第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200620

四方相氧化锆分步加压辅助闪烧烧结制备及性能

罗 帅，于成伟，鲁仰辉，魏立军

(国家电投集团科学技术研究院有限公司，北京 102209)

摘 要：开发了一种四方相氧化锆陶瓷材料的二次分步加压辅助闪烧烧结工艺，该工艺对加压辅助闪烧工艺进行了优化，消除了临界闪烧温度下高功率闪烧导致的微观组织结构劣化现象。结果表明：多次分步加压辅助闪烧工艺保留了闪烧方法低温、瞬时烧结的优点，规避了复杂生坯压制工序和贵金属电极高昂成本，钇稳氧化锆可通过多次闪烧获得致密化，该工艺烧结温度低于 1 050 ℃，烧结时间小于 200 s，制备的四方氧化锆陶瓷材料的密度达到 90%以上。

关键词：氧化锆；闪烧烧结；低温快速烧结；四方相；多次分步闪烧
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0702–06
网络出版时间：2021–03–16



Preparation and Characterization of Tetragonal Zirconia by Step Pressure Assisted Flash Sintering

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

Abstract: The secondary pressure assisted flash sintering process of tetragonal zirconia ceramics was developed. The process optimized the process and eliminated the deterioration of microstructure caused by high power flash sintering at critical flash temperature. The results show that: the multi-step pressure assisted flash sintering process retains the advantages of low-temperature and instantaneous sintering, avoids the complex green pressing process and the high cost of precious metal electrode. Yttrium stabilized zirconia can be densified by multiple flash sintering. The sintering temperature is lower than 1 050 ℃ and the sintering time is less than 200 s. The density of tetragonal zirconia ceramic material prepared by this process is more than 90%.

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

氧化锆陶瓷因其独特的应力诱导马氏体相变而具有较高的韧性，在冶金、化工、机械、电子和石油等领域的需求很大[1–4]。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)[5–10]。

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，国内外开发出旨在降低烧结温度和缩短烧结时间的电场辅助烧结技术[11–12]，并在电场辅助烧结技术研究过程中发现了 Y-TZP 陶瓷的闪烧烧结现象[13–20]。本课题组在传统闪烧烧结方法上叠加了加压辅助工艺，以 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[21]。发现了氧化锆陶瓷的 880 ℃闪烧临界温度。

在临界闪烧温度下进行高功率闪烧，可获得了较大的闪烧收缩量，但是，临界烧结温度下高功率闪烧改变了材料微观组织结构，样品的致密化程度小，样品具有明显的宏观裂纹。为减小材料微观组织变化，提高闪烧烧结温度至 1 000 ℃以上，此条件

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

下虽然可以避免微观结构损伤，但是，烧结温度升高增大了热压烧结效应，并且限制了低温烧结工艺的使用空间。

在氧化锆加压辅助闪烧性能分析的基础上，对闪烧工艺进行了改进，引入多次分步连续闪烧概念，在临界闪烧温度下进行多次低功率闪烧，分析了闪烧工艺参数对材料致密化、微观组织结构和相组成的影响。

1　实验

1.1　样品制备

采用山东磊宝锆业科技股份有限公司的含 3% (摩尔分数) Y_2O_3 的氧化锆粉，纯度 99.5%，平均粒径 300 nm。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% (质量分数)。

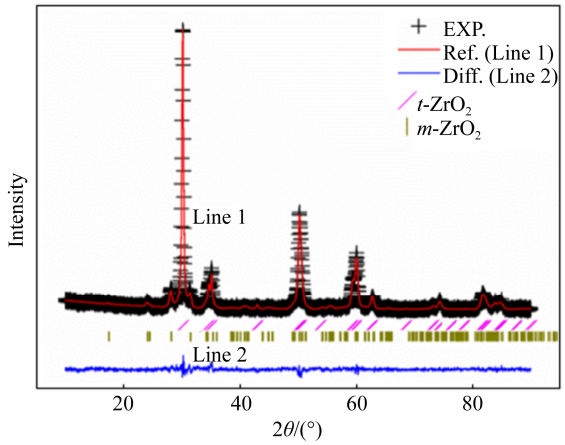


图 1　Y-TZP 粉末 XRD 分析结果

Fig. 1　XRD analysis results of Y-TZP powder

实验所用模具为内径 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导电纸，多次分步加压辅助闪烧采用钼箔。

