

烧结温度对 8% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷结构与性能的影响

Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Properties of 8% Yttria Stabilized Zirconia

刘晓光, 陈大明, 仝建峰, 李宝伟 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

LIU Xiao-guang, CHEN Da-ming, TONG Jian-feng, LI Bao-wei
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 研究了烧结温度对水基注模凝胶法成型的 8% (摩尔分数) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 材料收缩率、密度、相结构、微观组织及力学性能的影响。结果表明, 随着烧结温度的提高, 收缩率变大, 密度提高。烧结温度较低时, 有少量单斜氧化锆相脱溶出来, 1600 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时, 变为单一立方萤石结构, 且晶界平直, 晶粒发育较好, 抗弯强度高达 250MPa。

关键词: 烧结温度; 水基注模凝胶; 微观组织; 抗弯强度

中图分类号: TQ174.1+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 08-0044-03

Abstract: A 8% (mol fraction) yttria stabilized zirconia (YSZ) was shaped by aqueous gel casting. Effects of sintering temperature on shrinking rate, density, phase structure, microstructure and mechanical properties of the YSZ were studied. The results shown that shrinking rate and density increased with increasing sintering temperature. There was a little m-ZrO₂ in the YSZ when sintering temperature was low. When green bodies were sintered at 1600 $^{\circ}\text{C}$ for 4h, m-ZrO₂ changed into cubic fluorite structure. Straight grain boundary and well-grown grains were shown, and bending strength reached as high as 250MPa after sintering at 1600 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: sintering temperature; aqueous gel casting; microstructure; bending strength

8% (摩尔分数, 下同) Y_2O_3 全稳定 ZrO_2 (yttria-stabilized zirconia, YSZ) 是固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 中的电解质材料。它具有成本低、氧离子电导率高、以及在氧化和还原气氛中长期稳定等优点^[1]。高致密度、低气孔率的 YSZ 固体电解质材料是保证其性能能够充分发挥的关键。当前, 国内外研究主要集中在平板型 SOFC 上, 大多数采用胶态成型技术制备大面积、薄片材料, 因此水基注模凝胶法 (aqueous gel casting, AGC) 已经成为研究的热点。

烧结是使已成型的坯体致密化的过程, 也是陶瓷生产的最后工序。因此, 对于陶瓷粉体的烧结现象, 以及加热过程中扩散机理和工艺控制的研究意义重大。自从 1949 年 Kuczynski 建立第一个烧结动力学理论模型以来, 经过 50 多年的发展, 做了大量的工作及各种模型与假设^[2], Coble 依据实验观测和分析, 将固相烧结过程分为三个阶段: 烧结前期、烧结中期和烧结后期^[3]。Ashby 研究了烧结前期双球烧结颈形成, 而 Evans 对烧结中、后期气孔晶界分离和粗化分别进行了理论分析。Rhodes^[4]认为, 氧化钇稳定氧化锆是典型的固相烧结过程, 在烧结前期, 晶界扩散或是表面扩散占主导地位。本工作主要通过烧结温度变化研究

烧结过程中的一些变化规律, 并探讨其原因。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用 8% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 粉作为主要原料, 其平均粒径为 1.7 μm , 比表面积为 8 m^2/g 。用去离子水作为介质, 加入 2.5 (质量分数/%) 有机单体-丙烯酰胺 (AM ($\text{C}_3\text{H}_5\text{CONH}_2$)), 以 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$)) 为交联剂, 引发剂为过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 或过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), 催化剂采用 N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TEMED ($\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_4$)), 1.2% 分散剂为罗门哈斯-D3005, 1.4% 有机碱 pH 值调节剂配制水基料浆。

1.2 实验过程

试验过程如图 1 所示。先将 YSZ 粉、介质以及有机助剂混磨, 配制出密度为 3.7 g/cm^3 的水基料浆。待加入引发剂和催化剂后, 缓慢将水基料浆注入预先准备好的组合模具中, 这个过程主要发生的是介质与有机物在粉体表面的水化和吸附反应, 整个体系的化学性质没有变化, 因此是物理过程。最后将模具在室温放置 5min, 单体和交联剂在引发剂和催化剂的作用下发生化学反应而使两相复合粉体原位固化成型, 这一

过程是化学过程。整个注模（物理过程）和凝胶（化学过程）是分开的，属于离位复合过程，此过程有利于固化成型。将成型的坯体在 60℃ 干燥 4h 后，1600℃ × 4h 烧结，得到致密的氧化锆陶瓷材料。

