

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/48 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710091684.0

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100436373C

[22] 申请日 2006.3.3

[21] 申请号 200710091684.0

分案原申请号 200610024361.5

[73] 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市定西路 1295 号

[72] 发明人 阚艳梅 王佩玲 约瑟夫·务伦杰

奥默·范德比斯特

[56] 参考文献

CN1620409A 2005.5.25

CN 1036234A 1989.10.11

审查员 史惠

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 潘振甦

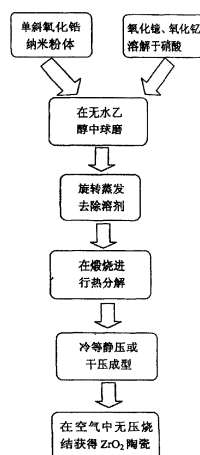
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 5 页

[54] 发明名称

氧化镱和氧化钇共稳定的氧化锆陶瓷材料及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种氧化镱和氧化钇共稳定氧化锆陶瓷及制备方法，其特征在于：同时使用氧化镱和氧化钇两种氧化物作为稳定剂，采用包裹技术制备两种稳定剂共同包裹的纳米氧化锆粉体，所得粉体于空气中无压烧结，在低稳定剂含量下分别获得四方氧化锆多晶 (TZP) 和全稳定立方氧化锆陶瓷 (FSZ)。采用的原料是纯度 (质量百分比) 不小于 99.9 的氧化镱 (Yb_2O_3)、氧化钇 (Y_2O_3) 和单斜氧化锆粉 (平均晶粒尺寸小于 100 纳米)，最终获得的 TZP 陶瓷中氧化镱 (Yb_2O_3) 的摩尔百分比在 1.0 - 2.0% 范围内，氧化钇 (Y_2O_3) 的摩尔百分比在 1.0 - 2.0% 范围内；FSZ 陶瓷中氧化镱 (Yb_2O_3) 的摩尔百分比在 3.0 - 4.0% 范围内，氧化钇 (Y_2O_3) 的摩尔百分比在 1.0 - 2.0% 范围内。



1. 一种由 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共稳定氧化锆陶瓷材料, 其特征在于对于全稳定氧化锆陶瓷材料, 作为稳定剂的 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 的摩尔百分数分别为 3.0-4.0% 和 1.0-2.0%。
2. 制备如权利要求 1 所述的 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共稳定的氧化锆陶瓷材料的方法, 其特征在于 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 分别按摩尔百分比 3.0-4.0% 和 1.0-2.0% 为组分设计, 采用包裹技术制备 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共同包裹的氧化锆纳米粉体的前驱物, 热分解后制备成 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共同包裹的氧化锆纳米粉体, 经成型后在空气中无压烧结而制成。
3. 如权利要求 2 所述的 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共稳定的氧化锆陶瓷材料的制备方法, 其特征在于制备全稳定陶瓷材料的工艺步骤是:
 - (a) 作为共稳定剂的 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 分别按摩尔百分比 3.0-4.0% 和 1.0-2.0% 进行组分设计;
 - (b) 将 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 分别溶解于浓度为 0.5-1.5mol/L 的硝酸中, 与单斜氧化锆粉体在无水酒精中球磨混合 20-30 小时, 然后用旋转蒸发仪干燥悬浮液, 获得 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 包裹的前驱体;
 - (c) 将步骤(b)所得的前驱体于 100-400℃ 空气中煅烧 0.5-2.0 小时热分解, 获得 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共同包裹的氧化锆纳米粉体;
 - (d) 粉体经成型后在空气中于 1400-1500℃ 保温 1-5 小时无压烧结。
4. 如权利要求 2 或 3 所述的 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共稳定的氧化锆陶瓷材料的制备方法, 其特征在于所述 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 的纯度不小于 99.9%, 所述的单斜氧化锆粉体的平均粒径小于 100 纳米。
5. 如权利要求 2 或 3 所述的 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共稳定的氧化锆陶瓷材料的制备方法, 其特征在于所述的成型为冷等静压或干压成型, 成型压力为 100-300MPa。

氧化镱和氧化钇共稳定的氧化锆陶瓷材料及制备方法

(本申请系申请日为2006年3月3日,申请号为200610024361.5,发明名称为“氧化镱和氧化钇共稳定的氧化锆陶瓷材料及制备方法”申请的分案申请)

