

用悬浮液干燥法制备CeO₂包覆的ZrO₂粉体*

袁正希**

(电子科技大学信息材料工程学院 成都 610054)

【摘要】 讨论了用一种新的表面改性技术制备Al₂O₃掺杂、CeO₂包覆ZrO₂纳米粉体的方法。在水-乙醇溶剂中,干燥硝酸铈和单斜相二氧化锆粉体的悬浮液经800℃热分解,可以制备出粒度小于100 nm的Al₂O₃掺杂、CeO₂包覆的单斜相ZrO₂粉体。该粉体可以在空气中和1450℃下无压烧结成致密化Ce-TZP材料,具有 $K_{IC}=11 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的良好断裂韧性和 $HV_{30}=750 \text{ kg/mm}^2$ 的硬度。

关键词 制备; 二氧化铈包覆二氧化锆粉体; 铈稳定化四方相多晶体; 机械性能

中图分类号 TB321

对于传输增韧材料,铈稳定化四方相多晶体(Ce-TZP)是具有最高韧性的陶瓷材料。原始瓷料的性质及制备工艺对TZP材料的性能有重要的影响。

铈稳定化二氧化锆可以从多种途径制得,如用传统的方式球磨二氧化铈和二氧化锆粉体,或用电熔融和精炼二氧化锆和二氧化铈混合物的方法。目前多数商品化的铈稳定化二氧化锆粉体是由化学液相共沉淀法制备的。将ZrOCl₂和CeCl₃的混合溶液,通过控制共沉淀条件可得到均匀的粉体^[1,2]。但从胶状沉淀中清除有害的Cl⁻是很困难的。12 mol%铈稳定化瓷料可在甲醇溶剂中,用氨水作沉淀剂共沉淀二氧化锆和硝酸铈而获得^[3]。

目前,新的表面包覆技术已被用于制备氧化物粉体。对于制备Y-TZP陶瓷材料,用氧化钇包覆二氧化锆作为起始瓷料,比用其相应的共沉淀起始瓷料具有更好的效果^[4,5]。Fauchais用等离子沉积法制备二氧化铈包覆二氧化锆^[6];Poirier等人通过向水热法合成的单斜相二氧化锆溶胶中加入硝酸铈,实现了二氧化铈的包覆,并且研究了单斜相二氧化锆-铈的水溶液体系的热力学行为^[7]。

本文通过由干燥Al(NO₃)₃·9H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O和单斜相二氧化锆纳米粉体组成的悬浮液而制备出Al₂O₃掺杂、CeO₂包覆ZrO₂的纳米粉体。因粉体的热分解过程可除掉残留的硝酸根,故选择硝酸盐作为原料。添加少量的氧化铝有利于改善Ce-TZP材料的晶粒边界;对于以二氧化锆或二氧化锆矿作原料、含有氧化硅的粉体效果更为明显。该方法比较简单,不需要复杂的设备,容易实现规模生产。文中还对由此方法制备的粉体而制成的Ce-TZP陶瓷,以及由共沉淀法制备的瓷料而制成的Ce-TZP陶瓷的微观结构和机械性能进行了比较。

1 实验方法

试剂原料为Ce(NO₃)₃·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O,粒度为50~100 nm的高纯度单斜相二氧化锆纳米级粉体。为了制备2.0 w% Al₂O₃掺杂、12 mol%CeO₂包覆ZrO₂的Ce-TZP粉体,可先配制浓度分别为0.1 mol/L的Ce³⁺、Al³⁺悬浮液。在Ce³⁺-Al³⁺-ZrO₂悬浮液中,混合溶剂乙醇与水的比例为2:1。在悬浮液的混料过程中,为了消除二氧化锆起始纳米粉体的软团聚,应在聚乙烯球磨容器中加入适量的Y-TZP磨球。

在多向混合器上(湍流型)混合48 h以后,95℃下用旋转式蒸发器蒸发完悬浮液中的乙醇和水。在80℃下干燥硝酸铈溶液得到的二氧化铈沉淀主要是晶化得较好的萤石结构的二氧化铈,表明二氧化铈对二氧化锆的表面包覆是在蒸发过程中完成的^[8]。为了防止二氧化锆粉体团聚或沉积,在蒸

