

Y-TZP 陶瓷中 ZrO_2 颗粒大小对相变增韧的影响

高 谦 严东生 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

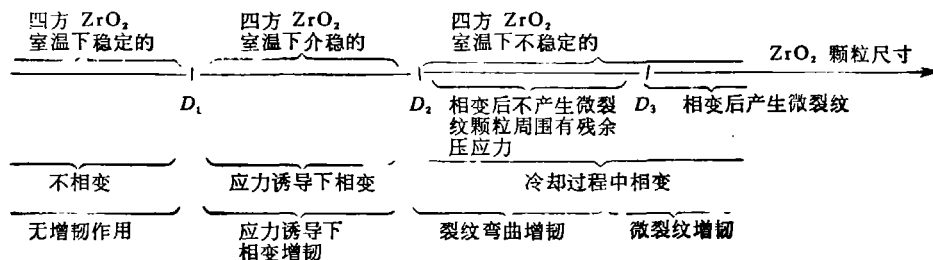
摘 要

本文研究了 Y-TZP 陶瓷中 ZrO_2 晶粒大小对 ZrO_2 相组成和应力诱导下可相变的四方相含量以及材料力学性能的影响。发现在样品中四方 ZrO_2 的含量并非随晶粒尺寸减小而单调地增加。实验结果是当 ZrO_2 晶粒大小在一最佳晶粒尺寸范围内时,样品中四方 ZrO_2 的含量和在应力诱导下可相变的四方相含量都最高,同时材料的强度与断裂韧性也最佳。对于相同组分的 Y-TZP 样品来说,断裂韧性与应力诱导下可相变的四方相含量之间有线形关系。本文研究了 ZrO_2 相变的热力学关系和四方 ZrO_2 相变对断裂韧性所起作用的关系式,并以此对上述实验结果作了合理的讨论。本文的实验结果与理论分析可很好地相互印证。

一、引 言

ZrO_2 增韧陶瓷的出现^[1]为改善陶瓷材料的脆性提供了一条有效的途径。至今已研制出在室温下强度和断裂韧性都非常高的各种 ZrO_2 增韧陶瓷,如 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[2-4], Mg-PSZ ^[5,6] 和 Y-TZP^[7-9] 等材料,其中 Y-TZP 是以 Y_2O_3 为稳定剂的单相多晶四方 ZrO_2 增韧陶瓷,具有在室温下特别高的强度和断裂韧性。由于 Y-TZP 是由单相四方 ZrO_2 所组成,因此它很适宜于用以进行 ZrO_2 相变增韧机理的理论研究。

在对 ZrO_2 相变增韧陶瓷的研究中普遍地发现,材料中四方 ZrO_2 颗粒的保留与否关键地决定于 ZrO_2 颗粒大小, ZrO_2 颗粒有 3 个临界晶粒尺寸,不同大小的 ZrO_2 颗粒各有不同的增韧作用(包括没有增韧作用):



而基于不同增韧机理的 ZrO_2 增韧陶瓷各有不同的最佳晶粒尺寸范围,因此研究 ZrO_2 颗粒大小对陶瓷相变增韧的影响具有十分重要的意义。本文研究了 ZrO_2 相变的热力学关系和四方 ZrO_2 相变对断裂韧性所起的作用,并以 Y-TZP 为实验对象,找出其中 ZrO_2 颗粒大小及 Y_2O_3 含量对 ZrO_2 相变增韧的影响的规律。本文包括理论与实验两部分,实验结果可很好地与理论分析相映证。

二、热力学分析

1. 无抑制相变的热力学

ZrO_2 具有多晶形性,它有三种同质异构体:立方 ZrO_2 ,四方 ZrO_2 和单斜 ZrO_2 。随着温度的改变, ZrO_2 的晶形会发生改变,其中四方 ZrO_2 至单斜 ZrO_2 的相变在 ZrO_2 相变增韧陶瓷的研究中具有突出重要的意义。 $(t)\text{-ZrO}_2 \rightarrow (m)\text{-ZrO}_2$ 相变具有马氏体相变的特征,无扩散、有形变,并伴随有 3—5% 的体积膨胀。块状 ZrO_2 的相变温度在 1170℃ 左右。对无抑制的 ZrO_2 相变来说,相变的能量变化 $\Delta G_{t \rightarrow m}$ 为:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_{t \rightarrow m}^c + \Delta U_s \quad (1)$$

其中 $\Delta G_{t \rightarrow m}^c$ 和 ΔU_s 分别是 $(t)\text{-ZrO}_2 \rightarrow (m)\text{-ZrO}_2$ 相变单位体积 $(t)\text{-ZrO}_2$ 的化学自由能变化和表面能变化。由于相变伴随有 3—5% 的体积膨胀,因此势必会伴随有表面积的增加;同时单斜 ZrO_2 的比表面能大于四方 ZrO_2 ^[1],这二者都造成相变的表面能增加,因此 ΔU_s 应为:

$$\Delta U_s = \gamma_m A_m - \gamma_t A_t \quad (2)$$

其中 γ_m 和 γ_t 分别是单斜 ZrO_2 和四方 ZrO_2 的比表面能, A_m 和 A_t 分别是对应单位体积 $(t)\text{-ZrO}_2$ 的单斜 ZrO_2 和四方 ZrO_2 的总表面积。将 (2) 式代入 (1) 式,得:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_{t \rightarrow m}^c + \gamma_m A_m - \gamma_t A_t \quad (3)$$