技术领域

本发明涉及的是氧化镱和氧化钇共稳定的四方氧化锆多晶(TZP)和全稳定氧化锆陶瓷(FSZ)及制备方法。更确切的说是提供一种以氧化镱(Yb_2O_3)、氧化钇(Y_2O_3)和单斜氧化锆粉为原料,采用包裹技术制备粉体,在低稳定剂含量下,通过无压烧结达到致密化获得具有优良力学性能的TZP陶瓷和具有电学性能的全稳定氧化锆陶瓷(FSZ)及其制备方法,属于氧化锆基陶瓷产品及制备方法领域。

背景技术

氧化锆是一种多用途的陶瓷材料,根据结构特征可以分为四方氧化锆多晶陶瓷(TZP)、部分稳定氧化锆陶瓷(PSZ)和全稳定氧化锆陶瓷(FSZ)。其中四方氧化锆多晶陶瓷和部分稳定氧化锆陶瓷具有优异的力学性能,在机械、生物、医学等领域已取得了重要应用;全稳定氧化锆陶瓷具有优良的电学性能,在能源领域存在着广阔的应用前景。

研究表明,氧化锆在冷却过程中会发生四方 \rightarrow 单斜的相变,该相变过程伴随着3-5%的体积变化,会导致瓷体严重开裂,因此,纯氧化锆陶瓷并不能应用。为了在室温下得到稳定的四方或立方氧化锆,通常采用添加某些金属氧化物的方式来避免四方 \rightarrow 单斜的相变。这些金属氧化物与氧化锆生成固溶体,稳定四方相和立方相。最常用的稳定剂是CaO, MgO, CeO_2 , Y_2O_3 等,其中以 Y_2O_3 为稳定剂的研究最为广泛。氧化钇稳定的四方氧化锆多晶(Y-TZP)陶瓷,特别是添加3mol% Y_2O_3 的3Y-TZP陶瓷,具有优良的力学性能。然而,当3Y-TZP陶瓷长时间暴露在潮湿或水热环境中时,会发生自发的四方相到单斜相的相变,由此导致材料性能急剧下降,甚至发生灾难性破坏,即低温老化现象。研究发现,低温老化现象在3Y-TZP陶瓷中最易发生,当材料中 Y_2O_3 的含量增加或减少时,这种老化现象均可得到抑制。但是,减少 Y_2O_3 含量通常会导致冷却过程中发生相变而不能得到TZP陶瓷;增加 Y_2O_3 含量会一定程度上影响其力学性

能。由此可见，仅用 Y_2O_3 作为稳定剂的 TZP 陶瓷材料，其机械性能具有一定的局限性。通过在基体中引入第二种稳定剂，可以调整 Y-TZP 陶瓷的性能，某些情况下能获得比单一 Y_2O_3 稳定具有更优越性能的 ZrO_2 材料 [1, M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnubst, B. Van Langerak, et al, J. Mater. Sci. 30 (1995) 1854.]。

对于全稳定氧化锆陶瓷来说，当采用单一氧化物作为稳定剂时，通常需要添加大量的稳定剂，并需要较高的烧结温度和长的热处理时间才能获得立方相。即使是这样，稳定剂在各晶粒中的分布仍不均匀，大量偏析在晶界上。以 Y_2O_3 稳定的 FSZ 陶瓷为例，稳定剂的含量通常高于 8.0mol%。有研究表明，引入第二种稳定剂能够极大的促进其在氧化锆晶粒中的固溶，使其在各晶粒中的分布趋于均匀。因此，通过对另一稳定剂的选择和制备工艺的控制，不仅存在优化 TZP 陶瓷材料性能的可能性，而且存在着在低稳定剂含量下获得全稳定氧化锆陶瓷的可能性。

另外由于 Yb^{3+} 的离子半径在所有稀土元素中最接近 Zr-O 八面体空位的大小，由此推断 Yb 对 ZrO_2 具有较强的稳定作用。通过在基体中引入 Yb_2O_3 ，利用复合稳定剂的协同作用，可以减少稳定剂的用量，在低稳定剂含量下获得四方氧化锆多晶和全稳定氧化锆陶瓷，从而优化材料的性能。另外，除稳定剂种类和组分的选择之外，粉体的制备工艺及其性能对烧结陶瓷的最终性能也有着重大的影响。因此，本发明人试图在选择 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 作为稳定剂的同时，利用包裹技术制备 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共同包裹的 ZrO_2 纳米粉体，通过无压烧结获得致密的 ZrO_2 陶瓷材料。