2000年4月3日收稿

* 国家留学基金委中国-比利时政府文化交流项目资助; 欧盟委员会项目资助, 编号: BRPR-CT97-0432

** 男 38岁 硕士 副教授

发时应不断地旋转蒸发器,将已干燥的吸潮性的粉体转移至钢玉坩锅中,在空气中和800℃下热分解

1 h。热分解产物为 Al_2O_3 掺杂、 CeO_2 包覆 ZrO_2 的粉体,粉体的制备工艺流程如图1所示。

将热分解后的粉体用300 MPa的冷等静压成型为小圆柱体,将圆柱型的样品生胚在马弗炉中,在富氧中和1450℃下烧结1 h。升温速率为15℃/min,冷却方式为自然冷却。

用X射线衍射分析粉体和抛光的陶瓷样品的相组成,用扫描电镜观察陶瓷样品的微观结构;30 kg的负荷下,在Zwick硬度测试仪上测量维氏硬度(HV_{30});由维氏压痕硬度技术测量断裂韧性; K_{IC} 值可由Anstis公式算出,杨氏模量值为200 GPa;根据阿基米德原理,在无水乙醇中测量样品的密度。

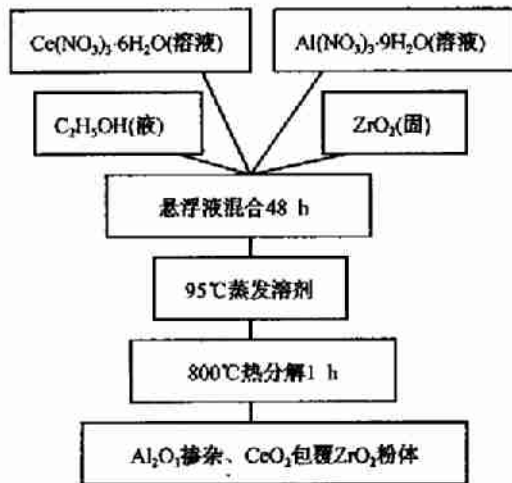
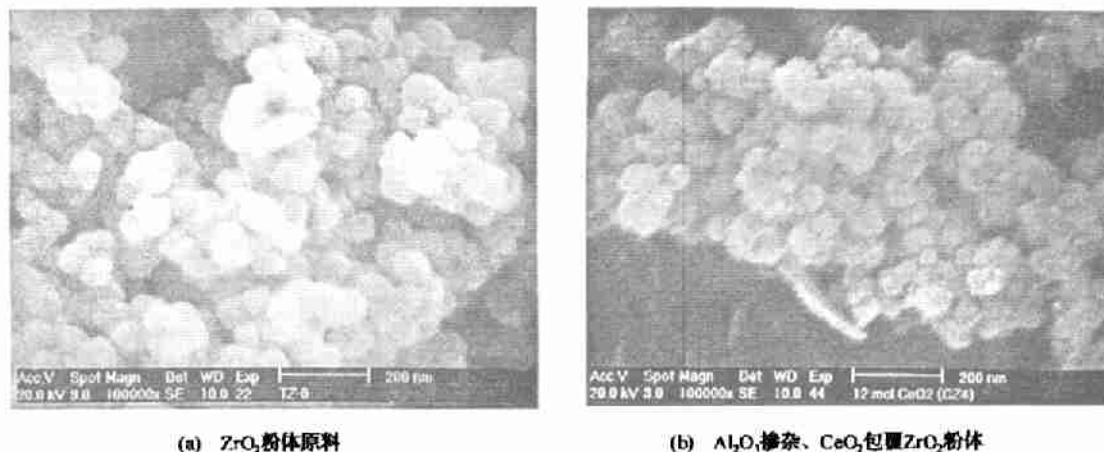


图1 粉体的制备工艺流程

2 结果与讨论

图2a、b分别为单斜相二氧化锆粉体原料和 Al_2O_3 掺杂、 CeO_2 包覆 ZrO_2 粉体的扫描电镜显微照片。从图中可以看出, Al_2O_3 掺杂、 CeO_2 包覆 ZrO_2 粉体的粒度小于100 nm,但稍大于单斜相纯二氧化锆的粒度。这是由于 Al_2O_3 掺杂、 CeO_2 包覆 ZrO_2 的纳米级粒子间存在粘附力。



