震性有积极作用。

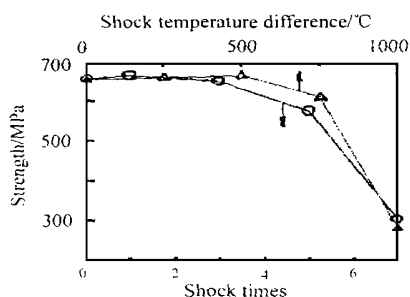


图3 PSZ 试样的残余强度随热震次数、热震温差的变化

Fig. 3 Residual strength vs thermal-shock times ($T = 500$ °C) or/and thermal-shock temperature difference (T) for PSZ samples

2.4 抗水化性能

由图4看出所制备的细晶PSZ 材料在 (180 °C, 1MPa) 的水热条件下热处理10h, 20h 后强度基本不衰减, $m\text{-ZrO}_2$ 含量 (wt%) 变化程度不大。文献[6]给出了3Y-TZP 材料在相同水热条件下单斜相的变化情况 (图4), 指出水热条件下 Y_2O_3 与水中 OH^- 离子反应生成 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 水合物, 从而使 $t\text{-ZrO}_2$ 相失稳, 导致材料力学性能大幅度衰减。然而对于 CeO_2 , MgO 复合稳定的PSZ 材料中 $t\text{-ZrO}_2$ 析出体在立方相晶粒中相互孤立存在^[7], 与3Y-TZP 材料的各晶粒均以亚稳 $t\text{-ZrO}_2$ 相存在相比, 在抗水化老化性方面存在一定优势。

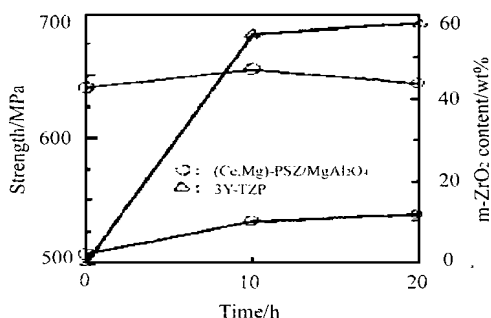


图4 细晶PSZ 材料强度、单斜相

含量随水热处理 (180 °C, 1MPa) 时间的变化 (其中3Y-TZP 材料的数据来自 Hirano & Inada^[6])

Fig. 4 Flexural strength and/or monoclinic ZrO_2 phase content vs time of hydrothermal treatment at 180 °C and 1MPa. Values for 3Y-TZP after Hirano & Inada^[6]

3 结论

(1) 以工业 ZrO_2 为原料, CeO_2 , MgO 及 Al_2O_3 作为复合稳定剂及颗粒添加剂, 采用机械球磨混合法制备粉料, 进而在较低的固溶烧结温度 (1550 °C) 下, 经1100 °C 适当时间热处理, 制备出细晶 (Ce, Mg) -PSZ/MgAl₂O₄ 陶瓷材料。

(2) 细晶 (Ce, Mg) -PSZ/MgAl₂O₄ 材料具有良好的机械性能, 其室温强度约为650MPa, 断裂韧性在 $15\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 左右。

(3) 细晶PSZ 材料的临界热震温差 T_c 在750 °C 左右, 其中微裂纹增韧机制的存在对材料的抗热震性有积极作用。

(4) 在 (180 °C, 1MPa) 水热条件下, 采用 CeO_2 作为复合稳定剂的PSZ 陶瓷材料具有较好的抗水化性能。

(下转第15页)

可见 $\exp\left[-\frac{Q_{1,2}}{2RT}\right]$ 是 T 的增函数。

由上述可知, 本例涂层在 900 和 1000 两个温度下的空气氧化过程中, 随着氧化温度的降低, 内外退化量 X_1 和 X_2 都会减小, 且 X_1 的相对减小量趋向小于 X_2 的相对减小量。这就是说, 温度降低会加强外氧化退化占主导地位的趋势。反过来也就是说, 温度提高会加强内扩散退化占主导地位的趋势。

总之, 对于涂层退化是以外侧氧化退化为主, 还是以内扩散退化为主, 应由不同基材和不同温度而定。扩散层对 Al 向内扩散的阻挡效果越好, 则 (2) 式中的 Q 值越小, 从而减小同一温度相同时间后内侧退化 X_2 的含量。这就是说, 扩散障的效果越好, 不但能减小内退化的绝对量和相对量, 同时也使外侧退化为内向内侧退化为主的转折温度提高。