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加压辅助闪烧和多次分步加压辅助闪烧 2 种实验。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。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。

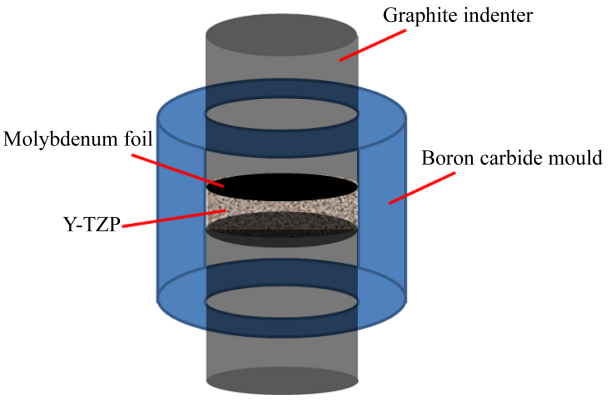


图 2　加压快速烧结模具示意图

Fig. 2　Schematic diagram of pressure flash sintering

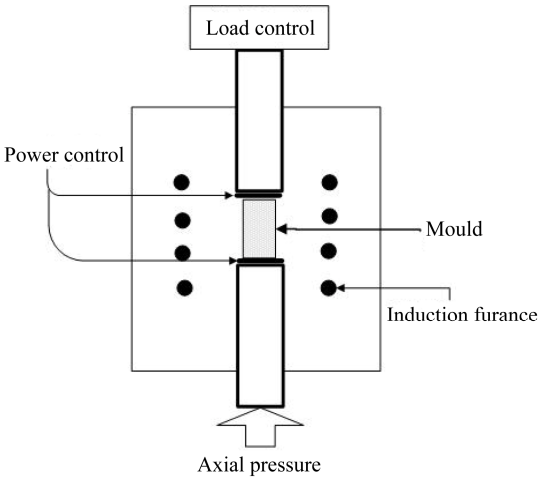


图 3　Y-TZP 粉末烧结设备示意图

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

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。样品 A 为加压辅助闪烧样品，压力选择 10 MPa，温度选取 930 ℃，电压选取 50 V，电流选取 3 A。样品 B 为二次加压辅助闪烧样品，辅助压力增加至 20 MPa。

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	10	930	0.2	50	3
B	20	930	0.083	50	3

1.2 样品表征

采用排水法测定了样品的密度，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。

2 结果与讨论

2.1 Y-TZP 的加压辅助闪烧现象及其性能[21]

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。在 930 ℃保温过程中发生热压烧结，收缩量等比例增加至 0.6 mm。热压辅助闪烧在 930 ℃保温结束后，因超过 880 ℃闪烧临界温度，粉体逐渐由绝缘体向离子型导体转变，加载 50 V 恒电压瞬间，电流出现瞬间直线放大至 3 A (20 s 内)，功率急剧增至峰值(0.087 2 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。加压辅助闪烧烧结收缩量为 3.2 mm，其中热压烧结为 0.6 mm，闪烧收缩量为 2.6 mm。

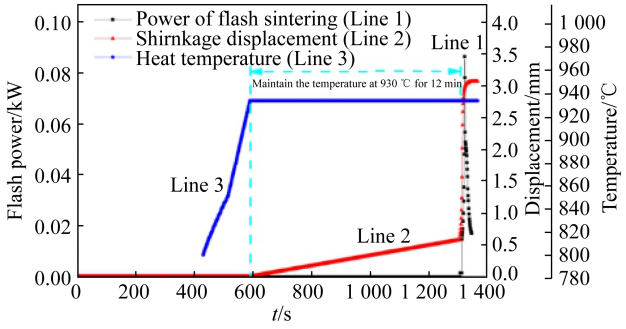
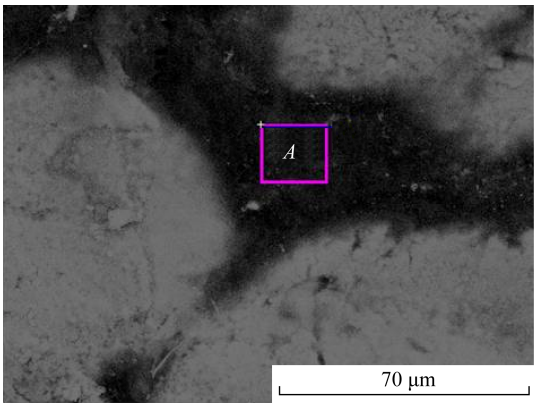