(a) ZrO_2 粉体原料

(b) Al_2O_3 掺杂、 CeO_2 包覆 ZrO_2 粉体

图2 扫描电镜显微片

图3为 Al_2O_3 掺杂、 CeO_2 包覆 ZrO_2 粉体的XRD特征曲线,清楚地表明了二氧化锆晶相和单斜相二氧化锆的存在。抛光后的陶瓷的衍射特征曲线表明,所有的二氧化锆都以稳定化的二氧化锆四方相的晶型熔融在二氧化锆晶体中。从衍射特征曲线中还可发现少量的单斜相二氧化锆,可能是由于抛光过程中的诱导应力的转化所致。

为了比较表面覆盖法和共沉淀法制备的瓷料性能,分别将其烧成陶瓷,并经过抛光、热腐蚀后,进行SEM分析。图4为这两种材料的显微照片,在图4a中亚微米尺寸的氧化铝粒子(黑色颗粒)镶嵌在微米尺寸的二氧化锆基体的三晶交点处。测试时能观察到少量的亚微米孔隙,共沉淀粉体基陶瓷中没有发现残留的孔隙。在相同的成型和烧结条件下,本实验粉体制备的Ce-TZP陶瓷的机

械性能与从商业化粉体制备的Ce-TZP陶瓷的机械性能如表1所示, 表2反映了两种起始粉体的不纯物含量。

设12 mol%Ce-TZP陶瓷的理论密度为6.19 g/cm³, 而2 w%Al₂O₃掺杂、CeO₂包覆ZrO₂粉体基的陶瓷的理论密度应为6.12 g/cm³, 表明了实验中制作的包覆粉体基Ce-TZP陶瓷中的残留孔隙率为0.8 vol%, 这与观察到的显微结构是一致的。

从表1可以看出, CeO₂包覆ZrO₂粉体基TZP陶瓷的硬度和密度比共沉淀CeO₂-ZrO₂粉体基TZP陶瓷低, 而前者的断裂韧性却明显高于后者。Ce-TZP粉体经液相烧结的增稠行为与Y-TZP的相似, 超纯起始粉体可制成较低密度的陶瓷, 而含有Si或Ca等杂质的起始粉体能制备出高密度的陶瓷^[9]。

从表2可知, 商业化的CeO₂-ZrO₂共沉淀粉体比氧化铝掺杂、CeO₂包覆ZrO₂粉体具有较高的Si杂质含量, 因而具有较好的陶瓷致密性。然而在本实验中, Al₂O₃掺杂、CeO₂包覆ZrO₂粉体对应的陶瓷具有良好的断裂韧性。

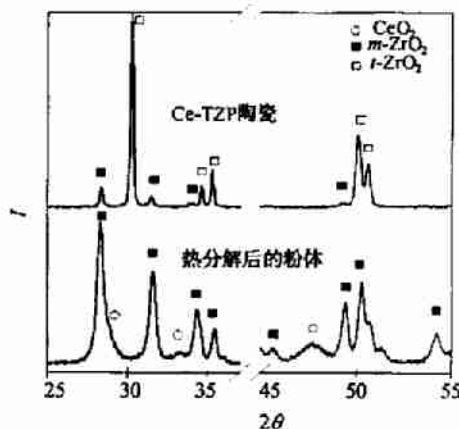
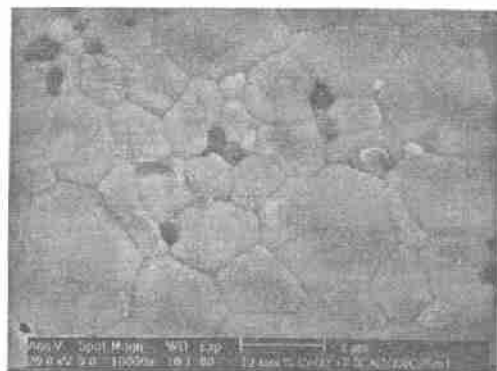
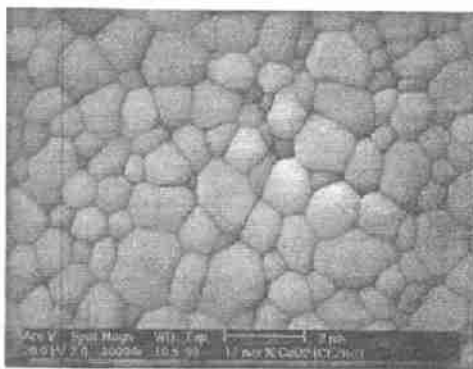