(3) 式是无抑制 ZrO_2 相变的基本热力学关系式。由此式可知:

(1) A 是颗粒尺寸的函数,颗粒越小, A 越大, $(\gamma_m A_m - \gamma_t A_t)$ 也越大,因此作为相变阻力的 ΔU_s 是颗粒尺寸的函数,颗粒尺寸越小, ΔU_s 越大。

(2) $\Delta G_{t \rightarrow m}^c$ 是温度和组成的函数。 $\Delta G_{t \rightarrow m}^c < 0$ 是 $(t)\text{-ZrO}_2$ 相变为 $(m)\text{-ZrO}_2$ 的推动力。对相同组成的 $(t)\text{-ZrO}_2$ 来说,温度越低, $|\Delta G_{t \rightarrow m}^c|$ 越大。 $\Delta G_{t \rightarrow m}^c$ 的大小与 $(t)\text{-ZrO}_2$ 颗粒尺寸无关。

(3) ΔU_s 随 $(t)\text{-ZrO}_2$ 颗粒尺寸减小而增大,使 $\Delta U_s = |\Delta G_{t \rightarrow m}^c|$ 的 $(t)\text{-ZrO}_2$ 颗粒尺寸即为临界晶粒尺寸,当 $(t)\text{-ZrO}_2$ 颗粒尺寸大于这一临界晶粒尺寸时, $\Delta U_s < |\Delta G_{t \rightarrow m}^c|$, $(t)\text{-ZrO}_2$ 将相变为 $(m)\text{-ZrO}_2$,而当 $(t)\text{-ZrO}_2$ 颗粒尺寸小于临界尺寸时, $\Delta U_s > |\Delta G_{t \rightarrow m}^c|$, $(t)\text{-ZrO}_2$ 就保持下来了。

2. 受抑制相变的热力学

对 ZrO_2 相变增韧陶瓷来说,由于 $(t)\text{-ZrO}_2$ 的相变伴随有相当大的剪切应变 (~8%) 和体积增加 (3—5%)^[11],因此 $(t)\text{-ZrO}_2$ 晶粒的相变是受到母体抑制的。如果是单相多晶体的话(如 Y-TZP),由于相邻晶粒相互有不同的结晶学取向,将抑制相互各向异性的应变;而如果是二相陶瓷的话, $(t)\text{-ZrO}_2$ 的相变将受到第二相母体的抑制。相变由于母体抑制所产生的应变能需要由相变的推动力化学自由能变化做功。 $(t)\text{-ZrO}_2$ 受抑制相变的热力学关系

为:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_{t \rightarrow m}^f + \Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s. \quad (4)$$

其中 ΔU_{str} 是相变由于母体抑制所产生的应变能(对应于单位体积 $(t)\text{-ZrO}_2$ 的相变). 应变能的大小取决于相变应变的大小、 ZrO_2 晶粒的形状和大小、母体的弹性性能以及可能存在的残余应力. 按照 Eshelby^[12] 的公式

$$\Delta U_{\text{str}} = \frac{1}{2} \sigma \epsilon, \quad (5)$$

其中 σ 是相变颗粒所受的应力, ϵ 是相变应变. 应力 σ 包括相变应力 σ_1 和残余应力 σ_2 两部分. 在二相陶瓷中, 相变应力 σ_1 取决于母体的弹性性能和 ZrO_2 颗粒形状. 施加抑制的母体弹性模量越大, σ_1 也越大. 在单相多晶陶瓷中, 相变应力 σ_1 取决于 ZrO_2 颗粒大小和形状. 由于单相多晶陶瓷中对相变的抑制是由于相邻晶粒相互有不同的结晶学取向而抑制相互各向异性的应变所造成的, 因此 ZrO_2 晶粒尺寸越大, σ_1 也越大. 残余应力 σ_2 是在陶瓷制造时产生的, 如从制造温度冷却时由于与母体热膨胀不一致(在二相陶瓷中)或相邻晶粒各向异性(在单相多晶陶瓷中)所造成的结果. 在二相陶瓷中, 母体的膨胀系数大于 ZrO_2 的, 其冷却收缩时产生的残余应力将有助于母体对相变的抑制; 在单相多晶陶瓷中, ZrO_2 晶粒尺寸大的, 由相邻晶粒各向异性所造成的晶界残余应力相应也比较大.

