

放电等离子烧结制备氧化锆陶瓷及其力学性能

自 伟^{1,2}, 林元华², 卫 彦¹, 马 琦¹, 邓旭亮¹

(1. 北京大学, 北京 100081)

(2. 清华大学, 北京 100084)

摘 要: 以日本 Tosoh 纳米氧化锆粉体为原料, 采用放电等离子烧结 (SPS) 技术及无压烧结技术制备了氧化锆纳米陶瓷。运用 TEM、SEM、XRD 等对粉体和块体进行分析, 比较无压烧结及不同 SPS 烧结温度的样品显微结构及力学性能。结果表明: 在试验范围内 SPS 烧结样品力学性能随烧结温度升高而升高, 抗弯曲强度在 1500 °C 时达到 1483 MPa, 可切削性低于无压烧结组。利用放电等离子烧结技术可以明显提高 ZrO₂ 的力学性能, 但并不能改善其可切削性能。

关键词: 放电等离子烧结; ZrO₂; 力学性能; 可切削性

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2011)S1-492-04

氧化锆是 20 世纪 70 年代发展起来的一种重要的结构陶瓷, 广泛应用于电子、机械、冶金、化工领域^[1], 生物医学领域^[2]等。但其硬度高、脆性大的特性阻碍其更广泛的应用^[3], 提高氧化锆陶瓷的可切削性方面有很多学者进行过研究, 如加入辅相磷酸盐^[4]等, 但面临的问题是在其力学性能提高的同时某些力学性能会下降。

陶瓷材料晶粒尺寸纳米级时会带来一系列有突破意义的新性能, 如低温超塑性、延展性等, 要控制烧结过程中晶粒的生长就要求材料烧结的快速致密化。放电等离子烧结是近十几年才出现的高温、快速、加压的烧结新技术^[5], 国内外一些学者就 SPS 法烧结氧化锆陶瓷进行了一些有益的探索^[6,7]。

本实验基于前人的研究成果, 尝试使用 SPS 烧结纳米氧化锆粉体, 与传统无压烧结比较, 研究烧结样品的微观结构与材料力学性能和可切削性能的变化。

1 实 验

氧化锆原始粒子的大小、分布和形貌对可烧结性能和烧结块体的各项性能有重要影响。本研究选择日本 TOSOH 公司 3 mol%Y₂O₃ 稳定的氧化锆为原料, 该粉体粒度约为 40 nm, 分布均匀, 表面规则, 如图 1。

分别采用无压烧结和 SPS 烧结制备样品。无压烧结的粉体经过 4 MPa 干压 1 min 后造粒, 然后 200 MPa 冷等静压 5 min, 1400 °C 无压烧结。SPS 烧结时将粉体放在 $\phi 20$ mm 的石墨模具中, 然后放入 SPS 系统中真空烧结。烧结温度分别为 1200、1300、1500 °C,

升温速率 200 °C/min, 压力 50 MPa, 保温时间 9 min。

使用场发射透射电镜观察粉体的形态; Archimedes 法测试样的相对密度; 使用扫描电子显微镜观察断面的显微结构; Rigaku D/MAX-2550V 衍射仪(Rigaku, Japan; Cu K α)在 20°~80° 范围步进扫描, 分析样品晶相; 在 EZ-100 万能试验机上测试力学性能, 弯曲强度试样加工标准为 1 mm×4 mm×12 mm, 加载速率为 0.5 mm/min; 硬度在 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计上进行, 压痕载荷为 294 N; 断裂韧性采用压痕法测定, 压力为 19 N, 保持 15 s, 根据公式:

$$K_{IC} = 0.018 \cdot \left(\frac{E}{H_V}\right)^{1/2} \cdot \frac{P}{C^{3/2}}$$

式中, E —杨氏模量(GPa), H_V —维氏硬度(GPa), P —测试压痕载荷 196 N, C —压痕裂纹长度平均值的一半(m)。最后用断裂韧性/硬度表示可加工指数 M 。

