

学校编码: 10384
学 号: 19320051301959

分类号_____密级_____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

掺杂稳定四方相氧化锆陶瓷的制备与表征

Preparation and Characterization of Dop-stabilized
Tetragonal Zirconia Ceramics

李艳辉

指导教师姓名: 曾人杰教授

专业名称: 材料学

论文提交日期: 2008年7月

论文答辩时间: 2008年7月

学位授予日期: 2008年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008年07月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
第一章 绪 论	1
1.1 结构陶瓷的发展现状	1
1.2 氧化锆陶瓷材料的研究现状	2
1.2.1 氧化锆陶瓷的相变.....	2
1.2.2 氧化锆增韧陶瓷的典型组织 ^[24]	3
1.2.3 氧化锆相变增韧机理.....	3
1.3 纳米氧化锆陶瓷研究进展	5
1.3.1 纳米氧化锆粉体制备的常用方法.....	6
1.3.2 氧化锆陶瓷材料的研究现状.....	11
1.3.3 氧化锆陶瓷材料研究存在的问题.....	13
1.4 本研究的内容和意义	15
1.4.1 本研究的构思和意义.....	15
1.4.2 本研究的内容.....	16
1.4.3 本研究的可能创新点.....	16
参考文献	16
第二章 实验材料与研究方法	23
2.1 主要化学试剂及实验设备	23
2.1.1 主要化学试剂.....	23
2.1.2 主要实验设备.....	24
2.2 氧化锆陶瓷粉末的制备方法	24
2.3 氧化锆陶瓷粉末的造粒成型以及陶瓷试样的制备	25
2.4 氧化锆陶瓷粉末及其陶瓷试样的分析方法	26
2.4.1 热重—差热分析.....	26
2.4.2 X 射线衍射分析.....	26
2.4.3 透射电镜 (TEM).....	27
2.4.4 扫描电镜 (SEM).....	27
2.4.5 傅立叶红外图谱 (FTIR).....	27
2.4.6 紫外 - 可见漫反射分析 (UV-Vis).....	27
2.4.7 荧光光谱分析.....	27
2.4.8 比表面及孔隙分析.....	28
2.4.9 比重瓶法测粉体密度.....	29
2.4.10 相对密度.....	30
2.4.11 抗弯强度.....	30
2.4.12 断裂韧性.....	30

第三章 不同稳定剂掺杂稳定氧化锆陶瓷粉末的制备与表征	32
3.1 不同稳定剂掺杂稳定的氧化锆陶瓷粉末及陶瓷试样的制备	32
3.2 实验工艺条件的确定	32
3.2.1 柠檬酸 (CA) 的络合原理及溶液 pH 值的控制.....	32
3.2.2 单体和网络剂浓度对颗粒度的影响.....	35
3.2.3 单体和网络剂对比对粉体颗粒度的影响.....	37
3.2.4 金属离子浓度的影响.....	38
3.2.5 热处理温度的影响.....	39
3.3 实验结果分析	41
3.3.1 TG-DTA 分析.....	41
3.3.2 XRD 分析.....	42
3.3.3 紫外—可见漫反射分析.....	43
3.3.4 单斜相的 FTIR 检测.....	44
3.3.5 粉体的形貌观察.....	45
3.3.6 粉体密度和比表面积分析.....	46
3.3.7 力学性能分析.....	48
3.4 本章小结	49
参考文献	50
第四章 Gd_2O_3和Y_2O_3复合掺杂稳定氧化锆粉末的制备与表征	53
4.1 氧化锆陶瓷基体材料确定	53
4.2 Gd_2O_3稳定剂的选择	53
4.3 Gd_2O_3和Y_2O_3复合掺杂稳定氧化锆粉末及陶瓷试样的制备	53
4.4 实验结果分析	53
4.4.1 XRD 分析.....	53
4.4.2 紫外—可见漫反射分析.....	58
4.4.3 粉体比表面积分析.....	58
4.4.4 粉体形貌观察.....	60
4.4.5 单斜相的 FTIR 检测.....	61
4.4.6 粉体的荧光分析.....	62
4.4.7 力学性能分析.....	65
4.4.8 陶瓷试样的晶相分析及微观结构.....	66
4.5 本章小结	69
参考文献	71
第五章 结论与展望	72
5.1 结论	72
5.2 展望和对未来工作的建议	73
硕士期间发表的学术论文与研究成果	75

