第 49 卷第 3 期
2021 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 3
March，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200619

加压辅助闪烧工艺制备四方相氧化锆

罗 帅，于成伟，鲁仰辉

(国家电投集团科学技术研究院有限公司，北京 102209)

摘 要：研究了加压辅助闪烧烧结工艺参数(温度、电压、电流、压力)对钇稳氧化锆致密度、微观组织结构和成分组成的影响，该工艺在热压烧结基础上叠加闪烧效应，利用高电场强度使高温导电氧化锆瞬间发生密实化烧结。结果表明：钇稳氧化锆的闪烧临界温度为 880 ℃，在相同的电场强度条件下，闪烧临界温度处烧结可获得最大的闪烧收缩量。氧化锆在临界烧结温度下瞬时放电快速烧结符合焦耳热效应和接触点局部热效应，临界闪烧温度的高峰值功率闪烧易导致样品的组织结构和成分变化，峰值功率应进行控制，即电流强度应低于 3 A。

关键词：氧化锆；闪烧烧结；低温快速烧结；四方相；加压辅助闪烧
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)03–0455–06
网络出版时间：2021–01–21



Pressure-assisted Flash Sintering Processing of Tetragonal Zirconia Ceramics

LUO Shuai, *YU Chengwei*, *LU Yanghui*
(State Power Investment Corporation Research Institute, Co. Ltd, Beijing 102209, China)

Abstract: A pressure rapid sintering process of tetragonal zirconia ceramics was proposed. The effects of sintering parameters (*i.e.*, temperature, voltage, current and pressure) on the density, microstructure and phase composition of zirconia were investigated. The process superimposed a flash burning effect based on hot pressing sintering, and the high-temperature conductive zirconia was instantly densified and sintered at a high electric field strength. The results show that the pressure-assisted flash sintering process involves the advantages of hot pressing sintering and flash sintering. Zirconia powder was used as a raw material to simplify the green pressing process. Low temperature and instantaneous flash firing inhibit the high-temperature phase transformation of zirconia. Hot pressing in sintering process ensures the diffusion and flow of zirconia powder and enhances the density.

Keywords: zirconia; flash sintering; low temperature rapid sintering; tetragonal; pressure assisted flash sintering

氧化锆有 3 种稳定的晶相结构：单斜相、四方相和立方相，3 种晶型可以随温度变化而相互转化，高于 1 170 ℃时，单斜相转变为四方相；超过 2 370 ℃时，四方相转化为立方相[1–2]。氧化锆陶瓷因其独特的应力诱导马氏体相变(存在上述的四方相和单斜相的转变)而具有较高的韧性，因此，一般四方相多晶氧化锆(TZP)陶瓷在冶金、化工、机械、电子和石油等领域的需求很大。为了扩宽氧化锆陶瓷的使用领域，通常在烧结制备 TZP 时添加一定量的稳定剂(一般添加 3%~5%的 Y_2O_3)，室温下获得亚稳定的四方相氧化锆(Y-TZP)[3–4]。

Y-TZP 烧结最初采用普通无压烧结和电磁感应热压烧结[5–6]。传统的无压烧结法工艺成熟，但是工艺时间长、烧结温度一般在 1 600 ℃以上；电磁感应热压烧结法，在加热过程中对样品加压，加速固相反应的扩散过程，但是烧结温度常为 1 600 ℃，烧结时间需要 1~2 h。

Y-TZP 陶瓷在高温下呈现出离子型导电，基于氧化锆导电率随温度变化的规律，国内外开发开发了旨在降低烧结温度和缩短烧结时间的电场辅助烧

收稿日期：2020–08–17。　修订日期：2020–09–15。
基金项目：国家核电技术有限公司科研项目–大晶粒二氧化铀燃料材料试制(2015SN010-003)。
第一作者：罗 帅(1987—)，男，博士，高级工程师。
通信作者：鲁仰辉(1981—)，男，硕士，高级工程师。