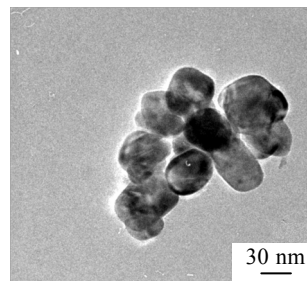


图 1 氧化锆粉体 TEM 照片

Fig.1 TEM image of the zirconia powder

收稿日期: 2011-02-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (2009AA03Z422)

作者简介: 自 伟, 男, 1983 年生, 硕士生, 北京大学口腔医学院, 北京 100081, 电话: 010-62173403; 通讯作者: 邓旭亮, 教授, E-mail: kqdengxuliang@bjmu.edu.cn

$$M=K_{IC}/H_V$$

2 结果与讨论

2.1 样品物相分析

图 2 为烧结样品的 XRD 图谱。由图可以看出, 不论是 SPS 烧结还是无压烧结, 基本上都是四方相, 其中图 2 中 (1)、(2)、(3)、(4) 四方相所占的比例经计算分别为: 97.6%、97.4%、95.0%、96.6%, 随 SPS 烧结温度的升高而提高, 均高于无压烧结样品的四方相含量。但是 SPS 烧结时随温度的升高四方相的含量下降, 原因是样品晶粒影响四方相向单斜相转变, 随烧结温度升高, 氧化锆晶粒增大(如图 3 所示), 使四方相更容易向单斜相转变, 从而使四方相含量降低。

2.2 样品微观结构分析

图 3 为烧结样品的 SEM 断面。由图可以看出, 晶粒随 SPS 烧结温度的升高而增大, 1200, 1300 °C SPS 烧结样品晶粒尺寸分别为 100~200 nm, 200~300 nm, 1500 °C SPS 烧结的样品晶粒迅速增大, 尺寸约为 500 nm, 略大于 1400 °C 无压烧结样品。尽管采用快速升温等一系列措施来抑制晶粒生长, 但在烧结温度仅为 1200 °C 时, 晶粒尺寸就超过 100 nm, 说明用 SPS 的方法将样品晶粒尺寸抑制在 100 nm 以内是很困难的, 这样, 就很难利用晶粒小尺寸带来的突破性新性能。另外从图 3 可以看出, SPS 烧结样品的断裂方式多为沿晶断裂, 而无压烧结的样品的断裂可以见到更多的穿晶断裂, 是否是烧结方法所致还有待进一步的探讨。

2.3 样品致密度及力学性能分析

图 4 为烧结样品的相对密度和抗弯曲强度。从图可以看出, 4 种样品的相对密度都达到 98% 以上, 从断面的扫描电镜也可以看出, 样品的气孔很少, 比较

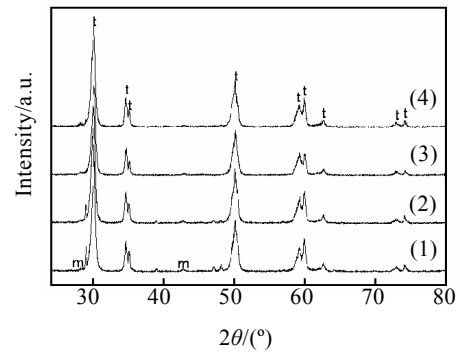


图 2 烧结样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the sintered samples: (1) SPS at 1200 °C, (2) SPS at 1300 °C, (3) pressureless sintering at 1400 °C, and (4) SPS at 1500 °C

致密。SPS 烧结方法在 1300 °C 时即达到和 1400 °C 无压烧结近似的相对密度, 但前者晶粒尺寸明显小于后者。SPS 烧结样品抗弯曲强度随温度升高而增大, 在 1500 °C 时达到近 1500 MPa, 但四方相的含量却在降低, 分析认为多晶陶瓷的断裂难度随晶粒尺寸的增加而增加, 与无压烧结样品相比, SPS 样品具有更高的硬度, 且硬度随烧结温度的提高而降低; 此时晶粒尺寸对弯曲强度的贡献超过了四方相的含量。虽然用无压烧结的方法获得较高的相对密度, 但 SPS 烧结样品抗弯曲强度均高于无压烧结样品, 可见在相对密度接近理论密度时, 影响样品抗弯曲强度的主要因素是四方相的含量而不是相对密度。而无压烧结样品上发现有更多的穿晶断裂, 也许这是无压烧结样品抗弯曲强度低于 SPS 烧结样品的另外一个原因。

