

亚稳态纳米晶氧化锆片状粉体的制备及冷烧结

张贺新¹, 丁 奇², 范宇驰², 江 莞²

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学功能材料研究中心, 上海 201620)

摘 要: 冷烧结技术自引入以来已有多种陶瓷材料获得了成功制备, 但作为重要结构陶瓷的氧化锆其冷烧结致密度仍然偏低。为了提高冷烧结氧化锆陶瓷的致密度, 采用亚稳态的纳米晶氧化锆片状粉体进行了研究。首先利用氧化石墨烯为模板, 以三(羟甲基)氨基甲烷为沉淀剂制备了含 56% 四方相的片状氧化锆。然后, 从烧结助剂、温度、压力、液相掺量 4 个因素出发探索了对氧化锆致密度以及微观结构的影响。结果表明: 在 HCl 作为烧结助剂、300 °C、500 MPa、液相掺量为 20% (质量分数) 的冷烧结工艺条件下, 实现了约 70% 的致密度, 远高于目前冷烧结氧化锆致密度的报道值。致密度的提升主要得益于烧结中亚稳态氧化锆的相变以及助剂对片状粉体的颗粒重排和溶解-沉淀作用。此外, 孔隙率的降低使得冷烧结氧化锆陶瓷的杨氏模量和抗弯强度分别达到了 24 GPa 和 20 MPa。

关键词: 氧化锆陶瓷; 冷烧结; 致密度; 烧结助剂; 相变

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1819-08

网络出版时间: 2023-05-29



Preparation and Cold Sintering Properties of Metastable Nanocrystalline Zirconia Flake Powders

ZHANG Hexin¹, DING Qi², FAN Yuchi², JIANG Wan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Functional Materials Research Center, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Although some ceramic materials are prepared *via* cold sintering, the relative density of zirconia as an important structural ceramic is still low. To improve the relative density of cold sintered zirconia ceramics, metastable nanocrystal zirconia flakes were used as a starting powder. ZrO₂ sheet containing 56% tetragonal phase was prepared with graphene oxide as a template and trihydroxymethyl aminomethane as a precipitator. The influence of sintering additives, temperature, pressure and liquid content on the relative density and microstructure of ZrO₂ was investigated. The results show that the relative density of approximately 70% is achieved under the condition of cold sintering with HCl as a sintering additive, 300 °C, 500 MPa and liquid content of 20% (in mass fraction), which is much higher than the previously reported relative density of cold sintered zirconia. The increase of relative density is mainly due to the phase transformation of the sintered metastable ZrO₂ and the particle rearrangement and solution-precipitation of the flake powder. The Young modulus and flexural strength of cold-sintered ZrO₂ ceramics are 24 GPa and 20 MPa, respectively, due to the decrease of porosity.

Keywords: zirconia ceramics; cold sintering; relative density; sintering additives; phase transformation

氧化锆(ZrO₂)是一种具有优异的化学、物理、电学和机械性能的陶瓷材料, 在多相催化剂、医疗假体、切割刀片、燃料电池膜以及氧传感器等方面

具有很高的应用价值^[1-5]。ZrO₂ 通常存在 3 种晶相, 即单斜相(m-ZrO₂, 低于 1 170 °C)、四方相(t-ZrO₂, 介于 1 170 °C 和 2 370 °C)和立方相(c-ZrO₂, 高于

收稿日期: 2023-01-12。 修订日期: 2023-01-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52122203)。

第一作者: 张贺新(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 范宇驰(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-01-12. Revised date: 2023-01-27.

First author: ZHANG Hexin (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 908940365@qq.com

Correspondent author: FAN Yuchi (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuchifan@dhu.edu.cn

2 370 °C)。因此, 未掺杂的 ZrO_2 在常温下一般为单斜相, 但当粒径低于临界值也能以亚稳态四方相存在, 呈现出尺寸效应^[6]。 ZrO_2 的传统烧结温度通常需要 1 500 °C 左右, 高温烧结会使 ZrO_2 陶瓷在冷却时发生可逆相变而引起体积膨胀使陶瓷发生开裂。因此, ZrO_2 在烧结时必须掺杂(Y_2O_3 、 CaO 等)以抑制亚稳态的相变。随着陶瓷烧结技术的逐渐发展, 热压、热等静压、SPS 烧结等已用于 ZrO_2 陶瓷的烧结^[7–11], 所有这些都旨在实现良好的致密化和优异的机械性能, 但仍然需要 1 200 °C 以上的烧结温度^[12–13], 其制备过程需要消耗大量的能源。因此, 对于 ZrO_2 这样应用广泛的重要结构陶瓷材料, 降低烧结温度对节能减排有着重要的意义。