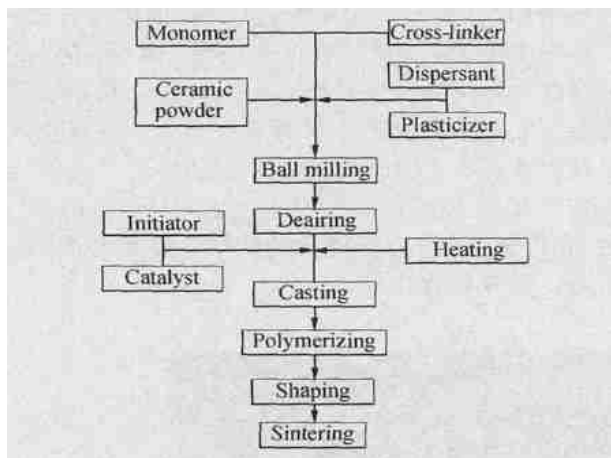


图 1 水基凝胶注模成型工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of aqueous gel casting technique

1.3 性能测试

采用阿基米德排水法测试试样密度，用 AM-RAY-1000B（美国 AMRAY 公司）扫描电镜（SEM）观察材料表面形貌。用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪， $\text{CuK}\alpha$ 靶，40kV，40mA，扫描速度为 2°/min，研究材料的相结构。本实验所用试样的抗弯强度根据 GB6569-86 测定，所用试验机为 810[#] Materials Test System 万能试验机，在室温进行测量。每组试样至少 5 根，跨距为 30mm，加载速度为 0.5mm/min，试样尺寸为 36mm × 3mm × 4mm。

2 结果与分析

2.1 烧结温度对收缩率和密度的影响

烧结温度的高低直接影响颗粒尺寸、液相的组成、含量以及气孔的形貌和数量。烧结温度决定了瓷体的显微结构和相组成^[5]。烧结温度对氧化锆陶瓷致密化过程的影响，可以用烧结试样的收缩率、体积密度等随烧结温度变化来表示。

图 2 是烧结温度对氧化锆陶瓷试样收缩率的影响曲线。温度低于 600℃ 时，试样不收缩，因为该阶段主要是坯体中的水分和粘结剂烧除过程，水分和有机物的挥发并不会导致坯体收缩，颗粒间还没有开始粘接，有实验表明此时试样很脆，强度极低^[6]。随着烧结温度的提高，收缩率逐渐增大，但增加的速率很小，说明烧结前期颗粒间烧结驱动力小，扩散传质进行得较慢，坯体内气孔还没有大量排除。但是当烧结温度达到 1000℃ 以上，坯体收缩率突然增加，可以看出

1300~1600℃ 是坯体内气孔迅速排除阶段，是主要的致密化阶段，在这一阶段内，升温速率应适当放慢，以使坯体内的气孔充分排除，不至于将气孔裹在晶界或晶内。如果气孔迁移速率显著低于晶界迁移速率，气孔可能脱离晶界，被包裹在晶粒内，而陷入晶粒内的气孔很难排除^[7]。在晶界处的气孔是可以通过慢速升温或是延长保温时间排除的。

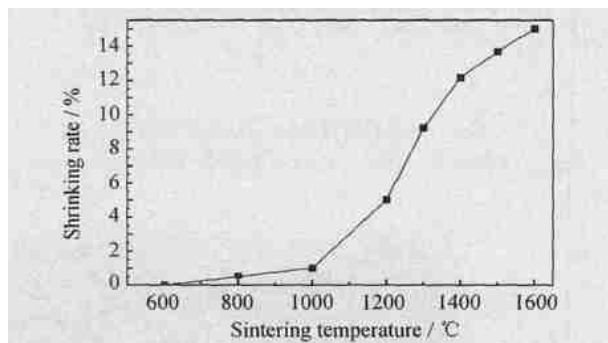


图 2 烧结温度对 YSZ 陶瓷试样收缩率的影响曲线

Fig. 2 Effect of sintering temperature on shrinking rate

图 3 是 YSZ 体密度和相对密度随烧结温度的变化曲线。理论密度是材料在单晶状态下单位体积所含质量，即元胞内所含质量与元胞体积之比，由此计算出 YSZ 理论密度约为 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 。由图 3 可见，随温度升高，体密度和相对密度均逐渐增大，1600℃ 烧结后，相对密度可达 98.1%。而传统注浆法制备的 YSZ 烧成温度一般在 1800~1840℃，可见用本成型方法可将烧结温度降低 200~240℃^[8]。