Received date: 2020–08–17.　**Revised date:** 2020–09–15.
First author: LUO Shuai (1987–), male, Ph.D..
E-mail: luoshuai@spic.com.cn
Correspondent author: LU Yanghui (1981–), male, Master.
E-mail: luyanghui@spic.com.cn

结技术[7]，并在电场辅助烧结技术研究过程中发现了 Y-TZP 陶瓷的闪烧现象(Flash Sintering)[8–9]，并探索了 Y-TZP 陶瓷闪烧烧结方法。

传统闪烧烧结以冷压成型的生坯为原料，通过生坯两端接触的电极线进行悬挂，并预施加电压，在加热至闪烧温度完成烧结[10–13]。

在传统闪烧烧结方法上叠加了加压辅助工艺，选取 10 MPa 压力，以及 930、1 100 ℃和 1 200 ℃ 3 个烧结温度作为实验参数对 Y-TZP 陶瓷进行加压辅助闪烧烧结，重点分析了加压闪烧工艺参数(温度、电压、电流、压力)对材料致密化、微观组织结构和成分组成的影响。

1　实验

1.1　样品制备

采用含 3% (摩尔分数) Y_2O_3 的氧化锆粉，经 X 射线相分析，氧化锆粉由四方相和单斜相组成，其中四方相 *t*-ZrO_2 质量占比 83.98% (质量分数)，单斜相 *m*-ZrO_2 质量占比 16.0%。

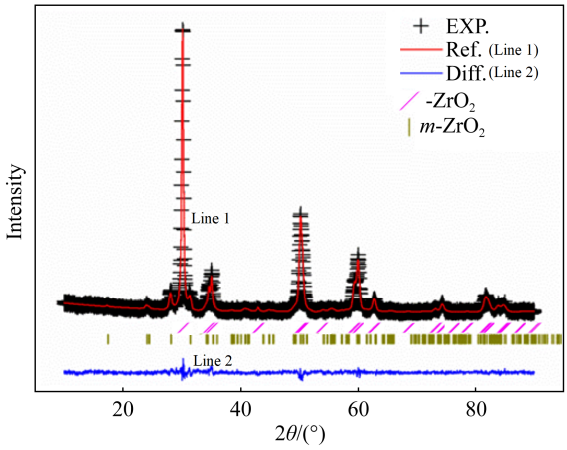


图 1　Y-TZP 粉末 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of Y-TZP powder

所用模具为内径 9.5 mm 的 B_4C 磨具，所用压头为导电、耐压的高强度石墨，压头与 Y-TZP 粉体的接触面垫一层石墨纸。

将 Y-TZP 材料装入烧结模具中，模具装入自建的闪烧烧结平台内。闪烧烧结平台如图 3 所示，通过设置参数该设备可完成闪烧和加压辅助闪烧 2 种实验。该设备可自动记录热压收缩量、闪烧收缩量、闪烧功率，其中烧结收缩量是表征样品体积变化和致密度的直接数值，可用于分析烧结参数对热压收缩量和热压收缩量的影响规律。