按热力学第二定律, 由 (4) 式可得 $(t)\text{-ZrO}_2$ 保留的热力学条件为:

$$\Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s > |\Delta G_{t \rightarrow m}^f|. \quad (6)$$

由 (6) 式可知:

(1) 对二相 ZrO_2 陶瓷来说, ΔU_{str} (包括可能转化为双晶界面能和微裂纹表面能的部分在内) 主要取决于母体的弹性性能、相变颗粒的形状和由母体热膨胀系数所决定的残余应力. ΔU_{str} 与 ZrO_2 颗粒大小基本无关; 而 ΔU_s 是 ZrO_2 颗粒尺寸的函数, 颗粒尺寸越小, ΔU_s 越大. 因此 ZrO_2 颗粒尺寸越小, $(\Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s)$ 就越大, $(t)\text{-ZrO}_2$ 就越容易被保留. ZrO_2 颗粒大小存在着一个临界尺寸, 此时 $\Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s = |\Delta G_{t \rightarrow m}^f|$, 即 $\Delta G_{t \rightarrow m} = 0$. 当 ZrO_2 颗粒小于这一临界晶粒尺寸时, $\Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s > |\Delta G_{t \rightarrow m}^f|$, $(t) \rightarrow (m)$ 相变就不能进行; 而当 ZrO_2 颗粒大于这一临界尺寸时, $(t)\text{-ZrO}_2$ 就发生相变.

(2) 对单相多晶 ZrO_2 陶瓷来说, 一方面 ZrO_2 颗粒越大, ΔU_s 越小; 另一方面, 由于对相变颗粒施加抑制的母体本身也是可相变的 ZrO_2 颗粒, 对相变的抑制是由于相邻晶粒相互有不同的结晶学取向而抑制相互各向异性的应变所造成的, 因此 ZrO_2 颗粒越大, ΔU_{str} 也越大. 由于 ΔU_{str} 随 ZrO_2 颗粒增大而增大, ΔU_s 随 ZrO_2 颗粒增大而减小, 因此决定 $(t)\text{-ZrO}_2$ 能否保留的 $(\Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s)$ 与 ZrO_2 颗粒尺寸的关系就比较复杂. 首先, 当 ZrO_2 颗粒尺寸非常小时, 由于 ΔU_s 这一项相当大, 因此 $\Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s > |\Delta G_{t \rightarrow m}^f|$, $(t)\text{-ZrO}_2$ 被保留(实际上具有这样小的颗粒尺寸的致密材料是难以制备的). 随着 ZrO_2 颗粒尺寸增大, ΔU_s 减小, 而 ΔU_{str} 增大. 开始, ΔU_s 的减小在数值上大大超过 ΔU_{str} 的增大, 因此使 $(\Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s)$ 小于 $|\Delta G_{t \rightarrow m}^f|$, $(t)\text{-ZrO}_2$ 就发生相变. 然而, 当 ZrO_2 颗粒尺寸增大到某一范围内时, 由于 ΔU_{str} 的显著增大, $(\Delta U_{\text{str}} + \Delta U_s)$ 将大于 $|\Delta G_{t \rightarrow m}^f|$, 此时 $(t)\text{-ZrO}_2$ 在室温下也可被保留. 这一性质在二相 ZrO_2 陶瓷中是没有的. 在 Y-TZP 的实验中发现了这样一个最佳范围的存在, 当 ZrO_2 晶粒尺寸大于或小于这一最佳范围时, $(m)\text{-ZrO}_2$ 的含量都增大.

3. 四方 ZrO_2 相变对断裂韧性所起的作用

参照 Lange^[33] 所用 Irwin 方法的模型推导, 考虑所研究的裂纹元穿过相变包裹体, 如图

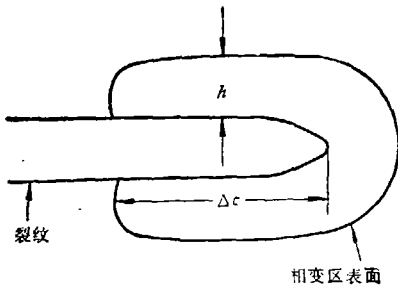


图 1 裂纹穿入宽度为 h 的相变区延伸 Δc 的示意图

1 所示, 裂纹穿过相变颗粒延伸 Δc , 外力所做的功可分为两部分, 一部分 W_1 涉及相变, 另一部分 W_2 涉及裂纹扩展。每单位体积相变材料相变所需的功为:

$$W = \Delta G_{i \rightarrow m}^c + \Delta U_{str} + \Delta U_s. \quad (7)$$

对于单位宽度的裂纹扩展 Δc 所涉及的进行相变的包裹体体积为 $2h\Delta V_i\Delta c$, 因此它所做的涉及相变的功 W_1 则为:

$$W_1 = 2h\Delta V_i\Delta c W = 2h\Delta V_i(\Delta G_{i \rightarrow m}^c + \Delta U_{str} + \Delta U_s)\Delta c. \quad (8)$$