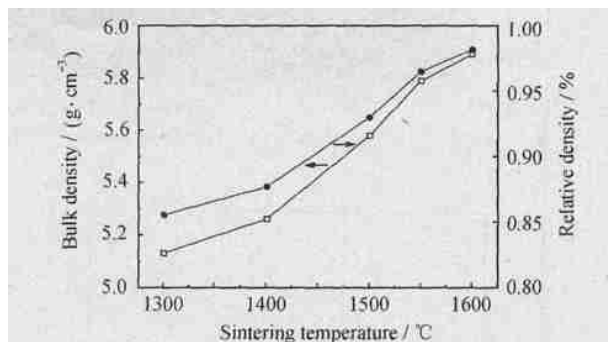


图 3 YSZ 体密度和相对密度随烧结温度的变化曲线

Fig. 3 Effect of sintering temperature on bulk density and relative density

2.2 烧结温度对相结构的影响

图 4 是烧结温度对 YSZ 相结构的影响。当烧结温度较低时，有少量单斜氧化锆 ($m\text{-ZrO}_2$) 衍射峰存在，随着烧结温度的提高， $m\text{-ZrO}_2$ 重新溶入 YSZ 晶格中，1600℃ 烧结的 YSZ 陶瓷变为单一立方萤石结构。

2.3 烧结温度对微观组织的影响

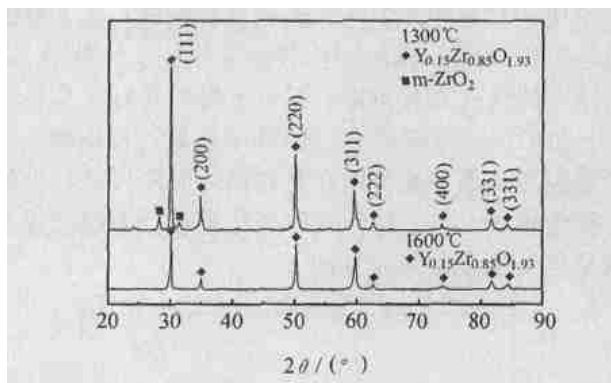


图4 烧结温度对YSZ相结构的影响

Fig. 4 Effect of sintering temperature on phase structure

图5是YSZ在不同温度烧结后的微观形貌。由图5可见, 烧结初期 (< 1300), 由于相邻颗粒的相互扩散而形成颈部, 增加了坯体的机械强度, 坯体初步致密化。随温度升高到 1400 , 晶粒融合长大, 试样致密度增加, 在烧结的中间阶段, 气孔的数量较多, 尺寸有一个范围, 较大的气孔消失较慢。图5c晶界的不规则弯曲, 表明晶粒生长尚未完全停止, 晶界处于非平衡态。气孔主要位于三晶界的交叉处, 在晶粒内并未发现大量气孔, 因此这些处于三晶界交叉处的气孔可以通过提高烧结温度或延长保温时间而清除^[8,9]。由图5d可见, 本研究所优化的烧结制度是合理的, 晶界平直, 晶粒发育良好。