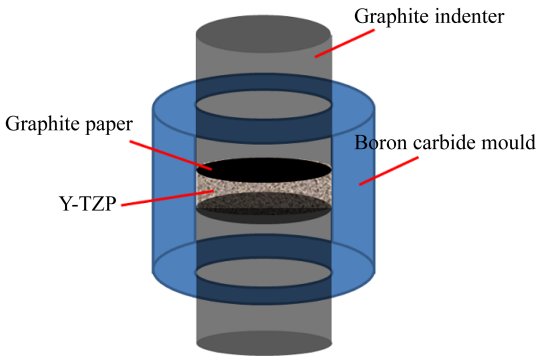


图 2　加压快速烧结模具示意图

Fig. 2　Schematic diagram of pressure flash sintering

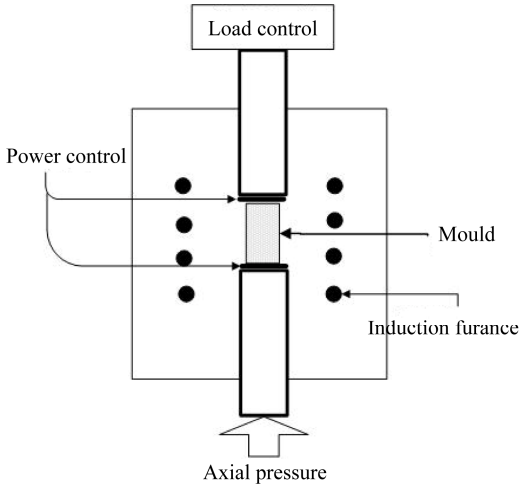


图 3　Y-TZP 粉末烧结设备示意图

Fig. 3　Equipment of pressure flash sintering of Y-TZP powder

采用加压辅助闪烧工艺制备氧化锆陶瓷，并与闪烧试验进行比较。闪烧试验利用石墨发热体将炉内温度线性升温至闪烧温度，并在样品两端加恒定电压 50 V，随着温度升高粉体导电率提高，电流出现瞬间直线增大，同时电源由恒电压模式转变成恒电流 3 A，完成闪烧。加压辅助闪烧在粉体两端施加恒定轴向压力，而后利用石墨发热体将炉内温度升至热压温度，在此温度下进行预定时间的热压烧结，在样片两端施加恒定电压，当温度升高出现电流瞬时增大时，将电源控制由恒电流模式转为恒电流模式，完成热压闪烧烧结。

为了分析温度、电压、电流和压力对闪烧烧结效应的影响规律，按照正交实验选取烧结参数：压力选择 10 MPa，温度选取 930、1 100 ℃和 1 200 ℃，电压选取 50 V 和 70 V，电流选取 3 A 和 5 A。

1.2　样品表征

使用 MAIA3LMU 型真空场发射扫描电子显微

镜对样品的微观组织结构和成分组成进行了分析。采用 X Pert pro 型 X 射线粉末衍射仪分析氧化锆粉体相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 60 kV，管电流 50 mA。

表 1　Y-TZP 粉末烧结实验参数

Table. 1　Parameters of flash sintering of Y-TZP

Sample No.	Pressure/ MPa	Temperture/℃	Holding time/h	Voltage/V	Electric current/A
A				50	3
B	10	930	0.2	50	3
C	10	1 200	0.2	50	3
D	10	1100	0.2	70	5

2　结果与讨论

2.1　Y-TZP 的加压辅助闪烧现象

Y-TZP 粉体闪烧收缩量、闪烧功率和炉体温度随运行时间的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可见，闪烧功率变化趋势从 800 ℃开始随温度转变为指数级加速，变化速率在 880 ℃达到临界点变为瞬间直线上升。发生这种现象的原因为 Y-TZP 粉体在室温下为绝缘体，即使在粉体两端加载 50 V 恒电压情况下，闪烧功率为零。随着温度的升高，粉体逐渐由绝缘体向离子型导体转变，当粉体温度升至 880 ℃，电流出现瞬间直线放大至 3 A (20 s 内)，功率急剧增至峰值(0.089 kW)，在功率放大的瞬间粉体收缩量呈指数级增长，而后电源由恒电压模式转变成横电流 3 A。随着闪烧的持续，粉体温度继续提高，粉体电阻持续降低，在电流强度恒定的情况下，闪烧电压和闪烧功率随之降低，完成了粉体的密实化，烧结总收缩量为 3.1 mm。