发明内容

本发明的目的在于提供由 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共稳定的氧化锆陶瓷，亦即依作为共稳定剂 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 的量而制备得到 TZP 或 FSZ 氧化锆陶瓷。得到一种稳定剂含量低、力学性能良好的氧化镱和氧化钇共稳定的四方氧化锆陶瓷材料 (TZP) 和全稳定氧化锆陶瓷材料 (FSZ)。

本发明的目的是通过下列方式实施的：以纯度（质量百分比）不小于 99.9% 的氧化镱 (Yb_2O_3)、氧化钇 (Y_2O_3) 和平均晶粒尺寸小于 100 纳米的单斜氧化锆粉为起始原料，采用包裹技术合成氧化镱和氧化钇共同包裹的氧化锆纳米粉体，在低稳定剂含量下，通过无压烧结获得致密的氧化镱和氧化钇共稳定四方氧化锆多晶 (TZP) 和全稳定氧化锆陶瓷 (FSZ) 材料。

具体工艺步骤是：

- (1) 对于四方氧化锆陶瓷材料 (TEP) 而言, 作为共稳定剂 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 的摩尔百分数分为 1.0-2.0% 和 1.0-2.0%; 对于全稳定氧化锆陶瓷材料 (FSZ) 而言, 作为稳定剂的氧化镱和氧化钇分别按照氧化镱摩尔百分比为 3.0-4.0%, 氧化钇摩尔百分比在 1.0-2.0% 范围内设计组分。
- (2) 原料: 包括纯度不小于 99.9% 的氧化镱 (Yb_2O_3)、氧化钇 (Y_2O_3)、和平均晶粒尺寸小于 100 纳米的单斜氧化锆粉。按照上述 (1) 的组成配比选择适量相应的化合物。
- (3) 粉体的合成: 将氧化镱和氧化钇溶解于浓度为 0.5-1.5mol/L 的硝酸中, 在容器中以氧化钇稳定的四方多晶氧化锆球为球磨介质, 与氧化锆纳米粉体在无水乙醇中混合球磨 20-30 小时, 然后用旋转蒸发仪干燥悬浮液, 获得包裹粉体的前驱体, 前驱体于 100-400°C 在空气中煅烧 0.5-2.0 小时热分解, 获得氧化镱和氧化钇共同包裹的氧化锆纳米粉体。
- (4) 氧化镱和氧化钇共同包裹的氧化锆纳米粉体经冷等静压成型或干压成型, 成型压力为 100-300MPa, 在空气中于 1400-1500°C 无压烧结, 保温时间控制在 1-5 小时范围内, 得到致密的氧化镱和氧化钇共稳定的四方氧化锆多晶 (TZP) 或全稳定氧化锆陶瓷 (FSZ)。

本发明的优点是:

- (1) 粉体的合成工艺简单, 成本低, 不需要复杂的设备, 容易扩大规模生产。
- (2) 以稀土氧化物代替稀土硝酸盐为起始原料, 减少用量, 降低了制备成本。
- (3) 在较低的温度下进行热解, 避免了煅烧过程中粉体颗粒长大和硬团聚的产生, 热解后的粉体可以直接使用, 不需要二次球磨, 进一步简化了制备工艺。
- (4) 通过调节组分可以在低稳定剂含量下获得氧化镱和氧化钇共稳定的四方氧化锆多晶 (TZP) 和全稳定氧化锆陶瓷 (FSZ)。通过优化烧结条件, 四方氧化锆多晶 (TZP) 的力学性能达到最佳。具体而言, 作为稳定剂 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 的摩尔百分数分别为 1.0-2.0% 和 1.0-2.0% 时为 TZP; 作为稳定剂 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 的摩尔数分别为 1.0-2.0% 和 3.0-4.0% 时为 FSZ。

附图说明

图 1 具体工艺流程图

图 2 组成为 1.0mol% Yb_2O_3 -1.0mol% Y_2O_3 - ZrO_2 , 不同烧结条件下获得的 TZP 陶瓷的 XRD 图谱和相应的 SEM 照片 (a) 1400°C/1h, (b) 1450°C/1h, (d) 1450°C/4h

图3 组成为 $x \text{ mol}\% \text{Yb}_2\text{O}_3 - 1.0 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ($x=1.0, 2.0, 3.0, 4.0$), 在 1450°C 于空气中无压烧结 1 小时的陶瓷的力学性能 (a) 图为 HV_{10} (10 公斤载荷下的维氏硬度), 单位为 GPa, (b) 图为 K_{Ic} (断裂韧性), 单位为 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