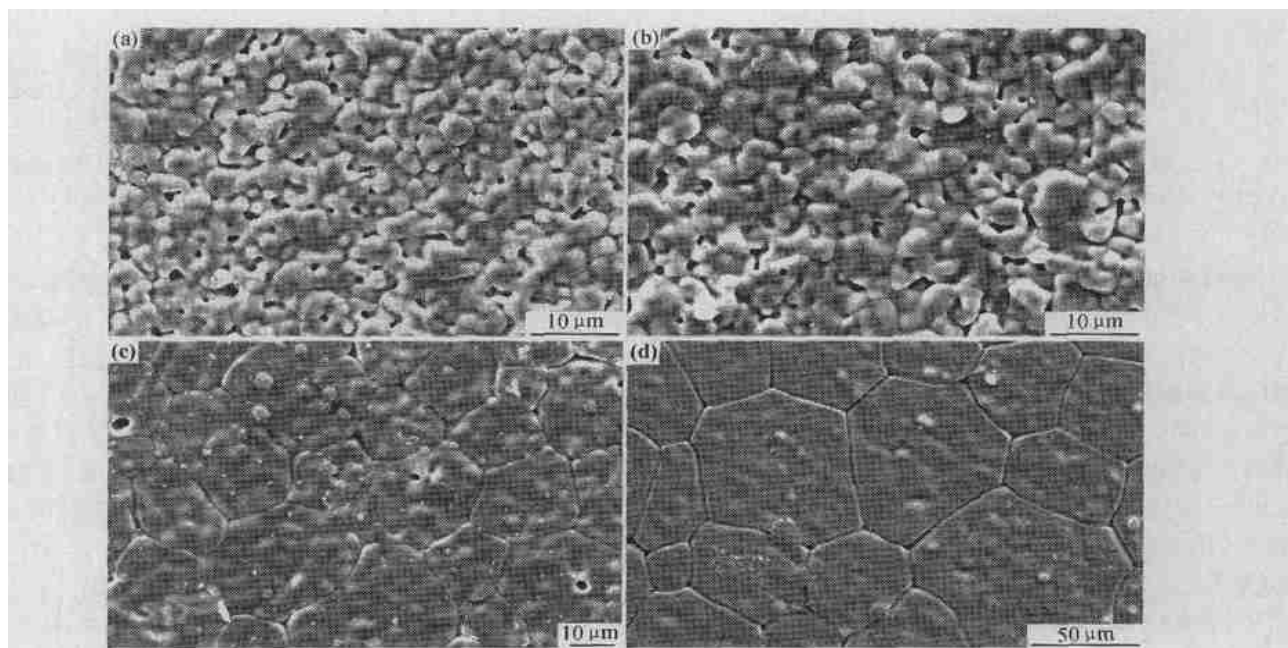


图5 烧结温度对氧化锆陶瓷显微结构的影响

Fig. 5 Effect of sintering temperature on microstructure (a) 1300 \times 4h; (b) 1400 \times 4h; (c) 1500 \times 4h; (d) 1600 \times 4h

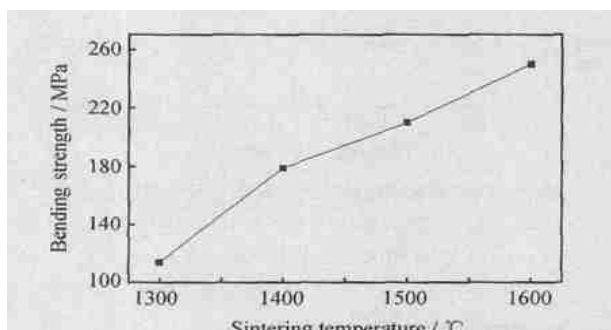


图6 烧结温度对抗弯强度的影响

Fig. 6 Effect of sintering temperature on bending strength

度的变化曲线。1300 烧结时试样强度仅为 114MPa, 这主要是在烧结的前期, 颗粒间扩散连接不充分, 粘接强度还不够, 如图5a所示。随着烧结温度的提高, 材料中的气孔逐渐消失, 缺陷尺寸和数量不断减小, 最终成为图5d所示的致密瓷体, 因此其强度较高, 可达 250MPa。

3 结论

(1) 烧结温度低于 600 时, YSZ 试样基本不收缩, 随着烧结温度的提高, 收缩率逐渐增大, 体密度和相对密度均增加。

(2) 烧结温度较低时, 有少量单斜氧化锆 (m-

(下转第 50 页)

2.4 烧结温度对力学性能的影响

图6是 8% Y_2O_3 - ZrO_2 材料的抗弯强度随烧结温

示, 复合材料 C1 的纤维中除了 C 外, 还含有大量的 Al, O, Si, Y 等元素, 而在复合材料 C2 的纤维中, 除了 C 外几乎没有其它元素存在。说明, 复合材料 C1 在烧结过程中, 烧结液相与纤维发生了明显的界面反应以及向纤维内部的扩散严重。图 5 显示, 纤维经 1800 °C 热处理后, 其拉伸强度仅下降 8.1%。很显然, 热处理温度对纤维本身性能的影响很小。因此, 本研究中烧结液相引起的纤维性能退化和纤维/基体界面的强化应是导致复合材料 C1 性能较低的主要原因。在复合材料 C2 中, 由于致密化温度低, 不仅纤维具有较高的性能保留率, 同时纤维/基体间的界面结合相对弱, 因此具有较好的性能, 特别是断裂韧性。

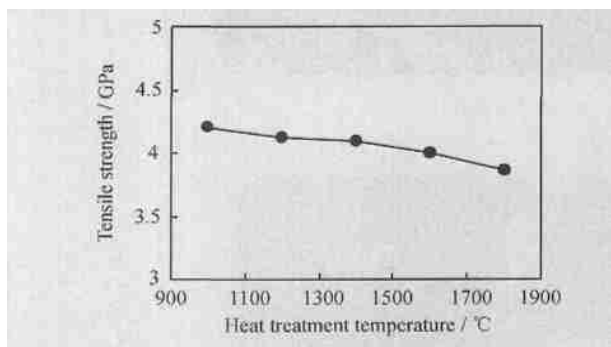


图 5 热处理温度对碳纤维拉伸强度的影响

Fig. 5 Tensile strength of carbon fiber as a function of heat treatment temperature