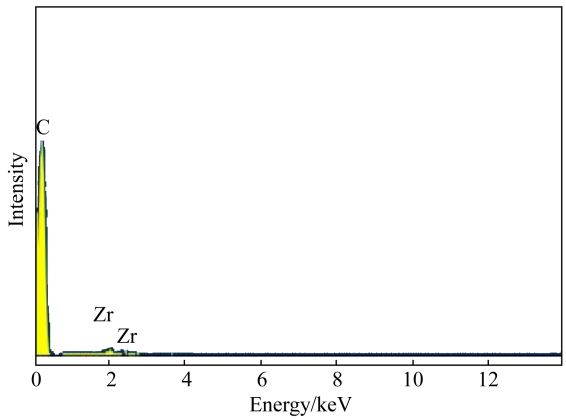
图 4 Y-TZP 粉体加压辅助闪烧过程的粉体收缩量、闪烧功率和炉体温度随运行时间的变化曲线(样品 A)

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

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，相对密度小于 70 %，微观组织结构变化较大，样品具有明显的宏观裂纹。样品晶粒尺寸少于 1 μm，呈现原始粉体形貌特征，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 5a、图 5b)。



(a) Microstructure of sample A



(b) EDS spectrum of area *A* in Fig. 5(a)

图 5 组织结构演化及成分变化(样品 A)

Fig. 5 Evolution of structure and components (Sample A)

2.2 加压辅助闪烧工艺的优化

由上述的分析可知，为获得最优的闪烧效果，需要优化闪烧烧结参数(温度、电流、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附近，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。

5) 为了弥补热压时间减少导致的热压收缩量的减少，增大压力。

将压力增加至 20 MPa，利用石墨发热体将炉内温度升温至 850 ℃，保温 5 min。第 1 阶段闪烧电流上限控制为 2 A，当第 1 阶段闪烧时间达到 130 s 时自动跳跃到第 2 次恒流阶段，设定电流上限值 8 A，

将闪烧功率上限控制在 70 W，第 2 恒电流阶段保持 20 s 后直流电源自动切断，同时炉体自动停止加热。

2.3　Y-TZP 的二次加压辅助闪烧现象及其性能

2.3.1　Y-TZP 的二次加压辅助闪烧现象　Y-TZP 粉体二次加压闪烧收缩量、闪烧功率和炉体温度随运行时间的变化曲线如图 6 所示。在 Y-TZP 粉体加压二次闪烧过程中，施加 20 MPa 压力在 800 ℃以下可获得 1.6 mm 的热压收缩量。在 850 ℃保温 5 min 粉体收缩量无变化，随着温度继续升高，达到临界闪烧温度时电流出现瞬间直线增大的趋势，发生闪烧，在 130 s 时间内获得了 1.9 mm 的第 1 次闪烧收缩量。第 2 次闪烧闪烧功率达到控制上限 70 kW，获得了 1.5 mm 的第 2 次闪烧收缩量。

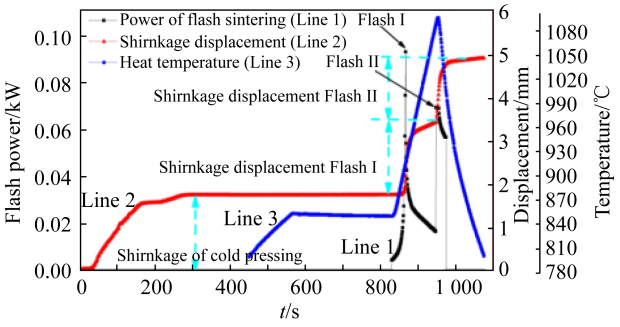


图 6　Y-TZP 粉体二次闪烧过程的粉体收缩量、闪烧功率和炉体温度变化曲线

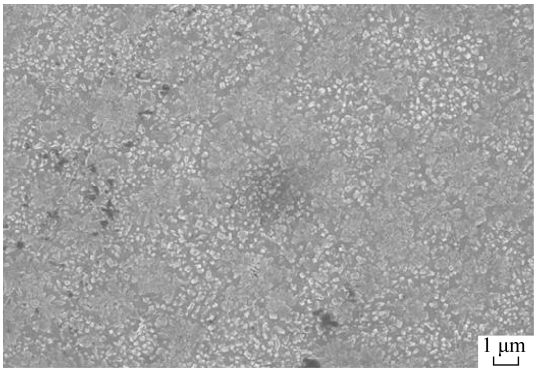
Fig. 6　Curves of powder shrinkage, flash sintering power and furnace temperature with running time in the process of Y-TZP pressure assisted double flash sintering