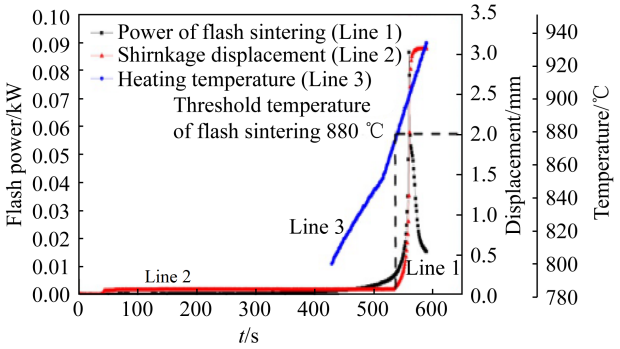


图 4　Y-TZP 粉体闪烧过程的粉体收缩量、闪烧功率和炉体温度随运行时间变化曲线(样品 A)

Fig. 4　Curves of powder shrinkage, flash sintering power and furnace temperature with running time in the process of Y-TZP flash sintering (Sample A)

Y-TZP 粉体加压辅助闪烧收缩量、闪烧功率和炉体温度随运行时间的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可看出，热压辅助闪烧在 930 ℃保温结束后，加载 50 V 恒电压瞬间即发生闪烧。这说明 880 ℃是 Y-TZP 粉体发生闪烧的临界温度，这是因为在此温度下，粉体导电率达到了发生闪烧的临界导电率，在粉体两次恒电压的情况下，粉体出现电流并逐渐增大。

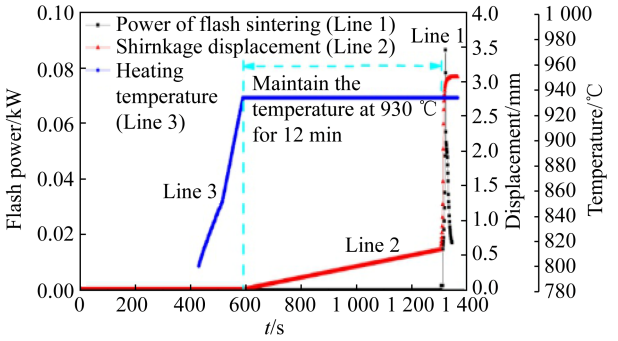


图 5　Y-TZP 粉体加压辅助闪烧过程的粉体收缩量、闪烧功率和炉体温度随运行时间的变化曲线(样品 B)

Fig. 5　Curves of powder shrinkage, flash sintering power and furnace temperature with running time in the process of Y-TZP pressure assisted flash sintering (Sample B)

加压辅助闪烧工艺的收缩量变化曲线与图 4 闪烧工艺相比，粉体烧结收缩量曲线和闪烧功率曲线与热压闪烧相比存在明显的差异。样品 B 闪烧烧结过程中叠加热压效应，第 1 加压辅助闪烧烧结收缩量由 2 部分组成，在 930 ℃保温过程中收缩量等比例增加至 0.6 mm，第 2 在 12 min 保温结束瞬间发生闪烧，收缩量急剧增加至 3.2 mm，大于图 4 工艺中的总收缩量，但是 930 ℃闪烧收缩量为 2.6 mm，相比闪烧工艺的收缩量损失了 0.5 mm。分析表明，热压辅助闪烧能进一步促进闪烧粉体致密化，但是在此热压条件下闪烧收缩量较小，损失了部分闪烧能量。

2.2　温度、电流和电压对加压辅助闪烧致密化的影响

2.2.1　温度对粉体烧结致密化的影响　　图 6 中柱状图为粉体在加压辅助闪烧和热压烧结的总收缩量。由图 6 可见，与 1 600 ℃热压烧结相比，加压辅助闪烧的总收缩量由闪烧收缩量和热压收缩量组成(图中 930、1 100 ℃和 1 200 ℃柱状图所示)。

随着温度的提高，热压效应增大，热压收缩量在总收缩量中的比重增大。然而，随着温度的升高，闪烧收缩量和闪烧功率逐渐降低，在 1 200 ℃闪烧收缩量降至 0.43 mm，与此相应的是闪烧功率降至