图4 组成为 $4.0 \text{ mol}\% \text{Yb}_2\text{O}_3 - 1.0 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, 在 1450°C 于空气中烧结 2 小时的 FSZ 陶瓷的 XRD 图谱和 SEM 照片

图5 组成为 $1.0 \text{ mol}\% \text{Yb}_2\text{O}_3 - 2.0 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 在 1450°C 于空气中烧结 1 小时获得的 TZP 陶瓷的 XRD 图谱和 SEM 照片

具体实施方式

实施例 1 以纯度不小于 99.9% 的氧化镱 (Yb_2O_3)、氧化钇 (Y_2O_3) 和单斜氧化锆粉 (平均晶粒尺寸小于 100 纳米) 为原料, 设计最终获得 TZP 陶瓷中氧化镱 (Yb_2O_3) 摩尔百分比为 1.0%, 氧化钇 (Y_2O_3) 摩尔百分比为 1.0%。按照上述组成配比选择适量相应的化合物, 将氧化镱 (Yb_2O_3) 和氧化钇 (Y_2O_3) 溶于适量的硝酸中获得澄清溶液, 以 Y-TZP 球为球磨介质, 与平均晶粒尺寸小于 100 纳米的单斜氧化锆粉在无水乙醇中混合并球磨 24 小时。球磨后用旋转蒸发器干燥悬浮液, 获得包裹粉体的前驱体。前驱体于 300°C 在空气中煅烧 1 小时, 获得氧化镱和氧化钇共同包裹的氧化锆纳米粉体。包裹粉体经冷等静压成型后, 在空气中于 1450°C 烧结, 得到 (Yb, Y)-TZP 陶瓷, 其工艺制备步骤如图 1 所示。制备的 TZP 陶瓷的 XRD 图谱、显微形貌和力学性能分别如图 2 和图 3 所示。

实施例 2 设计最终获得 ZrO_2 陶瓷中氧化镱 (Yb_2O_3) 摩尔百分比为 2.0%, 氧化钇 (Y_2O_3) 摩尔百分比为 1.0%, 按照实施例 1 的方法合成粉体, 制备陶瓷, 烧结时间为 1 小时。制备的 ZrO_2 陶瓷的力学性能如图 3 所示。

实施例 3 设计最终获得 ZrO_2 陶瓷中氧化镱 (Yb_2O_3) 摩尔百分比为 3.0%, 氧化钇 (Y_2O_3) 摩尔百分比为 1.0%, 按照实施例 1 的方法合成粉体, 制备陶瓷, 烧结时间为 1 小时。制备的 ZrO_2 陶瓷的力学性能分别如图 3 所示。

实施例 4 设计最终获得 FSZ 陶瓷中氧化镱 (Yb_2O_3) 摩尔百分比为 4.0%, 氧化钇 (Y_2O_3) 摩尔百分比为 1.0%, 按照实施例 1 的方法合成粉体, 制备陶瓷, 烧结时间为 2 小时。制备的 FSZ 陶瓷的 XRD 图谱和显微形貌如图 4 所示。

实施例 5 设计最终获得 TZP 陶瓷中氧化镱 (Yb_2O_3) 摩尔百分比为 1.0%, 氧化钇 (Y_2O_3) 摩尔百分比为 2.0%, 按照实施例 1 的方法合成粉体, 制备陶瓷。制备的 TZP 陶瓷的 XRD 图谱和显微形貌如图 5 所示。