3 结论

(1) 采用先驱体裂解-热压工艺虽然可以获得致密度较高的 C_f/SiC 复合材料, 但由于其烧结温度较高, 烧结液相不仅强化了纤维与基体间的界面结合, 而且导致纤维本身性能的退化, 因此复合材料表现为脆性断裂, 具有较低的力学性能。

(2) 采用先驱体浸渍-裂解法制备 C_f/SiC 的复合材料, 由于致密化温度较低, 复合材料中纤维与基体的界面结合较弱, 而且纤维的性能保留率较高, 因此, 纤维能够较好地发挥补强增韧作用, 复合材料具有较好的力学性能, 其抗弯强度和断裂韧性分别为 573.4MPa 和 17.2MPa·m^{1/2}。

参考文献

- [1] XU Y, ZANGVIL A, et al. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed silicon carbide-aluminum nitride composites [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (2): 325- 333.
- [2] TANAKA T, TAMARIN, KONDO I, IWASA M. Effect of the surface structure of Si-Ti-C-O fiber on the properties of three-dimensional fiber-reinforced silicon carbide composites [J]. J Ceram Soc Jpn, 1997, 105 (12): 1146- 1150.
- [3] MASAKI K, AKIRA K, KIYOHITO O, TAKAHIRO I. Fa-

brication of high performance SiC/SiC composite by polymer impregnation and pyrolysis method [J]. Ceram Eng Sci Proc, 1999, 20 (4): 309- 316.

- [4] 赵稼祥. 日本东丽公司及其碳纤维事业[J]. 高科技纤维与应用, 1998, 23 (2): 16- 23.
- [5] 贺福, 赵建国, 王润娥. 俄罗斯的碳纤维工业 [J]. 高科技纤维与应用, 1999, 24 (8): 9- 16.
- [6] KAHRAMAN R, MANDEL L J F. Influence of fiber-matrix bond strength on the performance of Nicalon/CAS-II composite [J]. J Comp Mater, 1996, 30 (8): 864- 884.
- [7] 尹洪峰, 徐永东, 成来飞, 张立同. 界面相对碳纤维增韧碳化硅复合材料性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28 (1): 1- 5.

收稿日期: 2004-05-28; 修订日期: 2004-06-18

作者简介: 叶斌 (1965-), 男, 博士, 联系地址: 北京科技大学粉末冶金研究所 (100083)。

* * * * *

(上接第 46 页)

ZrO₂) 衍射峰存在, 随着烧结温度的提高, m-ZrO₂ 重新溶入 YSZ 晶格中, 1600 °C 烧结的 YSZ 陶瓷变为单一立方萤石结构。

(3) 1600 °C 烧结时, 瓷体致密, 晶界平直, 晶粒发育良好, 抗弯强度最高可达 250MPa。

参考文献

- [1] NGUYEN Q MINH. Ceramic fuel cells [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (3): 563- 588.
- [2] 曾曼榕. ZrO₂基超微粉体和快离子导体的制备与性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 1993.
- [3] SHOJAI F, MANTYLA T A. Effect of sintering temperature and holding time on the properties of 3Y-ZrO₂ micro-filtration [J]. J Mater Sci, 2001, 36: 3437- 3446.
- [4] 郭新. 二氧化锆固体电解质及其在氧传感器中的应用 [D]. 武汉: 华中理工大学, 1992.
- [5] RHODES W H. Controlled transient solid second phase sintering of yttria [J]. J Am Ceram Soc, 1987, 64 (1): 13- 19.
- [6] DAVID L BOURELL, PARIMAL. Sol-gel synthesis of nanophase yttria-stabilized tetragonal zirconia and densification behavior below 1600K [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (5): 705- 711.
- [7] 王红洁, 贾书海, 王永兰, 等. 凝胶注成型中排胶温度对生坯强度及显微结构的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2001, 35 (11): 1198- 1200.
- [8] 贺天民, 吕哲, 裴力, 等. 改进注浆法制备 YSZ 电解质薄管的烧结和电性能 [J]. 功能材料, 2002, 33 (1): 79- 81.
- [9] JANE W ADAMS. Flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80 (4): 903- 908.

收稿日期: 2003-11-05; 修订日期: 2004-05-09

作者简介: 刘晓光 (1976-), 男, 工程师, 博士, 从事陶瓷及陶瓷基复合材料研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 3 分箱 (100095)。