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The recent development of advanced structural ceramics	1
1.2 The present situation study on zirconia ceramic materials	2
1.2.1 The phase transition of zirconia ceramic.....	2
1.2.2 The typical microstructure of zirconia toughened ceramics.....	3
1.2.3 The toughening mechanism of phase transition zirconia.....	3
1.3 The recent development of nano Zirconia Ceramics	5
1.3.1 The common methods of preparation at nanometer powder of zirconia ceramics.....	7
1.3.2 The present situation study on zirconia ceramic materials.....	11
1.3.3 The major problem of zirconia ceramic materials.....	14
1.4 Contents and significance of this study	15
1.4.1 Meaning and thinking of this study.....	15
1.4.2 Contents of this study.....	16
1.4.3 Potential innovative features for this study.....	16
References	17
Chapter 2 Raw materials and research methods	23
2.1 The main reagents and experimental devices	23
2.1.1 The main reagents.....	23
2.1.2 Experimental devices.....	24
2.2 Preparation of zirconia ceramic powder	24
2.3 Granulation and molding of zirconia ceramic powder	25
2.4 Characterization method of experiment	26
2.4.1 TG-DTA analysis.....	26
2.4.2 XRD analysis.....	26

2.4.3 TEM analysis.....	27
2.4.4 SEM analysis.....	27
2.4.5 FTIR analysis.....	27
2.4.6 UV-Vis analysis.....	27
2.4.7 Fluorescence spectrophotometer.....	27
2.4.8 The specific area.....	28
2.4.9 Pycnometer method study on powder density.....	29
2.4.10 Bending strength.....	30
2.4.11 Fracture toughness.....	31

Chapter 3 Preparation and characterization of different stabilizer

stable zirconia ceramics.....	32
--------------------------------------	-----------

3.1 Preparation of different stabilizer stable zirconia ceramics.....	32
--	-----------

3.2 Determination of the best experimental condition.....	32
--	-----------

3.2.1 Complex theory of citric acid and the controlled pH.....	32
3.2.2 The concentration effect of monomer and lattice reagent on the particle size of Y-TZP.....	35
3.2.3 The ratio effect of monomer and lattice reagent on the particle size of Y-TZP.....	37
3.2.4 The effect of metal ions concentration.....	38
3.2.5 The effect of heat-treated temperature.....	39

3.3 Analysis of experiment.....	41
--	-----------

3.3.1 TG-DTA analysis.....	41
3.3.2 XRD analysis.....	42
3.3.3 UV-Vis analysis.....	43
3.3.4 FTIR analysis.....	44
3.3.5 SEM analysis.....	45
3.3.6 Density and specific area analysis of powder.....	46
3.3.7 Mechanical properties analysis.....	48

3.4 Summary.....	49
-------------------------	-----------

References.....	51
------------------------	-----------

Chapter 4 Preparation and characterization of zirconia ceramics

stabilized by Gd₂O₃ and Y₂O₃.....	53
--	-----------

4.1 Determined systems of zirconia ceramic.....	53
--	-----------

4.2 Determined of Gd₂O₃ stabilizer.....	53
--	-----------

4.3 Preparation of zirconia ceramics stabilized by Gd₂O₃ and Y₂O₃	53
4.4 Analysis of experiment	53
4.4.1 XRD analysis.....	53
4.4.2 UV-Vis analysis.....	58
4.4.3 Density and specific area analysis of powder.....	58
4.4.4 SEM analysis.....	60
4.4.5 FTIR analysis.....	61
4.4.6 Fluorescence spectrophotometer.....	62
4.4.7 Mechanical properties analysis.....	65
4.4.8 XRD and SEM of ceramic sample.....	66
4.5 Summary	69
References	71
Chapter 5 Conclusion and prospect	72
5.1 Conclusion	72
5.2 Prospect and suggestion	73
Study harvest in my graduate student course	75
Acknowledgement	76

厦门大学博硕士学位论文摘要库

中文摘要

本文采用丙烯酰胺高分子网络凝胶法对于低温制备氧化锆粉末进行了研究和探索,研究了热处理温度和掺杂稳定剂的用量对粉末晶相的影响;探索了掺杂对粉末结构带来的影响。主要工作由以下三部分构成:

一、制备钇稳定四方相氧化锆(3Y-TZP)粉末及其表征。在 600 °C 热处理除去有机物和水,再分别在 700 °C、800 °C、1000 °C 和 1200 °C 热处理 2 h。通过实验确定高分子网络凝胶法的合适实验条件:金属离子的浓度为 0.3 mol/L,柠檬酸的用量是金属阳离子的电荷摩尔量,单体与网络剂质量配比为 12:1,催化剂与引发剂的体积比为 10:1, pH 值控制在 4~5 之间,干凝胶的热处理温度为 600 °C。