Y-TZP 粉体加压二次闪烧的总收缩量为 5 mm，与粉体在 1 600 ℃热压烧结收缩量相等[21]。经排水法测定试样的密度发现，加压辅助二次闪烧密度为 5.59 g/cm^3，约为 91.64%TD。

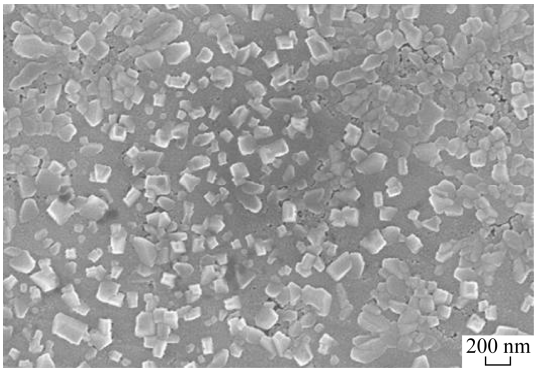
2.3.2　二次加压辅助闪烧微观组织结构演化　加压二次闪烧样品为两相组织，一相为晶粒尺寸较小的基体相，呈现原始粉末颗粒相貌；第二相晶粒尺寸较大，晶粒尺寸 100~150 nm，呈块状弥散分布在基体相中。EDS 选区扫描分析显示样品成为 ZrO_2，未发生粉体与垫片的化学反应。

2.3.3　二次加压辅助闪烧相组成分析　加压二次闪烧样品与原始 YTZP 粉末和 1 600 ℃热压烧结样品的 XRD 对比发现，二次闪烧样品和高温热压烧结类似，跟原始粉末一样都是混合相，加压二次闪烧处理不改变材料的相结构，能够获得了热压烧结相同的效果。

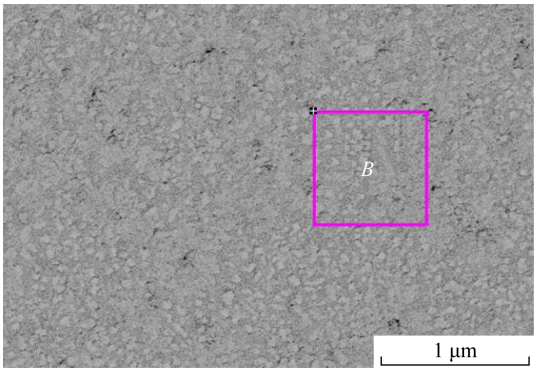
闪烧烧结原理与放电等离子体烧结类似，是在压实的颗粒样品上施加直流脉冲电流，利用在粉体