图3 包覆粉体和Ce-TZP陶瓷的XRD



(a) 包覆粉体作为起始瓷料的TZP陶瓷



(b) 共沉淀粉体作为起始瓷料的TZP陶瓷

图4 在1400℃下热腐蚀20 min后TZP陶瓷的显微照片

表1 Ce-TZP的机械性能

瓷料	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$HV_{30}/\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$	$K_{IC(30\text{kg})}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
本实验包覆粉体	6.07	750 ± 16	11.0 ± 0.9
Daiichi共沉淀粉体	6.19	969 ± 6	5.8 ± 0.5

注: Ce-TZP陶瓷的烧结条件是在空气中和1450℃下烧结1 h。

表2 Daiichi CEZ12和Tosoh TZ-O粉体中的不纯物含量 单位: w%

	CeO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃
CEZ12	15.800	0.050	0.005	0.150	0.250
TZ-O	0	0.006	0.003	/	<0.005

3 结论

由上面的分析可以得出以下结论:

1) 用悬浮液干燥法可制备出Al₂O₃掺杂、CeO₂包覆ZrO₂的纳米粉体, 对于制备Ce-TZP陶瓷粉体是较简单的方法;

2) 在富氧中和1 450℃下无压烧结的条件下, 使用 Al_2O_3 掺杂、 CeO_2 包覆 ZrO_2 的纳米粉体, 可以制备出接近理论密度的陶瓷;

3) 相对于商品化的12 mol%二氧化铈的共沉淀粉体, 2 w% Al_2O_3 掺杂、12 mol% CeO_2 包覆的纳米粉体基的Ce-TZP陶瓷具有更良好的断裂韧性。

参 考 文 献

- 1 Tsukuma K, Shimada M. Strength, fracture toughness and vickers hardness of CeO_2 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals(Ce-TZP). *J Mater Sci*, 1985, 20:1 178~1 184
- 2 王守绪, 谢建志. Sol-Gel法合成 $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{:Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 发光材料. *电子科技大学学报*, 2000, 29(2):218~220
- 3 Sato T, Endo T, Shimada M. Postsintering hot isostatic pressing of ceria-doped tetragonal zirconia/alumina composites in an argon-oxygen gas atmosphere. *J Amer Ceram Soc*, 1989,72(5):761~764
- 4 Singh R, Gill C, Lawson S, *et al.* Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs. *J Mater Sci*, 1996,13:6 055~6 062
- 5 Yuan Z X, Vleugels J, Van Der Biest O. Preparation of Y_2O_3 -coated ZrO_2 powder by suspension drying. *J Mater Sci Letters*, 2000,19:359~361
- 6 Fauchais P. Engineered materials handbook: ceramic & glasses. ASM International, 1991.4:202~208
- 7 Poirier T, Vesteghem H, Di Giampaolo A R. Cerium stabilized zirconia by mixing hydrothermally synthesized monoclinic zirconia with cerium nitrate. *Key Engineering Materials*, 1997:133~136
- 8 Hirano M, Kato E. Hydrothermal synthesis of cerium(IV) oxide. *J Amer Ceram Soc*, 1996,79(3):777~780
- 9 Cawley J D, Lee W E. Materials science and technology, volume 11: structure and properties of ceramics. M Swain ed. VCH, Weinheim, Germany, 1994:110~117

Preparation of CeO_2 -coated ZrO_2 Powder by Suspension Drying

Yuan Zhengxi

(Institute of Information Materials Engineering, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract A novel technique is described for the preparation of Al_2O_3 -doped CeO_2 -coated ZrO_2 nanopowders from a solution of aluminium nitrate and cerium nitrate in a mixed alcohol / water suspension with monoclinic zirconia powder. Drying of the suspension and subsequent calcination of the powder at 800℃ results in Al_2O_3 -doped CeO_2 -coated monoclinic ZrO_2 nanopowder with a grain size below 100 nm. That fabricated powder can be pressureless sintered in air at 1 450℃ into dense Ce-TZP materials with an excellent fracture toughness of 11 MPa $\text{m}^{1/2}$ and a Vickers hardness of 750 kg/mm^2 (HV_{30}). The microstructure and mechanical properties of the Al_2O_3 -doped CeO_2 -coated powder based TZP are compared with those of a Ce-TZP obtained from commercially available co-precipitated powder.

Key words synthesis; CeO_2 -coated powder; Ce-stabilised tetragonal polycrystals; mechanical properties