弄清了涂层在某氧化过程中的主要退化方式, 就可采取不同的方法对涂层加以改善。如在氧化退化为主要的情形下, 即可向涂层中加入适量稀土元素。因为向合金或涂层中加入适量稀土元素或稀土氧化物, 均能增加氧化膜的粘附性, 从而有效地抑制氧化过程^[12, 13]。而在内扩散退化为主的情形下, 即可在涂层与基体间加扩散障层, 如 TiN, Ta 和 Nb 等^[14~16], 从而进一步阻止涂层中的 Al 向基体扩散。

3 结论

(1) 钴基合金铝化物涂层在高温氧化过程中的主要退化方式, 与环境温度、涂层的氧化活化能及涂层的具体结构因素等密切相关。

(2) DZ40M 钴基合金铝化物涂层经 900 和 1000 的高温氧化, 其退化方式在 900 时以表面氧

化消耗为主, 而在 1000 时则以内扩散消耗为主。

致谢: 作者感谢李美栓、楼瀚一和李铁藩研究员的大力指教和帮助。本工作得到金属腐蚀与防护国家重点实验室的支持。

参考文献

[1] 刘培生, 孙晓峰, 管恒荣. 材料科学与工艺, 1998, 6 (1): 25.
 [2] Liu Peisheng, Sun Xiaofeng, Jin Tao. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8 (4): 582.
 [3] 孙晓峰. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1999.
 [4] 刘培生. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19 (3): 144-150.
 [5] 方互. 金属学报, 1975, 11 (1): 89.
 [6] 刘培生, 等. 材料工程, 2000, (5): 7.
 [7] 楼翰一. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17 (Suppl.): 464.
 [8] 刘培生, 梁开明, 顾守仁. 中国有色金属学报, 2000, 10 (S): 102.
 [9] S B Newcomb, M J Bennett Ed. Microscopy of Oxidation, 1993, (2): 243.
 [10] G C Rybicki, J L Smialek, L S James. Oxid Met, 1989, 31 (3/4): 275.
 [11] D R Sigler. Oxid Met, 1991, 36 (1/2): 57.
 [12] D Delauney, A M Huntz. J Mater Sci, 1982, 17: 2027.
 [13] M J Bennett, et al, Mater Sci Eng, 1985, 69: 359.
 [14] J P Coad, D S Richerby, S C Oberlander. Mater Sci Eng, 1985, 74: 93.
 [15] C Burman, T Ericsson, I Kvernes, Y Lindblom. Sur Coat Technol, 1988, 36: 1.
 [16] H Y Lou and F H Wang, Vacuum, 1992, 43: 757.

收稿日期: 2000-07-20; 修订日期: 2000-12-24
 作者简介: 刘培生 (1968-), 男, 博士, 工程师。联系地址: 清华大学材料系 (100084)。

本文编辑: 孙常青

(上接第 12 页)

参考文献

[1] Heuer A H. Transformation toughening in ZrO₂-containing ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70 (10): 689-698.
 [2] Marmach M & Swain M V. Suitability of Mg-PSZ for adiabatic and conventional diesel engine applications [C]. Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for engines, Japan, 1983, 650-654.
 [3] 马亚鲁, 王树强, 谈家琪, 等. 化学共沉淀法制备微晶 PSZ 陶瓷的显微结构与力学性能 [J]. 硅酸盐学报, 1995, 23 (4): 495-500.
 [4] 马亚鲁, 张国亮, 王树强, 等. 湿化学法制备微晶 (Y, Mg) - PSZ/MgAl₂O₄ 陶瓷的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24 (1): 38-44.

[5] Bateman C A, Notis M R. Coarsening kinetics in Mg (Ca, Ti, Y) -partially-stabilized zirconias [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (6): 1566-1569.
 [6] Hirano M, Inada H. Hydrothermal stability of yttria- and ceria-doped tetragonal zirconia-alumina composites [J]. J Mater Sci, 1991, 26 (18): 5047-5052.

基金项目: 天津大学理科青年基金项目资助
 收稿日期: 1999-11-16
 作者简介: 马亚鲁 (1969-), 女, 工学博士, 副教授, 现主要从事应用化学专业的教学工作和氧化锆结构陶瓷及 BaTiO₃ 铁电陶瓷材料的科研工作, 在国内外刊物发表论文近 20 篇, 联系地址: 天津大学理学院 (300072)。

本文编辑: 杨雪