二、制备不同稳定剂稳定掺杂的氧化锆粉末及其表征,以及对各掺杂氧化锆陶瓷试片的力学性能研究。结果表明:稳定剂不同,单斜相的存在状况不同,部分稳定剂随着温度升高开始出现单斜相,稳定剂不同 UV-Vis 的吸收不同,说明掺杂离子半径引起晶胞参数的微小变化。不同稳定剂稳定氧化锆陶瓷的力学性能相差很大。

三、制备了 0.5 % Gd_2O_3 掺杂 ZrO_2 粉末和 0.5 % Gd_2O_3 掺杂 3Y-TZP 粉末及表征,以及其陶瓷试样的力学性能分析及表征。结果表明: XRD 衍射峰均随着温度升高衍射峰越来越尖锐,说明晶形越来越完整,电镜形貌观察可知,随着温度的升高,晶粒逐渐长大,团聚逐渐明显,在 1200 °C 出现明显的物质传递现象,但是一次晶粒仍然处于纳米级别。另外, Gd_2O_3 掺杂 3Y-TZP 随着掺杂量的增加衍射峰也越来越尖锐,因此这里选择 0.5% Gd_2O_3 掺杂,因为更容易形成晶相。坯体相对密度仅有 39%,烧结后相对密度仅有 85%,体积收缩均在 10% 左右,可能烧结工艺不合理,因此力学性能不理想,还有待进一步改进。分析陶瓷试片的表面晶相,以四方相为主,有少量单斜相;表面形貌较好,颗粒紧密,表面光滑,晶形完整;而断面气孔较多,致密度不够好,是引起力学性能的不理想的重要原因。

关键词: 丙烯酰胺; Y-TZP; 稳定剂; 力学性能

Abstract

In the present paper, a novel way named polyacrylamide gel method was employed to prepare Y-TZP(Tetragonal zirconia polycrystals stabilized by Y_2O_3) powder at low temperature. Effects of the heat-treatment temperature and the stabilizer content of zirconia powder phase were evaluated. The results and development are as follows:

(1) Preparation and characterization of 3Y-TZP. Powder was heat-treated at 600 °C to remove organic compounds and water, and then, powder was heat-treated at 700 °C, 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, respectively. Determined the best experimental conditions: metal ions concentration is 0.3 mol/L, citric acid concentration is charge mole content of metal ions, ratio of monomer and lattice reagent is 12: 1, volume ratio of catalyst and initiator is 10: 1, pH is controlled at 4 ~ 5, xerogel is heat-treated at 600 °C.

(2) Preparation and characterization of different stabilizer stabilized zirconia ceramics nanopowder. Their mechanical properties were also characterized. The different stabilizer leads to different phase, part of stabilizer appeared monoclinic, UV – Vis of different stabilizer is different, structure change aroused different ionic radius is different, mechanical properties of different stabilizer stabilized zirconia ceramics is different, they can be applied to different field.

(3) Preparation and characterization of 0.5% Gd_2O_3 doping ZrO_2 and 0.5% Gd_2O_3 doping 3Y-TZP nanopowder. Mechanical properties and morphology of the zirconia ceramics samples were characterized. XRD analysis shows that the diffraction peak with the increase of temperature are enhanced, crystal form becomes integrity, with the increase of temperature phase grain grows, and agglomeration becomes obvious, at 1200 °C the powder is sintered, but particle size is in nanometer. In addition, 0.5% Gd_2O_3 doping 3Y-TZP powder, with the increase of stabilizer content, the diffraction peaks become roundness. Relative density of green body is 39%, relative density of sinter is 85%, and volume shrinkage is 10%, so mechanical

properties is non-ideal, it should be improved. Analysis of surface phase of zirconia ceramics shows that main phase is tetragonal zirconia polycrystals, and there is a little monoclinic, surface morphology is better and smooth, particles is compact, and crystal form is integrity. Section morphology shows that stomata content is more, density is non-ideal, it is a factors that leads to mechanical properties low.

Key Words: acrylamide; Y-TZP; stabilizer; mechanical properties

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪 论

1.1 结构陶瓷的发展现状

先进陶瓷材料是一个方兴未艾的研究领域，发展非常迅速，前景引人瞩目。先进陶瓷种类繁多，按其功能和用途可大致分为结构陶瓷、功能陶瓷和生物陶瓷三类^[1]。结构陶瓷是指具有优异力学性能的一类无机非金属材料，包括氧化物陶瓷（ Al_2O_3 、 ZrO_2 等）和非氧化物陶瓷（ Si_3N_4 、 SiC 等），它在先进陶瓷中占有重要地位，据世界精细陶瓷需求量（按最终用途）调查结果^[2]表明：从1994至2000年期间，结构陶瓷以每年8.9%的增长率雄居先进陶瓷材料榜首，2000年世界的需求量达661百万美元，比1994年增长了近一倍，发展广度不断扩展，而且速度惊人。

