

2003年上海大学博士学位论文 ⑤

多元氧化锆(ZrO_2)基 陶瓷的相图计算和材料制备

作者: 黄水根
专业: 材料科学
导师: 李 麟



上海大学出版社

· 上海 ·

2003 年上海大学博士学位论文

多元氧化锆(ZrO_2)基 陶瓷的相图计算和材料制备

作 者： 黄水根
专 业： 材料学
导 师： 李 麟

上海大学出版社
• 上海 •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查, 确认符合上海大学博士学位论文质量要求.

答辩委员会名单:

主任: 徐祖耀	院士, 上海交大材料学院	200030
委员: 王佩玲	教授, 中科院上海硅酸盐研究所	200050
章靖国	教授, 宝钢股份技术中心	201900
蔡 荀	教授, 上海交大材料学院	200030
蒋国昌	教授, 上海大学材料学院	200072
导师: 李 麟	教授, 上海大学	200072

评阅人名单：

徐祖耀	院士，上海交大材料学院	200030
王佩玲	教授，中科院上海硅酸盐研究所	200050
金展鹏	教授，中南大学材料学院	410083

评议人名单：

戎咏化	教授，上海交大材料学院	200030
张骥化	教授，上海交大材料学院	200030
潘健生	院士，上海交大材料学院	200030
翁渝民	教授，复旦大学材料学院	200433

答辩委员会对论文的评语

该论文的选题具有较重要理论意义,并对工业生产及先进陶瓷的开发研究具有重要的实际意义,在计算相图的指导下,借助国际合作,进行了陶瓷材料的制备和实验.该论文的研究取得了以下创新成果:

(1) 利用相图计算技术和置换溶液模型,首次估算出 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 三元系的高温等温截面,建立了该体系的热力学数据库.计算相图纠正了传统的观点,即在 1723K 下烧结成分为 12 mol% $\text{CeO}_2\text{-3 mol%Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的陶瓷含有 30.9 mol%的立方相,而不是全为四方相组织.根据计算相图所设计的 1mol% $\text{CeO}_2\text{-2 mol%Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/2\text{wt%Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷,其断裂韧性为 $5.94 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,硬度为 11260 MPa,为热力学计算指导材料成分设计提供范例.

(2) $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 陶瓷在亚稳气氛下的热力学性质未见报道的情况下,该论文用置换溶液模型和化合物能量模型研究了该体系在还原性气氛下的热力学性质.揭示了 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 陶瓷在正常大气压下,高温烧结时材料的相组成变化及力学性能变化的原因.研究表明采用适当的热处理气氛可以改善 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 陶瓷的力学性能.

(3) 理论计算证明了 Al_2O_3 不固溶于氧化锆基体,因此适当的掺杂 Al_2O_3 在基体中,将会限制晶粒生长,并显著改善材料的强度和热稳定性.

论文反映出作者已较全面地掌握了与本课题相关的国内外发展动态，且具有扎实的基础理论及系统深入的专门知识，显示了该论文作者已具有相当强的独立科研能力。论文立论正确，条理性好，层次分明，实验数据可靠。在答辩过程中，回答问题思路清晰，能予以正确回答。

答辩委员会表决结果

经答辩委员会投票一致同意通过答辩，建议授予博士学位。

答辩委员会主席：**徐祖耀**

2003 年 8 月 29 日

摘 要

掺杂 CeO_2 、 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的 ZrO_2 基结构陶瓷, 具有极好的韧性、强度和热稳定性, 然而 ZrO_2 陶瓷的力学性能及显微组织与陶瓷的成分, 制备工艺密切相关, 特别是原料的成分组成决定了材料的相构成和机械性能. 因此研究多元 ZrO_2 陶瓷的热力学性质, 精确的相图计算无疑起着非常重要的作用. 鉴于采用普通的实验方法很难获得二元高温氧化物体系的平衡相图, 更无法得到高温下三元系的平衡相图, 又因为 ZrO_2 - CeO_2 陶瓷在高温和还原性气氛下具有明显的还原现象, 材料的相结构和力学性能会出现明显的变化, 而目前又缺少外界氧气分压、工作温度和成分对试样相结构的定量关系和对力学性能影响的定性关系. 本文将采用当今国际上通用的相图计算方法—CALPHAD, 收集大量的实验数据和热力学数据, 根据各相的晶体结构, 构建适当的热力学模型, 利用 Thermo-Calc 和 Lukas 程序优化和估算多个三元氧化锆体系的高温平衡相图、 ZrO_2 - CeO_2 陶瓷在不同氧分压下的热力学性质. 同时利用估算的相图, 指导设计了 CeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 / Al_2O_3 复合陶瓷的成分, 制备出具有中试意义的氧化锆结构陶瓷.