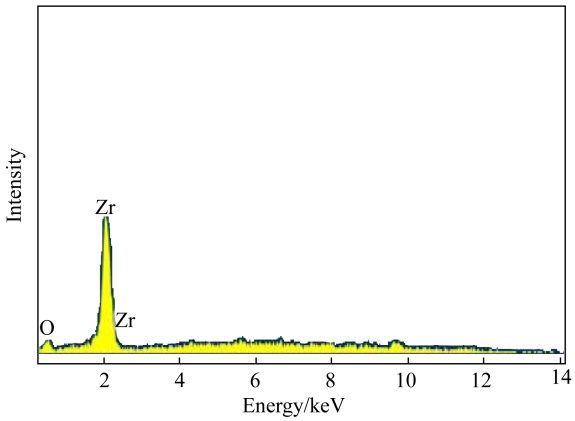
(a) Macrostructure of sample B



(b) Microstructure of sample B



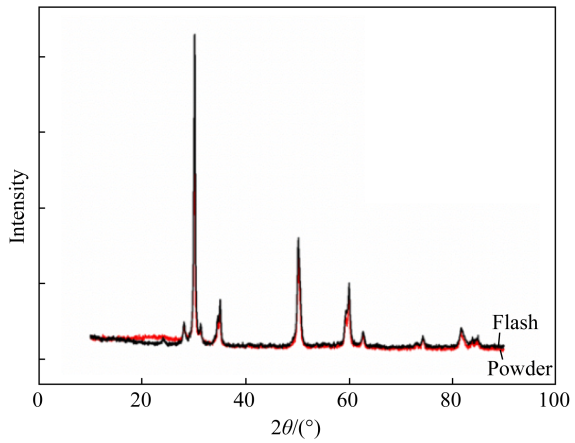
(c) Structure of EDS selection location



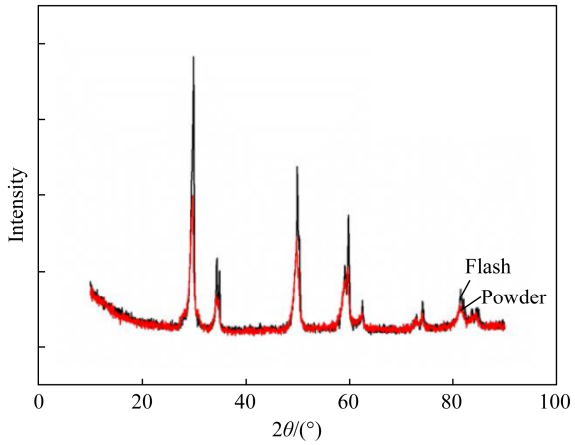
(d) EDS spectrum of area *B* in Fig. 7(c)

图 7　Y-TZP 粉体二次闪烧组织结构及成分变化

Fig. 7　Evolution of structure and components of Y-TZP pressure assisted double flash sintering



(a) Comparison with original powder



(b) Comparison with hot pressing sample

图 8 Y-TZP 粉体二次闪烧样品与原始氧化锆粉末和热压样品 XRD 比较

Fig. 8 XRD comparison of Y-TZP powder with original zirconia powder and hot pressing sample

颗粒之间放电所产生的自身发热作用实现烧结。通过界面的闪烧烧结，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，热压烧结热流方向是由里向外的，有利于氧化锆粉体颗粒界面空隙的气体向表面逸出，这一过程可能在颗粒界面空隙处形成了低压环境，致使熔合颗粒承受局部张应力。四方相在张应力诱导下会发生相变转为单斜相，导致闪烧后样品四方相含量减少。但是，闪烧过程中的相变可吸收裂纹发展的弹性能，制止了裂纹的产生和发展，提高了样品韧性,经测试，其断裂韧性可达 7.2 MPa·m$^{1/2}$。

图 9 中(+)代表 Y-TZP 陶瓷材料 XRD 实验曲线，红线代表精修曲线，蓝线代表实验曲线和精修曲线之差，黑色短竖线代表四方相氧化锆材料的 Bragg 衍射峰位置，绿色短竖线代表单斜氧化锆材料的 Bragg 衍射峰位置。经过精修，发现利用掺杂 3% (质量分数)氧化钇的氧化锆粉末原料经过加压二次闪烧制备得 Y-TZP 陶瓷材料含有少量的单斜相氧化锆，精修计算得到两相的重量比例为：79.8:20.2。

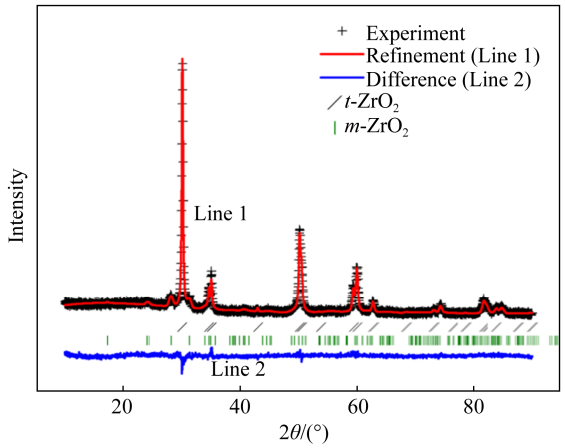


图 9 加压二次闪烧 Y-TZP 陶瓷 XRD 曲线以及 GSAS 精修曲线

Fig. 9 XRD curves and GSAS finishing curves of Y-TZP ceramics (Sample B) by pressure assisted double flash sintering (Sample B)