0.06 kW，闪烧效应不明显。这说明加压辅助闪烧的保温温度对闪烧致密化的影响较大，这是由于 Y-TZP 粉体的电阻随温度升高而降低，在相同的电流强度下，高温闪烧粉体产生的电阻热较小，降低了烧结的收缩量。因此，在相同的电场强度下，临界闪烧温度(880 ℃)的闪烧能量最大，闪烧效应最明显，可获得最大的闪烧收缩量。

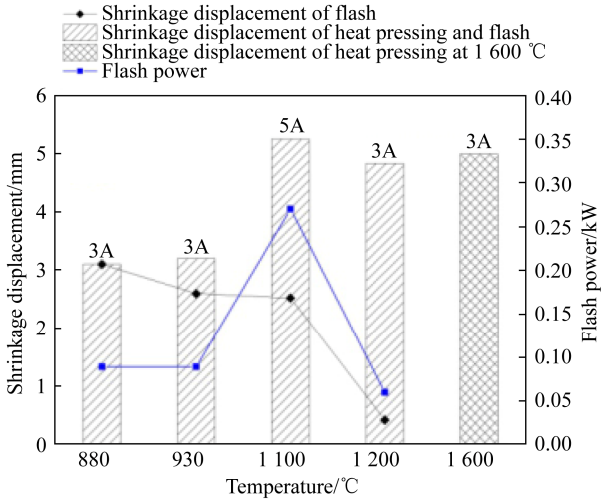


图 6 温度和电流对烧结过程的粉体收缩量和闪烧功率的影响

Fig. 6 Effect of temperature and electric current on shrinkage and flash firing power of powders in sintering process

2.2.2 烧结功率对粉体烧结致密化的影响

通过分析可知闪烧收缩量与闪烧功率(电流强度)的大小成正比。为了弥补高温闪烧功率的降低，将 1 100 ℃热压闪烧电流参数增加至 5 A，由图 6 可知，闪烧功率增至 0.27 kW，大于 880 ℃条件下的闪烧功率。此时闪烧收缩量为 2.5 mm，与 930 ℃/3 A 电流强度下的闪烧收缩量相当。说明在相同温度条件下，增加电流可提高粉体的电阻热，对闪烧致密化的作用较明显，在高温热压条件下，可以通过提高电场电流，增加闪烧峰值功率，部分弥补由于温度升高导致的闪烧效应的消弱。

2.2.3 电压对粉体烧结致密化的影响

将 1 100 ℃加压辅助闪烧电压增加至 70 V，由图 7 可知，闪烧功率和闪烧收缩量无变化，说明电压对加压辅助闪烧致密化的影响不明显。这是因为加热辅助闪烧是通过控制电流强度产生电阻热进行烧结，电阻随着闪烧温度的升高继续降低，因电流是恒定控制的，电压随着闪烧的进行逐渐降低，对瞬时闪烧过程中的影响较小。

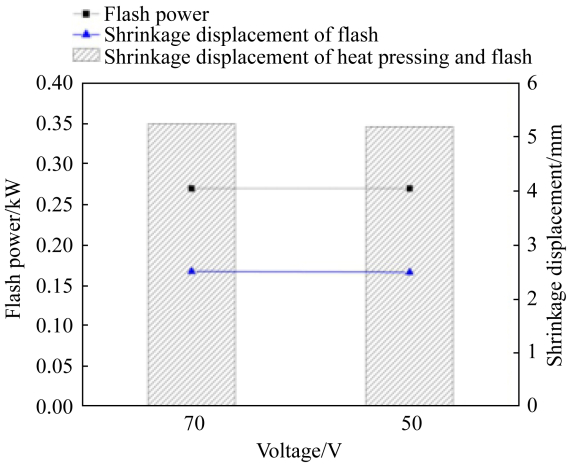
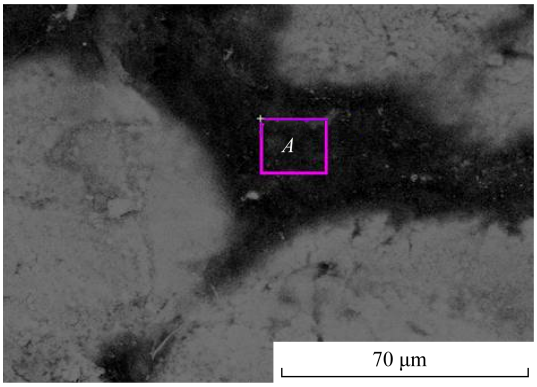