首先利用相图计算技术和置换溶液模型重新优化计算了 ZrO_2 - CeO_2 、 ZrO_2 - Y_2O_3 相图、估算了 CeO_2 - Y_2O_3 系的热力学性质, 得到与实验数据相吻合的计算相图. 根据计算的热力学参数, 外推出多个 ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 系的高温等温截面相图, 首次建立了该系的热力学数据库. 温度为 2 073 K 的等温截面再现了

实验信息. 利用计算的等温截面相图得到在 1723 K, 成分为 12 mol %CeO₂-ZrO₂ 陶瓷为全四方相, 而 3 mol%Y₂O₃-ZrO₂ 含有 11 mol%立方相. 采用实验分析方法很难定量分析四方相和立方相的含量, 传统上认为 12 mol%CeO₂-3 mol%Y₂O₃-ZrO₂ 陶瓷为全四方相, 而本工作相图计算结果则认为该成分陶瓷含有 30.9 mol%的立方相, 为该成分陶瓷极低的韧性提供了合理的理论依据, 并建议同行们不必再对该材料进行开发研究.

基于 ZrO₂-CeO₂ 陶瓷独特的相变特征, 分别利用置换溶液模型和化合物能量模型优化和估算了 ZrO₂-CeO₂ 陶瓷在高温或低氧分压还原性气氛下的热力学性质, 构建了 ZrO₂-CeO₂-CeO_{1.5} 系的等温截面, 再现了不同氧分压和工作温度下, CeO₂-CeO_{1.5} 中组元 CeO₂、CeO_{1.5} 的氧化还原关系. 并采用(ZrO₂,CeO₂,CeO_{1.5})和 (Zr⁺⁴,Ce⁺⁴,Ce⁺³)₁(O⁻²,Va)₂ 模型外推出非化学计量比相 <Zr_{1-x}Ce_xO_{2-x}>自由能. 在国际上首次指出在高温, 大气气氛下烧结 ZrO₂-CeO₂ 陶瓷时, 陶瓷易还原的热力学依据. 计算结果表明, 当 CeO₂ 部分还原后, 四方相区大大减小, 四方相中稳定剂含量也随着 CeO_{1.5} 的生成而降低, 使低温下的马氏体相变更易启动, 从而为 ZrO₂-CeO₂ 陶瓷在还原性气氛具有极高韧性提供理论依据.

利用置换溶液模型, 合理地优化了 Al₂O₃-CeO₂ 和 Al₂O₃-ZrO₂ 二元系相图, 并利用几何模型外推, 估算了 ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 系的多个高温等温截面. 估算的相图与温度为 1673 K 和 1873 K 的实验相图非常吻合.

基于计算的多个 ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ 系截面相图, 为获得优化的相组成, 选取了合理的成分, 利用粉末涂层法制备 CeO₂ 和 Y₂O₃ 液相稳定 ZrO₂/Al₂O₃ 纳米粉末. 经冷等静压后, 在 1450 °C

下无压烧结 1~4 小时后, 获得高密度结构陶瓷. 并利用扫描电镜和衍射分析研究材料的显微结构和相组成, 采用压痕法测定和计算了材料的维氏硬度和断裂韧性. 成分为 12 mol% CeO_2 -2.5 wt% Al_2O_3 - ZrO_2 陶瓷具有极高的韧性, 达 $13.53 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 硬度为 847 kg/mm^2 , 陶瓷由弥散的超细 Al_2O_3 粒子和粒径均匀的等轴四方相晶粒组成. 添加 Al_2O_3 后, 其强度和韧性明显优于 12 mol% CeO_2 -TZP 陶瓷. 继续添加 3 mol% Y_2O_3 后, 材料的韧性急剧降低, 只有 $2.02 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 不具有 3Y-TZP 陶瓷的高硬度和 12Ce-TZP 陶瓷高韧性的综合性能. 根据计算相图, 该组织中含有 30.9 mol% 的立方相, 并且四方相固溶过多的稳定剂, 相变增韧效益在低温下很难发生. 当 Y_2O_3 的含量从 3mol% 降低到 1mol%, 并加入适量的 CeO_2 和 2.3 wt% Al_2O_3 , 陶瓷的韧性发生显著改变. 稳定剂含量愈低, 材料的韧性愈好. 成分为 1 mol% CeO_2 -2 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 /2 wt% Al_2O_3 陶瓷的韧性为 $5.94 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 硬度为 1126 kg/mm^2 , 经高速研磨和长时间热处理后, 均没有生成单斜相, 热稳定性好, 该陶瓷的综合性能已经超过商业用陶瓷. 继续降低 Y_2O_3 含量, 并增加 CeO_2 含量, 能获得高韧性和良好热稳定性组合的先进陶瓷. 成分为 4 mol% CeO_2 -1 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 /2 wt% Al_2O_3 陶瓷的韧性为 $14.34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 硬度为 951 kg/mm^2 , 成分为 6 mol% CeO_2 -1 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 /2 wt% Al_2O_3 陶瓷的韧性为 $9.12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 硬度为 1011 kg/mm^2 , 这些陶瓷的力学性能都超过了同类商业用陶瓷, 具有中试意义.