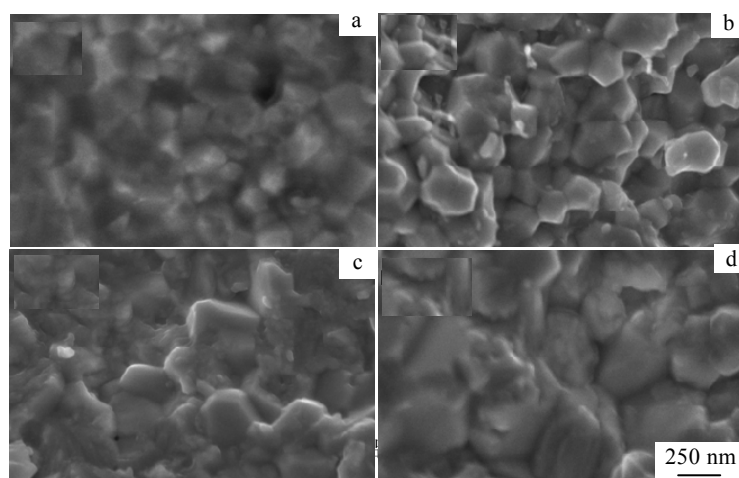


Fig.3 SEM fracture surfaces of the sintered samples: (a) SPS at 1200 °C, (b) SPS at 1300 °C, (c) pressureless sintering at 1400 °C, and (d) SPS at 1500 °C

图 5 为烧结样品的硬度和断裂韧性。由图可以看出，断裂韧性先降后升。氧化锆陶瓷的维氏硬度和断裂韧性是由材料的显微结构和 ZrO_2 相变增韧协同控制的。在断裂过程中，裂纹的扩展会伴随氧化锆四方相向单斜相的转变，吸收能量，阻碍裂纹的扩展，即氧化锆的相变增韧机制。四方相 ZrO_2 能否相变成单斜相 ZrO_2 还受到晶粒尺寸的影响。当晶粒尺寸远小于临界相变尺寸时，相变应力增大，四方相 ZrO_2 难以发生相变，对增韧的贡献不大；当晶粒尺寸大于临界相变尺寸时，则四方相 ZrO_2 粒子易于相变，甚至在烧成冷却过程中就发生相变而形成微裂纹甚至大裂纹，对增韧十分不利。据图推断，断裂韧性随温度升高而下降阶段，四方相含量随温度升高而下降起主要作用；而断裂韧性随温度升高而升高阶段，晶粒大小的影响起主要作用，故而虽然无压烧结样品的四方相含量较低，但断裂韧性仍高于 1200 和 1300 °C SPS 烧结的样品。样品的硬度主要受四方相含量的影响，无压烧结样品具有最低的硬度值。