其中 h 是相变区宽度, ΔV_i 是应力诱导下可相变的 $(t)\text{-ZrO}_2$ 的体积分数。而不涉及相变的单位宽度裂纹扩展 Δc 的功 W_2 为:

$$W_2 = G_0\Delta c. \quad (9)$$

其中 G_0 是没有相变的材料的临界应变能释放率。

因此总功 W_t 为:

$$W_t = W_1 + W_2 = G_0\Delta c + 2h\Delta V_i(\Delta G_{i \rightarrow m}^c + \Delta U_{str} + \Delta U_s)\Delta c. \quad (10)$$

由于 $W_t = G_c\Delta c$, 因此可相变材料的临界应变能释放率 G_c 为:

$$G_c = G_0 + 2h\Delta V_i(\Delta G_{i \rightarrow m}^c + \Delta U_{str} + \Delta U_s). \quad (11)$$

若表示为临界应力强度因子 K_{Ic} , 则为:

$$K_{Ic} = \left[\frac{EG_c}{1-\nu^2} \right]^{1/2} = \left[K_0^2 + \frac{2h\Delta V_i E (\Delta G_{i \rightarrow m}^c + \Delta U_{str} + \Delta U_s)}{1-\nu^2} \right]^{1/2}. \quad (12)$$

其中 E 和 ν 分别是材料的杨氏模量和泊松比, K_0 是无相变材料的临界应力强度因子。

(1) (12) 式中 ΔV_i 定义为应力诱导下可相变的 $(t)\text{-ZrO}_2$ 的体积分数。由于实际上并非材料中的所有 $(t)\text{-ZrO}_2$ 颗粒在应力诱导下都能相变为 $(m)\text{-ZrO}_2$ 的, 那些颗粒尺寸特别小的和稳定剂如 Y_2O_3 含量特别高的 $(t)\text{-ZrO}_2$ 颗粒在应力诱导下并不能相变, 因此这部分 $(t)\text{-ZrO}_2$ 并不能起增韧作用。实验表明, 由于工艺上的原因, 这部分不能相变的 $(t)\text{-ZrO}_2$ 的体积分数往往是相当高的。例如在 Y-TZP 中, 一般来说, 这部分 $(t)\text{-ZrO}_2$ 的体积分数至少为 30% 以上, 而在 Y_2O_3 含量较高的材料中, 甚至可高达 70—80%。

(2) 由 (12) 式可知, ΔV_i 越大, K_{Ic} 也越大。而与 Lange 的结果^[33] 不同, 在 ΔV_i 相同的情况下, $|\Delta G_{i \rightarrow m}^c|$ 越小 (在 Y-TZP 中, 即 Y_2O_3 含量越多), K_{Ic} 就越大, 这已为实验结果所证实。分析表明, 使 Y_2O_3 含量较高的材料 K_{Ic} 较低的主要原因是其 ΔV_i 特别小的缘故。同时从 (12) 式还可看到, ΔU_{str} 越大, K_{Ic} 也越大。由此可以解释, 在二相陶瓷中, 母体对 $(t)\text{-ZrO}_2$ 颗粒的压应力 (如由热膨胀不匹配所造成的残余压应力) 对相变增韧是有利的。

三、实验部分

1. 材料制备

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为基本原料采用共沉淀工艺制备 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉

料。组成为 100% ZrO_2 , 2.1mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 和 2.7mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的粉料分别在 750℃, 1100℃, 1250℃ 和 1450℃ 下煅烧, 经测量, 其平均颗粒尺寸分别为约 0.025 μm , 0.1 μm , 0.15 μm 和 0.5 μm 。用于制备热压样品的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉料的平均颗粒尺寸为约 0.025 μm , 比表面为 32 m^2/g 。

组成为 2.1 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 和 2.7 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的粉料分别在 1500℃, 1550℃ - 1600℃ 和 1650℃ 下热压烧结, 烧结压力为 30MPa, 烧结时间为 1 小时。

2. 力学性能、晶粒尺寸及相组成等的测定

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉料由 X 射线衍射确定其相组成, 并以透射电镜观察颗粒形貌和测量 ZrO_2 颗粒大小并计算其平均值。

热压样品采用三点弯曲法测定其抗折强度, 用 SENB 法测定样品的平面应变断裂韧性。

测定抗折强度和断裂韧性后的样品用扫描电镜观察断口形貌, 测量样品中 ZrO_2 晶粒尺寸并计算其平均值。

测定断裂韧性后的试样, 仔细磨去表面层并抛光至表面无划痕, 对抛光面作 X 射线衍射。参照 Garvie 等^[14]曾提出的多晶形物方法, 样品中单斜相含量 $x_m\%$ 为:

$$x_m\% = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_{c,t}(111)} \quad (13)$$