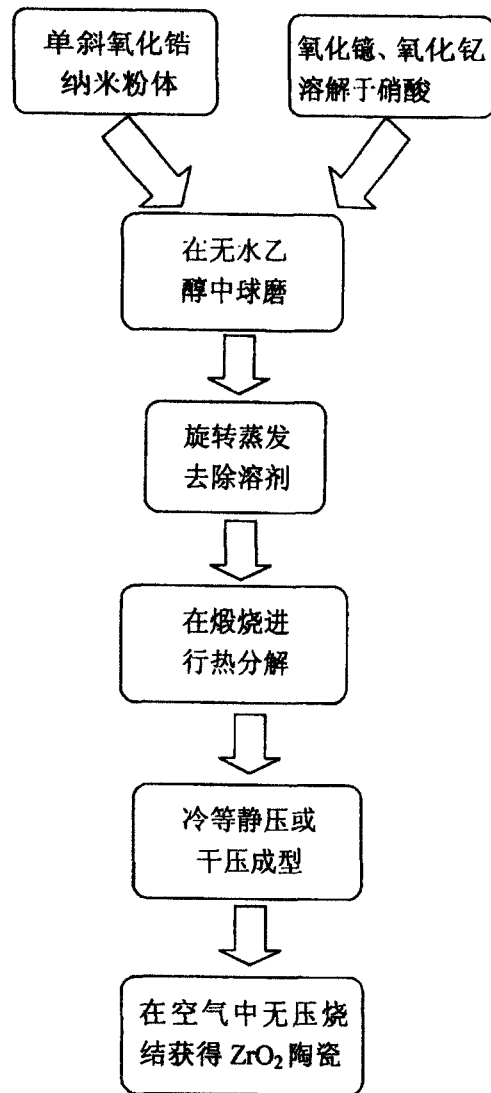


图1

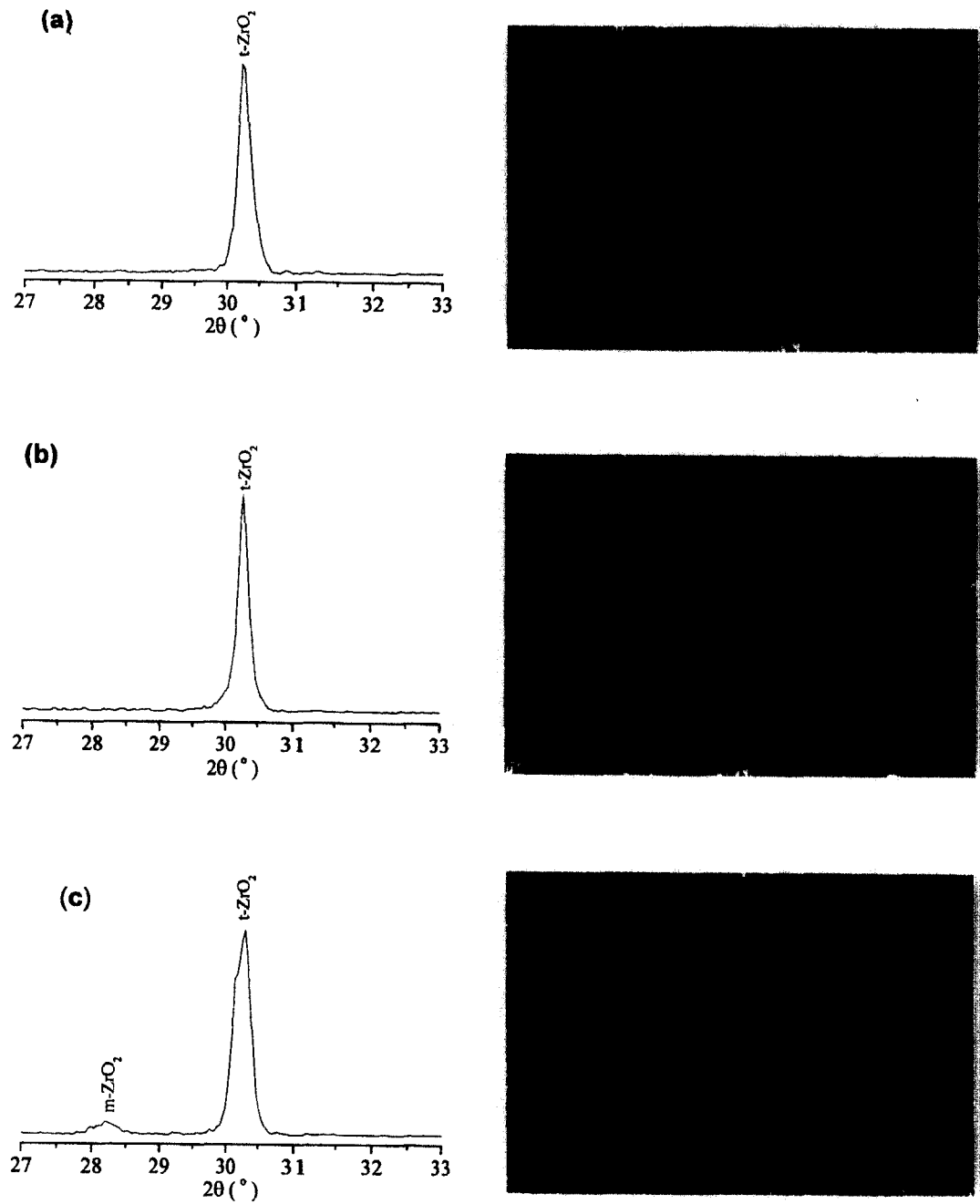


图 2

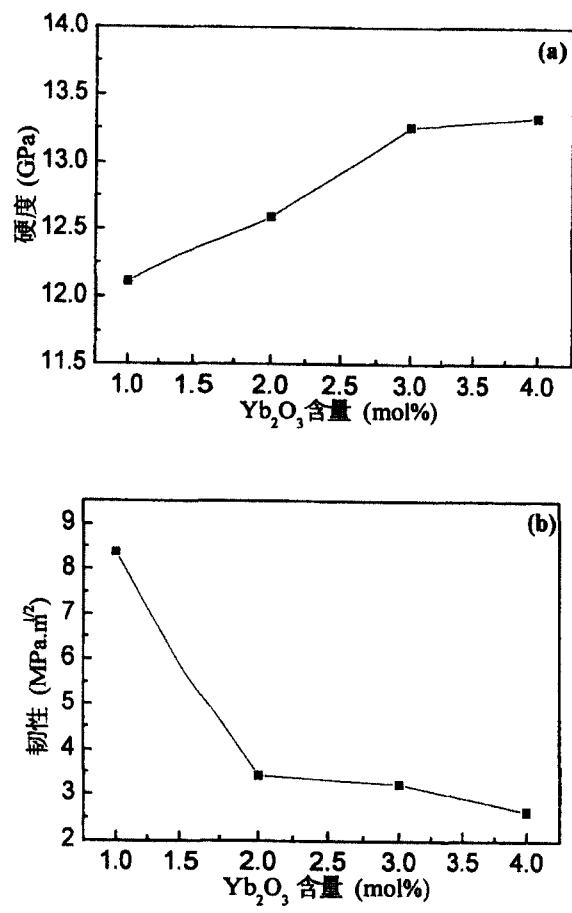