图 6 为烧结样品的可加工性能。由图可看到，无

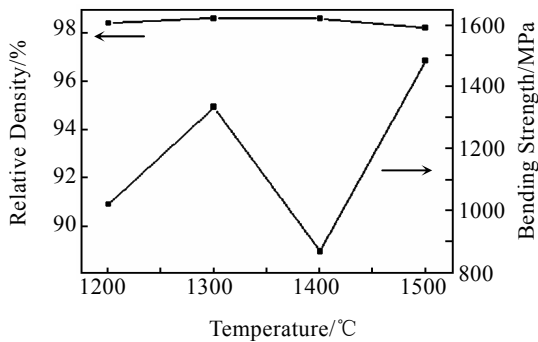


图 4 烧结样品的相对密度和抗弯曲强度

Fig.4 Relative density and bending strength of the sintered samples

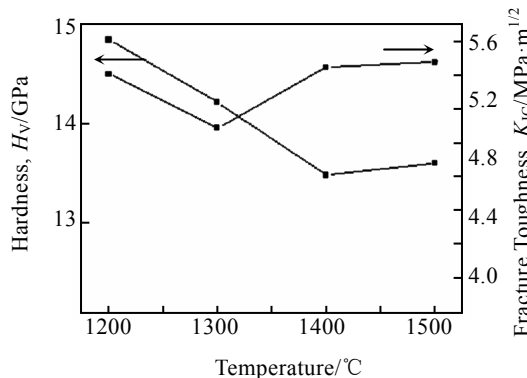


图 5 烧结样品的硬度和断裂韧性

Fig.5 Hardness and fracture toughness of the sintered samples

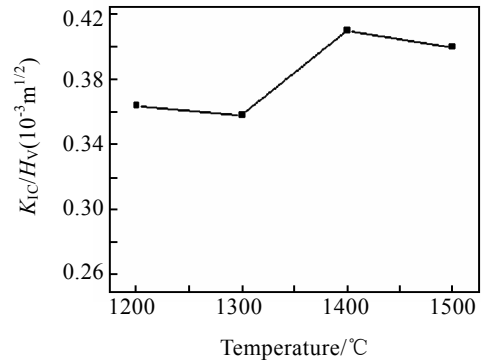


图 6 烧结样品的可加工性能

Fig.6 Machinability of the sintered samples

压烧结的样品的可切削性能要比试验中任何温度的 SPS 烧结样品的值都高，这主要是由样品中四方相的含量和晶粒大小决定其硬度和断裂韧性，进而决定其切削性能。

3 结 论

1) SPS 烧结方法能在低于无压烧结 100 °C 时达到与之近似的相对密度；抑制陶瓷晶粒的生长，与无压烧结样品相比能显著提高四方相的含量进而提高样品的力学性能。

2) SPS 烧结方法很难将晶粒尺寸控制在 100 nm 以下，与无压烧结相比，不能够提高样品的可切削性能。

参考文献 References

[1] Tsukada T, Venigalla S, Morrone A A *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 1999, 82 (5): 1169

[2] Örtorp A, Kihl M L, Carlsson G E. *Journal of Dentistry*[J], 2009, 37(9): 731

[3] Banditmahakun S, Kuphausuk W, Kanchanasita W *et al.* *Oper Dent* [J], 2006, 31(2): 180

[4] Davis J B, Marshall D B, Housley R M *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 1998, 81(8): 2169.

[5] Munir Z A *et al.* *NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials*[C]. Japan: NEDO, 1999: 107

[6] Li Wei (李蔚), Gao Lian (高濂), Hong Jinsheng (洪金生) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2000, 15(2): 269

[7] Li Wei (李蔚), Gao Lian (高濂), Gui Linhua (归林华) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2000, 15(3): 536

Preparation of Zirconia Ceramics by Spark Plasma Sintering Technique and Their Mechanical Properties

Zi Wei ^{1,2}, Lin Yuanhua², Wei Yan ¹, Ma Qi ¹, Deng Xuliang ¹

(1. Peking University, Beijing 100081, China)

(2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Using nano-sized zirconia powder (Tosoh, Japan) as raw material, nano-zirconia ceramics were prepared by spark plasma sintering (SPS) process and pressureless sintering method. Properties of the powder and bulks were investigated by XRD, SEM and TEM to compare microstructure and mechanical property differences between the samples prepared by different sintering methods. It is found that at the experiment limits, mechanical properties are improved with the increasing temperature by SPS process and the bending strength reaches 1483 MPa at 1500 °C. However, the values of the machinability rate are lower than that of the pressureless sintering group. The use of spark plasma sintering technique could significantly improve the mechanical properties of ZrO₂, but could not improve its machinable performance.

Key words: spark plasma sintering; ZrO₂; mechanical property; machinability

Corresponding author: Zi Wei, Candidate for Master, School and Hospital of Stomatology, Peking University, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62173403; Deng Xuliang, Professor, E-mail: kqdengxuliang@bjmu.edu.cn