3 结论

分析了加压辅助闪烧工艺参数(温度、电压、电流、压力)对材料致密度、微观组织结构和相组成的影响，结果表明：烧结收缩量由热压收缩量和闪烧收缩量两部分组成；热压收缩量与压力成正比；温度和闪烧峰值功率是影响闪烧收缩量的决定因素；氧化锆存在恒定的临界闪烧温度，在此温度下可获得最大的闪烧收缩量；电流决定了闪烧峰值功率值。基于影响规律优化了加压辅助闪烧工艺参数，提出了一种多次分步加压辅助闪烧工艺方法，实现了氧化锆陶瓷低温快速烧结(<1 050 ℃)。

1) Y-TZP 粉体加压二次闪烧的总收缩量为 5 mm，与粉体在 1 600 ℃热压烧结收缩量相等。经排水法测定试样的密度发现，加压辅助二次闪烧密度为 5.59 g/cm^3，约为 91.64%；

2) XRD 对比发现，二次闪烧样品和高温热压烧结类似，二次闪烧基本不改变材料的相结构。并且闪烧过程中可吸收裂纹发展的弹性能，制止了裂纹的产生和发展，提高了样品韧性。

3) 二次闪烧能够弥补热压效应的削弱，Y-TZP 可通过多次闪烧获得致密化，该方法烧结温度低于 880 ℃，烧结时间小于 200 s，制备的四方氧化锆陶瓷材料的密度达到 90%以上。

参考文献:

[1] 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 (in Chinese), 2016, 35(3): 216–220.

[2] 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.

[3] 黄勇, 何锦涛, 马天. Al_2O_3 氧化锆陶瓷的制备及其应用[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(6): 11–17.
HUANG Yong, HE Jintao, MA Tian. Rare Metals, 2004, 23(6): 11–17.

[4] 易中周, 单科, 翟凤瑞, 等. Al_2O_3 包覆 ZrO_2 粉体制备的热障涂层材料的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 328–332.
YI Zhongzhou, SHAN Ke, ZHAI Fengrui, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 328–332.

[5] 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 Dongli, GU Hui, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1057–1064.

[6] 孙静, 黄传真, 刘含莲, 等. 稳定氧化锆陶瓷的研究现状[J]. 机械工程材料, 2005, 29(8): 1–3, 25.
SUN Jing, HUANG Chuanzhen, LIU Hanlian, et al. Mater Mech Eng (in Chinese), 2005, 29(8): 1–3, 25.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 甘学贤, 张小珍, 宋秀梅, 等. 微量纳米氧化铝掺杂强化氧化锆陶瓷材料研究[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(4): 535–539.
GAN Xuexian, ZHANG Xiaozhen, SONG Xiumei, et al. J Ceram (in Chinese), 2019, 40(4): 535–539.

[10] 韩敏芳, 杨志宾, 刘泽, 等. 亚微米晶粒氧化钇稳定氧化锆电解质的稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(1): 1–6.
HAN Minfang, YANG Zhibin, LIU Ze, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(1): 1–6.

[11] 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.

[12] 孙义海, 张玉峰, 郭景坤. 低温烧结细晶 Y-TZP[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 357–361.
SUN Yihai, ZHANG Yufeng, GUO Jingkun. J Inorg Mater (in Chinese), 2002, 17(2): 357–361.

[13] 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.

[14] COLOGNA Marco, RASHKOVA Boriana, RAJ Rishi. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850 ℃[J]. J Am Ceram, 2010, 93(11): 3556–3559.

[15] COLOGNA Marco, PRETTE 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.

[16] DOWNS J, SGLAVO V. Electric Field Assisted Sintering of Cublic Zirconia at 390 ℃[J]. J Am Ceram, 2013, 96(5): 1342–1344.

[17] GU Junfeng, FU Zhengyi. Pressure-enhanced desification of TaC ceramics during flash spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 102(1): 98–103.

[18] JI W, Parker B, FALCO S, et al. Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(6): 2547–2551.

[19] BICHAUD E, CHAIX JM, CARRY C, et al. Steil. Flash sintering incubation in Al_2O_3/TZP composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(9): 2587–2592.

[20] CALIMAN L B, BICHAUD E, SOUDANT P, et al. A Simple flash sintering setup under applied mechanical stress and controlled atmosphere[J]. Methods X, 2015, 2: 392–398.

[21] 罗帅, 于成伟, 鲁仰辉. 钇稳氧化锆的加压闪烧烧结工艺探究及优化[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 455–460.
LUO Shuai, YU Chengwei, LU Yanghui. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 455–460.