图 3

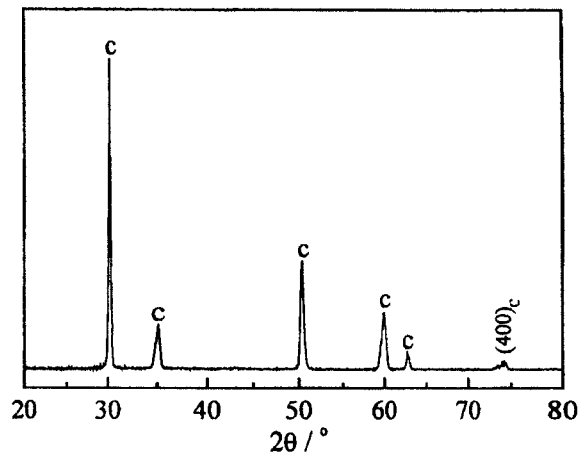


图 4

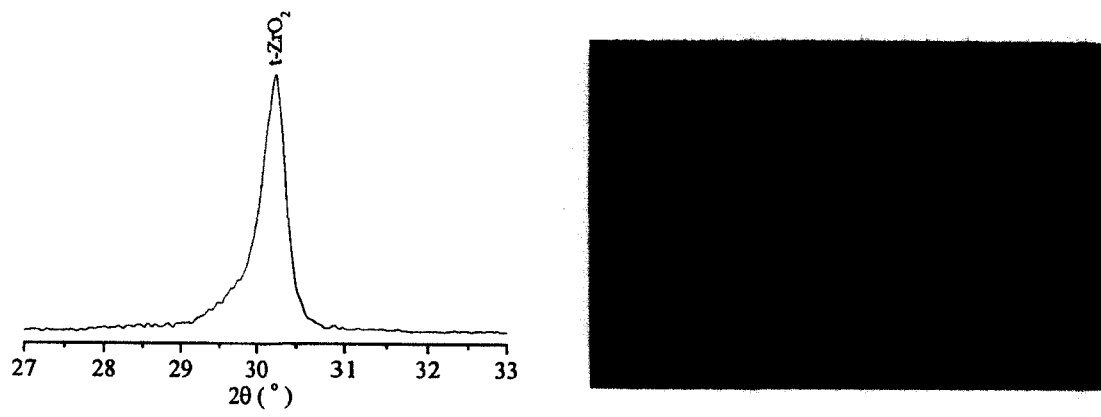


图 5