上述测定过 $x_m\%$ 的试样在研钵中捣碎并研细至 400 目全部通过(实验表明, 继续研细不再改变试样中的单斜相含量), 研细的粉末再以 X 射线衍射测定其中的单斜相含量 $x_{m1}\%$ 。粉末试样中的 $x_{m1}\%$ 与块状样品中的 $x_m\%$ 之差 $\Delta x_m\% = x_{m1}\% - x_m\%$, 即为在应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 含量。由于 (t)- ZrO_2 与 (m)- ZrO_2 的密度相近, 而且 Y-TZP 样品中绝大部分是 (t)- ZrO_2 , 因此可取 $\Delta V_t \approx \Delta x_m\%$, ΔV_t 即为应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数。

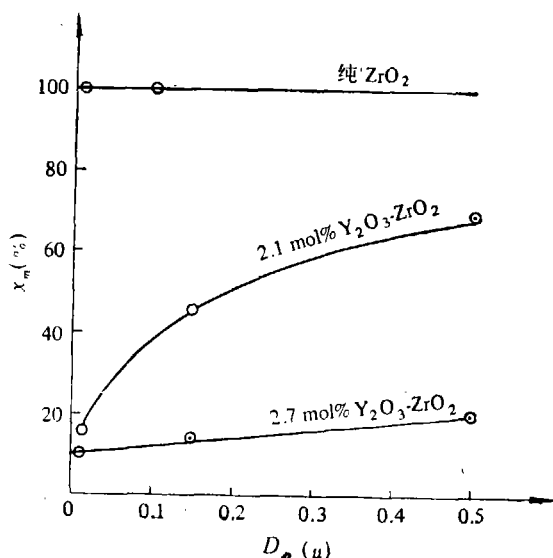


图 2 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (包括纯 ZrO_2) 粉料颗粒尺寸 (D_p) 与单斜 ZrO_2 含量 ($x_m\%$) 的关系

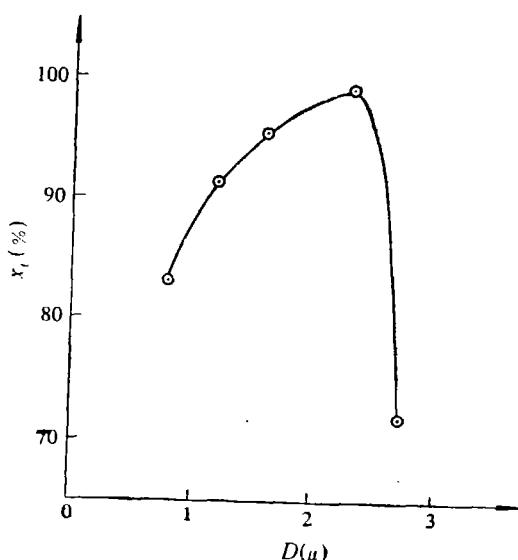


图 3 2.1mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品中 ZrO_2 平均晶粒尺寸 (D) 与 (t)- ZrO_2 含量 ($x_t\%$) 的关系

3. 实验结果

(1) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉料中相组成与 Y_2O_3 含量及 ZrO_2 颗粒尺寸的关系 图 2 表示 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (包括纯 ZrO_2) 粉料颗粒尺寸与单斜 ZrO_2 含量之间的关系。

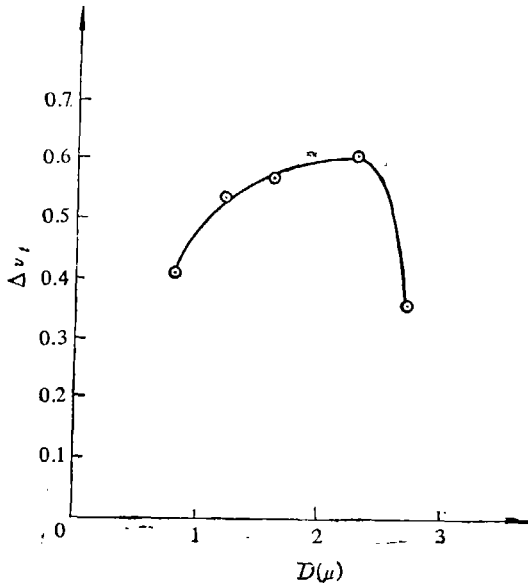


图 4 2.1mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品中 ZrO_2 平均晶粒尺寸 (D) 与应力诱导下可相变的 (t)- ZrO_2 体积分数 (Δv_t) 的关系

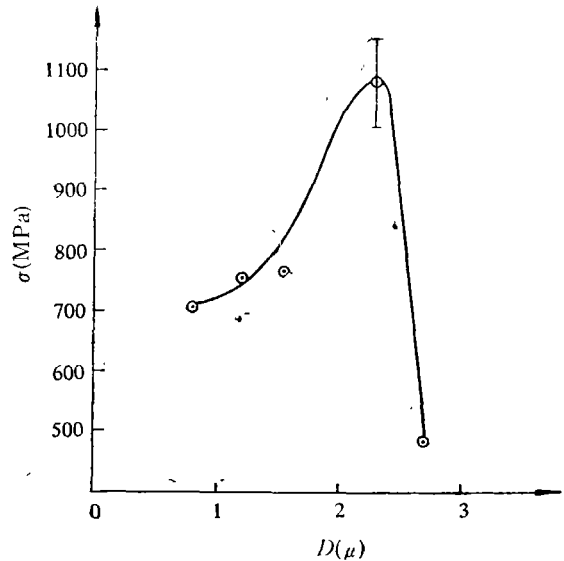


图 5 2.1mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品中 ZrO_2 平均晶粒尺寸 (D) 与样品抗折强度 (σ) 的关系