根据计算的 ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 系相关系, 为获得优化的相组成, 采用商业用的 12 mol% CeO_2 -TZP 陶瓷粉, 掺杂 2.5~20 wt% Al_2O_3 以抑制四方相晶粒的长大, 通过球磨、压制、烧结后, 分析了陶瓷的显微组织和力学性能. 超细而弥散分布的 Al_2O_3 粒

子, 均匀分布在四方相晶界处, 有效地抑制了四方相晶粒生长和改善了陶瓷的硬度和韧性. 在 1 723 K 下无压烧结 4 小时后, 12 mol%CeO₂-TZP/5 wt%Al₂O₃ 陶瓷具有 14.28 MPa·m^{1/2} 的断裂韧性和 933 kg/mm² 的维氏硬度. 比商业用的 12Ce-TZP 陶瓷, 具有更好的综合机械性能.

关键词 相图计算, 机械性能, ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃, ZrO₂-CeO₂-Ce₂O₃,
ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃

Abstract

Ceria-yttria co-doped zirconia-based multi-components ceramics, with superfine alumina dispersed in the matrix, possess excellent fracture toughness, strength and thermal stability. However, the mechanical properties and microstructure are strongly dependent on the composition and the fabrication procedure, especially the composition of zirconia containing multi-component ceramics. Therefore, precise phase diagrams of zirconia-based multi-components systems can be considered as the “map” for the development of advanced ceramics. Due to the experimental difficulties, the phase diagrams and thermodynamic data of zirconia systems are very limited and dispersive. Further more, the constitutes of phases and mechanical properties of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ system change drastically when it is under the reduced atmosphere and elevated temperatures. The thermodynamic properties of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ system is very important to obtain the quantitative relation among oxygen pressure, temperature, composition, phase constituents and mechanical properties. In this paper, with the calculation technique CALPHAD, phase diagrams of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ systems are optimized and extrapolated by Thermo-Calc and Lukas program with suitable thermodynamic models and experimental data. Meanwhile, the thermodynamic properties of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ system

under reducing atmosphere is also assessed with substitutional and compound energy model. Based on the calculated phase diagrams, different compositions of $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ are selected and ceramics with commercial meaning are fabricated with the powder coated method.

First, comprehensive descriptions of experimental information and thermodynamic properties in the binary systems, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, and $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ are given and thermodynamic models of these systems are discussed. The calculated phase diagrams of binary systems are consistent with the experimental data. With the substitutional model ($\text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{YO}_{1.5}$), the thermodynamic database of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ is constructed, and with muggianu's formula, the isothermal sections are extrapolated under different temperatures. The experimental section at 2073 K is well reproduced by the thermodynamic calculation. From the calculated phase diagrams, 12 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ is in the tetragonal phase range, 3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ is with 11 mol% cubic phase, 12 mol% $\text{CeO}_2\text{-3 mol%Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ has 30.9 mol% cubic phase, which is totally different from the traditional idea that considers it as a full tetragonal phase. The calculated result provides the theoretic basis for the weak fracture toughness of this composition.

Using compound energy model and substitutional model, the thermodynamic properties of $\langle \text{CeO}_{2-y} \rangle$ in $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ and $\langle \text{Zr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-x} \rangle$ in $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ system are evaluated. The evaluation is based on the optimization of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_{1.5}$ systems, as well as the miscibility gap in $\text{CeO}_{1.5}\text{-CeO}_2$

system. The model parameters are evaluated through fitting the selected experimental data by means of thermodynamic optimization. A set of parameters with thermodynamics self-consistency is obtained that satisfactorily described the complex relation between y in $\langle \text{CeO}_{2-y} \rangle$ and the partial pressure of oxygen at different temperatures, also the interdependence among miscellaneous factors such as temperature, oxygen partial pressure, the reduction amount of CeO_2 as well as the nonstoichiometry in cubic phase $\langle \text{Zr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-x} \rangle$. The calculated results seem to be reasonable when put into the explanation of pressure-less sintering of CeO_2 -stabilised ZrO_2 powder compacts under a controlled oxygen partial pressure.

ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 system has been assessed with CALPHAD technique using PARROT procedure. The experimental information on the ZrO_2 - Al_2O_3 , Al_2O_3 - CeO_2 systems as well as the isothermal sections of the ternary system at 1673 K and 1873 K are well reproduced. No alumina dissolves into the tetragonal zirconia phase from the calculated phase diagram.

Different compositions are selected from the calculated isothermal section at 1723 K of ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 system. With the novel powder making procedure, coated method, the CeO_2 - Y_2O_3 co-doped $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nano-powder is fabricated. After the cold isostatic pressing, pressurelessly sintered at 1723 K for 1 to 4 hour, the consolidated samples are obtained. The microstructure and phase constitute are analyzed by scanning electronic microstructure (SEM) and X-Ray diffraction (XRD) respectively. With the micro-indentation technique, the Vickers hardness and fracture

toughness are evaluated. The fracture toughness and hardness of 12 mol%CeO₂-ZrO₂/2.5 wt%Al₂O₃ is 13.53 MPa.m^{1/2} and 847 kg/mm². The mechanical properties is better than 12 mol%CeO₂-ZrO₂. The SEM images show superfine Al₂O₃ grains disperse on the TZP matrix. After the addition of another 3 mol%Y₂O₃, the fracture toughness of 12 mol%CeO₂-3 mol%Y₂O₃-ZrO₂/2.5 wt%Al₂O₃ is only 2.02 MPa.m^{1/2}, without any toughness character of 12 Ce-TZP. The high content of cubic phase and lack of phase transformation can be attributed to the low toughness based on the thermodynamic prediction. Decreasing the Y₂O₃ content from 3 mol% to 1 mol%, and with more CeO₂ and 2,3 wt%Al₂O₃, the fracture toughness of the ternary ceramics increase obviously. The lower the stabilizer content, the better toughness can be got. 1 mol%CeO₂-2 mol%Y₂O₃-ZrO₂/2 wt%Al₂O₃ has excellent mechanical properties, 5.94 MPa.m^{1/2} fracture toughness, 1 126 kg/mm² hardness, and good thermal stability, without monoclinic phase after long annealing. The final properties are better than the commercial ceramics. Further decreasing the Y₂O₃ content and increasing the CeO₂ content, the combination of excellent fracture toughness and good thermal stability can be obtained. 1mol%Y₂O₃-4 mol%CeO₂-ZrO₂/2 wt%Al₂O₃ ceramics has 14.34 MPa.m^{1/2} fracture toughness and 951 kg/mm² hardness. While for 6 mol%CeO₂-1 mol%Y₂O₃-ZrO₂/ 2 wt% Al₂O₃ ceramics, there are 9.12 MPa.m^{1/2} and 1 011 kg/mm² respectively.

Green compacts with different alumina are fabricated from the commercial 12 mol%CeO₂-stabilized ZrO₂ powder (12 Ce-ZrO₂).

The grain size, fracture toughness and hardness of 12 Ce-TZP/ Al_2O_3 composites were strongly dependent on sintering time and the alumina content. Dispersion of Al_2O_3 into 12 Ce-TZP matrix is helpful to suppress the phase transformation from tetragonal phase to monoclinic phase during the micro-indentation test.

Key words phase diagram calculation, mechanical properties, ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - CeO_2 - Ce_2O_3 , ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.2 结构陶瓷发展的国内外现状	3
1.3 氧化锆陶瓷	4
1.4 材料设计和相图	9
1.5 相图计算程序	26
1.6 相图计算与氧化锆陶瓷的研制	30
1.7 本论文的研究目的、意义和内容	31
第二章 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-YO}_{1.5}$ 系相图估算	34
2.1 实验相图信息	39
2.2 热力学模型及相图计算	43
2.3 结 论	57
第三章 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系结构陶瓷的制备	58
3.1 ZrO_2 结构陶瓷的制备工艺	58
3.2 性能测试	65
3.3 结论与讨论	71
3.4 总 结	93
第四章 还原性气氛下 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 陶瓷的热力学性质计算 ..	95
4.1 介 绍	95
4.2 二元系的相图信息	98
4.3 热力学计算	99

4.4 计算性质的实验验证	120
4.5 小 结	122
第五章 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的热力学和机械性质	123
5.1 介 绍	123
5.2 相图计算	124
5.3 $12\text{Ce-ZrO}_2/x\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷 的制备和力学性能($x=5\sim 20\text{wt}\%$)	132
5.4 小 结	138
第六章 结论与创新	140
6.1 结 论	140
6.2 创 新	142
参考文献	143
致 谢	158