图 7 1 100 ℃电流为 5 A 时电压对烧结过程的粉体收缩量和闪烧功率的影响

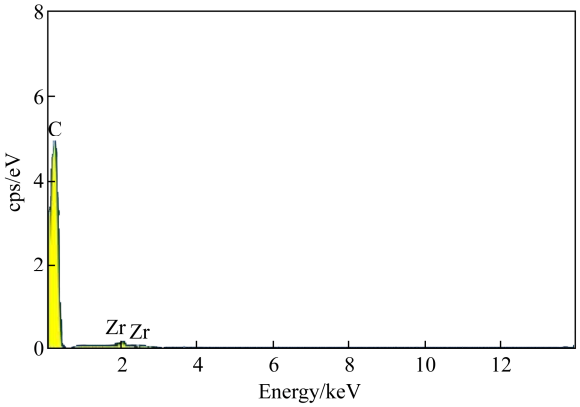
Fig. 7 Effect of voltage on shrinkage and flash firing power of powders in sintering process at 1 100 ℃ under 5 A

2.3 加压辅助闪烧微观组织结构演化

在临界烧结温度下进行高功率闪烧，获得了较大的闪烧收缩量。但是，样品的致密化程度小，微观组织结构变化较大，样品具有明显的宏观裂纹。EDS 分析发现样品的化学成分发生了变化，ZrO_2 粉末与石墨纸垫片发生反应生成了 ZrC (见图 8a~图 8b)。



(a) Microstructure of sample B



(b) EDS spectrum of area *A* in Fig. 8(a)

图 8 组织结构演化及成分变化

Fig. 8 Evolution of structure and components

增加闪烧温度，降低了闪烧效应，提高了热压效应，获得了与热压烧结相近的烧结收缩量(该收缩量由热压烧结和闪烧烧结量叠加而成)，其内部组织结构与热压烧结相同，表面能谱分析证明其成分未发生变化(见图 9a~图 9d)。

2.4　加压辅助闪烧工艺的优化

由上述的分析可知，闪烧过程在压实的颗粒样品上施加直流脉冲电流，利用在粉体颗粒之间瞬时放电所产生的自身发热作用实现烧结，因此可用焦耳热效应和接触点局部热效应进行解释。粉体在压制成型后由于表面张力的作用吸附粘结在一起，颗粒之间的接触面上存在较高的电阻，当电流流过颗粒时，根据欧姆定律会在界面处产生较大的焦耳热。此外，颗粒间的空隙处的气泡受到电压作用时容易被击穿，引起气体放电进而产生大量的热。通过界面的烧结，原本孤立的粉末颗粒逐渐融结生长在一起，形成致密的晶相结构。