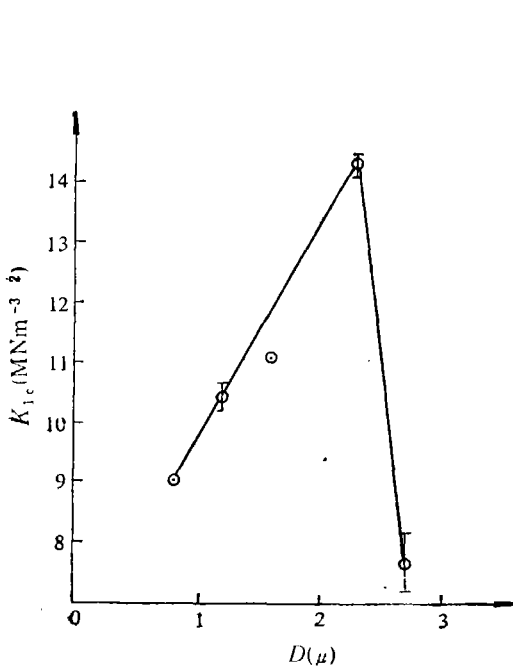


图 6 2.1mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品中 ZrO_2 平均晶粒尺寸 (D) 与样品断裂韧性 (K_{Ic}) 的关系

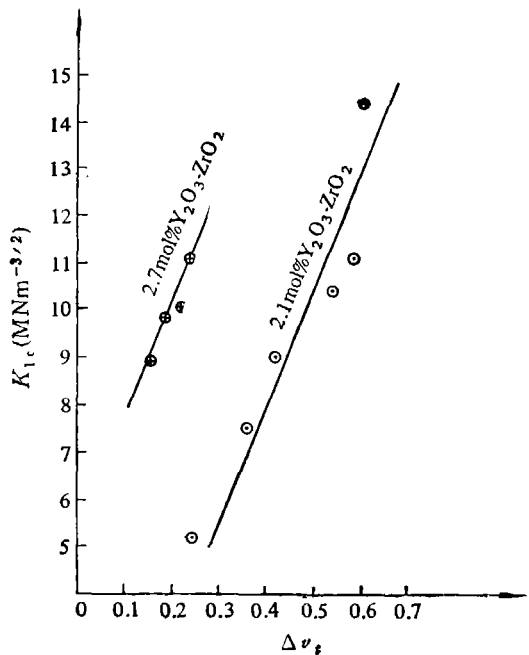


图 7 应力诱导下可相变的 (t)- ZrO_2 体积分数 (Δv_t) 与断裂韧性 (K_{Ic}) 之间的关系

(2) 晶粒大小与样品中四方相含量、样品中应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数以及抗折强度和断裂韧性之间的关系 由组成为 $2.1\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的样品的实验结果, 图 3、图 4、图 5 和图 6 分别表示 ZrO_2 平均晶粒尺寸与样品中四方相含量 $x_t\%$ 、应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数 ΔV_t 、抗折强度 σ 和断裂韧性 K_{Ic} 之间的关系. 平均晶粒尺寸为: $2.3\mu\text{m}$ 的样品的 $x_t\%$, ΔV_t , σ 和 K_{Ic} 均最高, 分别为 98.9% , 0.61 , 1083MPa 和 $14.29\text{MNm}^{-\frac{1}{2}}$.

(3) 应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数与断裂韧性之间的关系 由组成分别为 $2.1\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 和 $2.7\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的热压样品的实验结果, 图 7 表示应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数 ΔV_t 与断裂韧性之间的关系.

四、讨 论

1. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉料中相组成与 Y_2O_3 含量及颗粒尺寸的关系

(1) 实验结果表明, 不加稳定剂 Y_2O_3 的 ZrO_2 粉料, 平均颗粒尺寸小至 $0.025\mu\text{m}$ ($250\text{\AA}$), 其相组成还是 100% 单斜相. 这表明本实验制备的 ZrO_2 粉末的临界晶粒尺寸 D_1 小于 $250\text{\AA}$.

(2) 由图 2 可见, 在相同组成的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉料中, 平均颗粒尺寸越大, 单斜 ZrO_2 含量越高, 这是符合 (3) 式所表示的热力学关系的. 由 (3) 式可知, 由于 ZrO_2 颗粒尺寸越大, A 越小, $\Delta G_{i \rightarrow m}^c$ 也就越小 (负值越大), 因此 $(t)\text{-ZrO}_2$ 相变的也越多, 单斜 ZrO_2 含量就越高.