近年来，国内外对结构陶瓷的研究与开发相当活跃，不断出现新的制备工艺、理论模型、设计方法、实验手段、新型复合陶瓷材料等，使结构陶瓷的研究和发展逐渐趋于多元化；同时计算机技术也不断向材料研究领域渗透，打破了传统的材料设计方法，给材料科学带来新的设计思路；尤其是纳米技术的出现与发展，更是给陶瓷材料脆性问题的解决指出了一条战略性途径。研究表明^[3]，二十一世纪先进陶瓷材料的发展呈现以下三大趋势：（1）由单相高纯向多相复合陶瓷发展；（2）由微米级向纳米级陶瓷材料发展；（3）陶瓷材料的计算机设计。

结构陶瓷的致命弱点是脆性大，抗冲击载荷的能力差，导致其应用受到很大限制。从二十世纪七十年代至今，大量的研究工作集中于陶瓷的增韧，目前增韧结构陶瓷的途径主要有：颗粒弥散增韧^[4,5]、纤维或晶须增韧^[6-8]、相变增韧^[9,10]、纳米增韧^[11,12]及多种强韧化机制的协同增韧^[13-15]。

结构陶瓷具有很多比金属优越的性能，如高硬度、耐高温、耐磨损、耐腐蚀以及重量轻等优良性能，更适合高温、高速、高腐蚀等恶劣的工作环境，已被广泛地应用于机械、航空航天、冶金、化工、军事、医疗等领域，尤其在切削刀具^[16,17]、发动机^[18]等行业，大有取代金属材料的趋势，表现出巨大的发展潜力和广阔的应用前景。

1.2 氧化锆陶瓷材料的研究现状

氧化锆 (ZrO_2) 陶瓷是二十世纪七十年代发展起来的一类极有发展前途的新型结构陶瓷, 主要利用 ZrO_2 的相变特性获得非常高的断裂韧性和抗弯强度, 具有优良的常温力学性能及耐高温、耐腐蚀性能, 所以倍受世界各国的瞩目。目前, 国内外对 ZrO_2 结构陶瓷的研究主要集中在以下几个方面: 相变增韧机理研究、常温力学性能的改善、低温老化性能及机理研究、高温力学性能研究、摩擦磨损机理以及氧化锆陶瓷的实际应用与开发等。

1.2.1 氧化锆陶瓷的相变

常压下纯氧化锆存在三种晶体结构^[18]: 立方相结构 (cubic zirconia, c- ZrO_2)、四方相结构 (tetragonal zirconia, t- ZrO_2)、单斜相结构 (monoclinic zirconia, m- ZrO_2), 在不同温度范围内可相互转化, 其晶型转化如下所示:



三种晶型氧化锆的密度分别为: 单斜型 $5.65 \sim 5.8 \text{ g/cm}^3$, 四方型 6.1 g/cm^3 , 立方型 6.27 g/cm^3 。

当 ZrO_2 从高温冷却到室温要经历 $c \rightarrow t \rightarrow m$ 的同质异构转变, 其中, 由 $t \rightarrow m$ 的相变过程要产生 $3 \sim 5\%$ 的体积膨胀, 加热至 1170°C 时 $m-ZrO_2$ 转变为 $t-ZrO_2$, 这种转变过程则发生体积收缩, 这种 t 相、 m 相之间的相变称为 ZrO_2 的马氏体相变, 马氏体相变时发生的体积变化使 ZrO_2 的增韧效果得以实现。

由于 $t-ZrO_2$ 是高温稳定相, 室温下不能稳定存在, 故氧化锆陶瓷在高温冷却时发生 $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ 的马氏体相变, 并伴有 $3 \sim 5\%$ 的体积膨胀, 使陶瓷开裂, 因此无法获得纯相氧化锆陶瓷, 有两种途径能将起相变增韧作用的 $t-ZrO_2$ 保持到室温^[19]: (1) 降低 ZrO_2 晶粒尺寸, 据计算, $t-ZrO_2$ 在室温下的临界晶粒尺寸约为 30 nm ; (2) 在 ZrO_2 中固溶入第二相氧化物, 根据 ZrO_2 晶体结构, 人们通常运用 Y_2O_3 、 CaO 、 CeO_2 、 MgO 或 Al_2O_3 等作为稳定剂, 使之与 ZrO_2 形成固溶体或复合体。如果添加的阳离子半径与 Zr^{4+} 相近, 性质相似, 可以形成置换式固溶体, 如果添加的阳离子半径比 Zr^{4+} 大, 则形成填充式固溶体。阳离子稳定剂的存在改变了氧化

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库