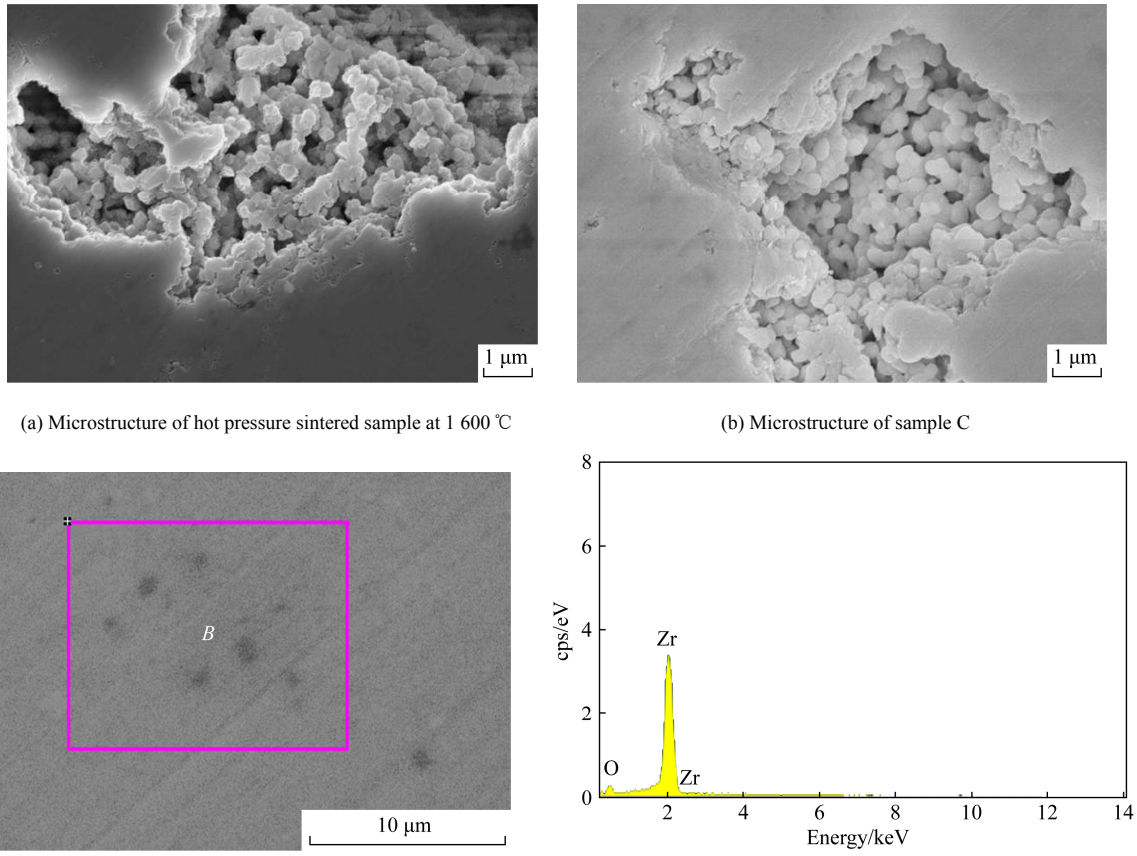
因此为获得最优的闪烧效果，需要优化闪烧烧结温度、电流和压力，以获得最优的致密化程度和微观组织结构。优化思路为：

1) 闪烧温度应控制在临界闪烧温度，保证在相同的闪烧功率下，获得最佳的闪烧收缩量；

2) 控制闪烧电流，通过降低闪烧峰值功率，获得 2.5 mm 以下的闪烧收缩量，保证微观组织结构不发生变化；

3) 将石墨垫片换成化学稳定性更好的 Mo 片，减轻闪烧过程中粉体与垫片的化学反应；

4) 引入二次闪烧效应，在获得合适总烧结收缩量的情况下，通过缩短热压时间提高烧结效率。



(a) Microstructure of hot pressure sintered sample at 1 600 ℃　(b) Microstructure of sample C

(c) Microstructure of sample D　(d) EDS spectrum of area *B* in Fig. 9(c)

图 9　组织结构演化及成分变化

Fig. 9　Evolution of microstructure and components

3　结论

研究了四方氧化锆陶瓷材料的加压辅助闪烧工艺，对比了热压、闪烧和加压辅助闪烧 3 种试验结果，揭示了加压辅助闪烧工艺参数对烧结致密度和微观组织结构的影响，验证了加压辅助闪烧机理。