(3) 对平均颗粒尺寸相同的 ZrO_2 粉料来说, Y_2O_3 含量越高, 单斜 ZrO_2 含量越少. 按文献 [15, 16] 报道, HfO_2 是唯一已经知道的增加化学推动力 (即 $|\Delta G_{i \rightarrow m}^c|$) 的溶质, 其它溶质, 如 Y_2O_3 , MgO , CaO 等都将使 $|\Delta G_{i \rightarrow m}^c|$ 减小, 而且这些溶质的含量越高, $|\Delta G_{i \rightarrow m}^c|$ 越小. 从 (3) 式来看, 在固溶体中 Y_2O_3 含量越高, $|\Delta G_{i \rightarrow m}^c|$ 越小, $(t)\text{-ZrO}_2$ 相变的推动力也越小, 因此单斜 ZrO_2 含量就减少. 实验结果与热力学关系式 (3) 相符.

由图 2 可见, Y_2O_3 含量多少对单斜 ZrO_2 含量的影响是十分显著的. 以平均颗粒尺寸为 $0.5\mu\text{m}$ 的试样为例, 组成为 $2.7\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的 $(m)\text{-ZrO}_2$ 含量为 20.8% , 而 $2.1\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的 $(m)\text{-ZrO}_2$ 含量为 70.1% , 可见 Y_2O_3 含量的影响要比 ZrO_2 颗粒尺寸的影响显著得多. 因此在制备 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉料时, 十分关键的因素是使 Y_2O_3 在 ZrO_2 中分布尽量均匀, 这是 Y-TZP 陶瓷最佳显微结构设计的前提. 在 Y_2O_3 均匀分布的前提下, 选择最佳 Y_2O_3 含量和最佳 ZrO_2 晶粒尺寸才有意义.

2. 晶粒大小与样品中四方相含量、样品中应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数以及抗折强度和断裂韧性之间的关系

(1) 实验结果表明, 在组成为 $2.1\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的样品中, ZrO_2 平均晶粒尺寸为约 $2.3\mu\text{m}$ 的样品的四方 ZrO_2 含量和应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数都最高, 其抗折强度和断裂韧性也最佳 (以密度而言, 平均晶粒尺寸为 $1\mu\text{m}$ 左右的样品与约 $2.3\mu\text{m}$ 的样品密度都一样). 平均晶粒尺寸大于或小于这一尺寸的样品, 其 $x_t\%$, V_t , σ 和 K_{Ic} 均有明显减小的趋势, 如果样品的平均晶粒尺寸较多地大于或小于这一尺寸的话, 样品就会由于有过多的单斜相存在而严重开裂. 这一性质是单相多晶四方 ZrO_2 陶瓷所特有的.

如前所述, 与二相 ZrO_2 增韧陶瓷不同, 在单相多晶四方 ZrO_2 陶瓷 (Y-TZP) 中, 一方面

ΔU_i 随 ZrO_2 颗粒尺寸增大而减小,另一方面 ΔU_{irr} 随 ZrO_2 颗粒尺寸增大而增大。 ΔU_i 和 ΔU_{irr} 二者与 ZrO_2 颗粒尺寸之间的相反的变化关系使在 Y-TZP 陶瓷中存在一个最佳晶粒尺寸范围。当 ZrO_2 晶粒尺寸在这最佳尺寸范围内,由于 ZrO_2 晶粒相互之间的抑制,所有的 ZrO_2 都保持为四方相,严格说来, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷只有在此时才是单相多晶四方 ZrO_2 陶瓷 (Y-TZP)。当样品中 ZrO_2 平均晶粒尺寸较多地大于或小于这一最佳尺寸范围时,一部分四方 ZrO_2 无法保持而相变为单斜 ZrO_2 了,此时样品的力学性能就显著降低甚至严重开裂,实际上这时的样品已不是 Y-TZP 陶瓷了。

(2) 由图 5 和图 6 可见, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷中最佳晶粒尺寸范围是相当窄的,材料的抗折强度和断裂韧性对 ZrO_2 平均晶粒尺寸十分敏感。因此, Y-TZP 陶瓷对材料中平均晶粒尺寸的要求是相当严格的。实验表明,组成为 2.1mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的材料 ZrO_2 最佳平均晶粒尺寸为 $2.3\mu\text{m}$ 左右 (ZrO_2 晶粒尺寸大约在 $2.0\text{--}2.6\mu\text{m}$ 之间),晶粒尺寸过大或过小都将显著降低材料的力学性能甚至使样品严重开裂。Y-TZP 的这一特点意味着必须十分严格地控制材料制造的工艺条件,尤其是烧成温度和时间。对于比较大的样品来说,更应十分注意使样品各部位的烧成温度尽量均匀。

3. 应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数与断裂韧性之间的关系

(1) 图 7 表明,对相同组分的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品来说,应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数 ΔV_i 越大,断裂韧性越高。由 (12) 式显见 K_{Ic} 应随 ΔV_i 增加而增加,这与实验结果中所表明的变化趋势相符。

(2) 对不同组分的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品,相同的 ΔV_i 对应应有相差很大的 K_{Ic} 。如图 7 所示, ΔV_i 为 0.24 左右的 2.1mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品的 K_{Ic} 为 $5.25\text{MNm}^{-\frac{3}{2}}$,而同样大小 ΔV_i 的 2.7mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品的 K_{Ic} 超过 $11\text{MNm}^{-\frac{3}{2}}$,这就表明了对于相同的 ΔV_i , Y_2O_3 含量越多的样品 K_{Ic} 越高。其原因可由 (12) 式来解释。由于已经知道稳定剂 Y_2O_3 的含量越高,相变推动力 $|\Delta G_{i\rightarrow m}^c|$ 就越小,即 $\Delta G_{i\rightarrow m}^c$ 的负值越小,因此由 (12) 式可见, Y_2O_3 含量越高, $(\Delta G_{i\rightarrow m}^c + \Delta U_{\text{irr}} + \Delta U_i)$ 这一项就越大,因此对应于相同的 ΔV_i ,就表现为 Y_2O_3 含量越高, K_{Ic} 也越高。

对 ZrO_2 平均晶粒尺寸大致相同的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 材料来说, Y_2O_3 含量的增加,一方面减小 ΔV_i ,同时也减小 $|\Delta G_{i\rightarrow m}^c|$ 。由 (12) 式可知,前者使 K_{Ic} 减小,而后者使 K_{Ic} 增大。实际上由于 ΔV_i 随 Y_2O_3 含量改变的变化幅度相当大,因此就 K_{Ic} 而言,还是 Y_2O_3 含量低的样品的 K_{Ic} 高。实验表明,与 K_{Ic} 为 $14.3\text{MNm}^{-\frac{3}{2}}$ 的 2.1mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品的 ZrO_2 平均晶粒尺寸相仿的 2.7mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 样品的 K_{Ic} 仅为 $10.20\text{MNm}^{-\frac{3}{2}}$ 。然而, Y_2O_3 含量低材料中,由于应力诱导下可相变的四方 ZrO_2 体积分数高,因此当烧成温度有偏离时,冷却过程中材料内相变的 ZrO_2 晶粒也较多,这就使材料很容易出现开裂。因此,选择最适当的 Y_2O_3 含量 (看来,宁可 Y_2O_3 含量稍高,牺牲一点断裂韧性 K_{Ic}) 对于制备高性能并有实际意义的 Y-TZP 材料是十分重要的。

参 考 文 献

- [1] Garvie, R. C., Hannink, R. H. J. and Pascoe, R. T., *Nature* (London), **258**(1975), 703.
- [2] Bansal, G. K. and Heuer, A. H., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58**(1975), 235.
- [3] Claussen, N., *Z. Werkstofftechn.*, **13**(1982), 138, 185.

- [4] Tsukuma, K., Ueda, K. and Shimada, M., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68**(1985), C4.
- [5] Porter, D. L. and Heuer, A. H., *ibid.*, **60**(1977), 183.
- [6] Swain, M. V., Hannink, R. H. and Garvie, R. C., *Fracture Mechanics of Ceramics* (Eds. Bradt, C. et al.), Vol. 6, Plenum, New York, 1982, 339.
- [7] Matsui, M., Soma, T. and Oda, I., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(1981), 382.
- [8] Schubert, H., Claussen, N. and Ruhle, M., *Advances in Ceramics* (Eds. Claussen, N. et al), Vol. 12, The Amer. Ceram. Soc., Columbus, OH., 1984, 766.
- [9] 李包顺、黄校先、郭景坤、严东生, 无机材料学报, **1**(1986), 129.
- [10] Garvie, R. C., *J. Phys. Chem.*, **69**(1965), 1238.
- [11] Lange, F. F., *J. Mat. Sci.*, **17**(1982), 225.
- [12] Eshelby, J. D., *Progress in Solid Mechanics* (Eds. Sneddon, I. N. and Hill, R.), Vol. 2, North Holland Publishers., Amsterdam, 1961, 89.
- [13] Lange, F. F., *J. Mat. Sci.*, **17**(1982), 235.
- [14] Garvie, R. C. and Nicholson, P. S., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**(1972), 303.
- [15] Ruh, R., Garrett, H. J., Domagala, R. F. and Tallan, N. M., *ibid.*, **51**(1968), 23.
- [16] Claussen, N., Sigulinski, F. and Ruhle, M., *Advances in Ceramics* (Eds. Heuer, A. H. and Hobbs, L. W.), Vol. 3, The Amer. Ceram. Soc., Columbus, OH., 1981, 164.