1) 3Y-TZP 的闪烧临界温度为 880 ℃，在闪烧临界温度以上 3Y-TZP 发生闪烧现象。相同的电场强

度条件下，在闪烧临界温度可获得最大的闪烧收缩量，即闪烧收缩量随温度的升高而降低；

2) 闪烧收缩量与电流强度成正比，随着电流的升高，闪烧峰值功率上升，收缩量增大。闪烧峰值功率与电压强度无关；

3) 临界闪烧温度的高峰值功率闪烧导致了样品的组织结构和成分变化，3Y-TZP 在临界温度闪烧需控制峰值功率和闪烧收缩量控制，即电流强度应低于 3 A；

4) 压实样品在临界烧结温度下瞬时放电快速烧结符合 Joule 热效应和接触点局部热效应。

参考文献:

[1] 陈威, 胡冬力, 顾辉, 等. 稀土稳定四方多晶氧化锆陶瓷相变微结构的表征[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1057–1064.
CHEN Wei, HU Lidong, GU Hui et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1057–1064.

[2] 饶晓晓, 胡树兵. 纳米 ZrO_2 应用现状及前景研究[J]. 材料导报, 2007, 21(Z1): 143–146.
RAO Xiaoxiao, HU Shubin. Mater Rep, 2007, 21(Z1): 143–146.

[3] 樊光娆, 苏海军, 张军, 等. 牙科用氧化锆陶瓷的稳定性、制备工艺及临床应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1263–1272.
FAN Guangrao, SU Haijun, ZHANG Jun, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 1263–1272.

[4] 郭文荣, 包金小, 宋希文. 氧化钇稳定氧化锆四方多晶陶瓷的制备工艺和性能研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2016, 35(3): 216–220.
GUO Wenrong, BAO Jinxiao, SONG Xiwen. IMUST, 2016, 35(3): 216–220.

[5] 薛群虎, 田丽萍, 丁冬梅, 等. 钇稳氧化锆的高温电性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 171–177.
XUE Qunhu, TIAN Liping, DING Dongmei, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 171–177.

[6] 韩敏芳, 彭苏萍, 杨翠柏, 等. 氧化锆纳米粉体烧结性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2004, 12(1): 29–32.
HAN Minfang, PENG Suping, YANG Cuibai, et al. Mater Sci Tech-Lond, 2004, 12(1): 29–32.

[7] 张帆, 王鑫, 张良, 等. ZrO_2陶瓷的微波烧结制备及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 353–357.
ZHANG Fan, WANG Xin, ZHANG Liang, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 353–357.

[8] 傅正义, 季伟, 王为民. 陶瓷材料闪烧技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1211–1219.
FU Zhengyi, JI Wei, WANG Weimin. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1211–1219.

[9] COLOGAN Marco, RASHKOVA Boriana, RAJ Rishi, Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850 ℃ [J]. J Am Ceram, 2010, 93(11): 3556–3559.

[10] COLOGNA Marco, PRETTE L G Andre, RAJ Rishi, Flash-sintering of cublic yttria-stabilized at 750 ℃ for possible use in SOFC manufacturing[J]. J Am Ceram, 2011, 94(2): 316–319.

[11] DOWNS A John, SGLAVO M Vincenzo, Electric field assisted sintering of cublic zirconia at 390 ℃[J]. J Am Ceram, 2013, 96(5): 1342–1344.

[12] MUCCILO R, MUCCILLO E, An experimental setup for shrinkage evaluation during electric field-assisted flash sintering: application to yttria-stabilized zirconia[J]. J Eur Ceram Soc, 2013(33): 515–520.

[13] FRANCIS John, RAJ Rishi, Flash-Sinterforging of nanograin zirconia: field assisted sintering and superplasticity[J]. J Am Ceram, 2012, 95(1): 138–146.