自 2016 年冷烧结技术(CSP)引入以来, 因其能在 350 °C 以下的低温实现陶瓷致密化而引起了广泛的关注^[14–18]。一般认为 CSP 是通过粉末中添加的瞬间溶剂来增强颗粒间的溶解扩散, 而非依靠高温扩散实现粉体的烧结。到目前为止, 关于冷烧结氧化锆的报道很少, 且主要是关于掺杂氧化锆的冷烧结研究。Guo 等^[19]采用冷烧结工艺对 8% (摩尔分数) Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 陶瓷(8YSZ)进行了冷烧结, 在 1 200 °C 退火后, 陶瓷密度达到理论密度的 96%, 维氏硬度为 13.6 GPa、断裂韧性为 $2.85 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。Huang 等^[20]利用酸、碱、去离子水对固态电解质 8YSZ 进行冷烧结, 然后退火处理, 结果发现不一致溶解–沉淀机制能促进 8YSZ 陶瓷的机械性能和电化学性能。虽然两者的研究都发现冷烧结能促进氧化锆致密化, 但是都需要高温退火处理, 未经退火处理的 8YSZ 冷烧结致密度都只有 55% 左右。因此, ZrO_2 的冷烧结致密度还有很大的提升空间。迄今为止, 还没有关于纯 ZrO_2 陶瓷冷烧结的报道, 因此研究纯 ZrO_2 的冷烧结具有学术和应用价值。

本研究利用氧化石墨烯(GO)为模板合成的片状纯 ZrO_2 进行冷烧结。独特的片状结构具有优异的性质^[21]。一方面, 压力下片状结构的粉体可以增加堆积密度, 增大坯体密度; 另一方面, 片状粉体晶粒较小, 尺寸效应会使粉体含有四方相亚稳态, 有可能通过相变导致的体积变化进一步增大密度。实验通过控制不同的条件, 即烧结助剂(H_2O 、 HCl 、 NaOH)、烧结压力(350~550 MPa)、烧结温度(150~350 °C)、液相掺量(5%~25%, 质量分数) 4 个因素, 探索对纯 ZrO_2 陶瓷的致密度与微观结构的影响。

1 实验

1.1 片状 ZrO_2 粉体的制备

取 50 mL GO 溶液(1.5 mg/mL), 加入到盛有 500 mL 去离子水的单口圆底烧瓶中, 将 GO 溶液放置超声机中超声 1 h, 随后放置油浴锅中常温下搅拌 30 min。取 6 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 原料, 加入到 200 mL 去离子水中搅拌至透明, 然后逐滴将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入到 GO 中搅拌。1 h 后加入三(羟甲基)氨基甲烷(Tris), 调节 pH 值至 7.5, 将加热台温度升至 90 °C, 继续搅拌 3 h, 然后关闭加热台, 自然冷却至室温。将获得的产物进行离心, 用去离子水洗涤数次后, 在温度为 -45 °C 和压力为 1 Pa 的条件下冷冻干燥 72 h, 得到 $\text{GO}/\text{Zr}(\text{OH})_4$ 粉体。将粉体放置于马弗炉中, 升温至 700 °C 并煅烧 2 h 除去 GO, 得到片状 ZrO_2 粉体。

1.2 ZrO_2 的冷烧结工艺

采用冷烧结工艺制备 ZrO_2 陶瓷。首先称量 0.8 g ZrO_2 粉体, 加入研钵中, 将质量分数为 5%~25% 的溶液(H_2O 、2 mol/L HCl 、2 mol/L NaOH)分 2 次加入到研钵中并用研杵均匀研磨。然后将研磨好的粉体放入到直径为 10 mm 的磨具中, 随后手动加压至 350~550 MPa。然后打开温控台的开关, 设置温度范围为 150~350 °C, 保温 20 min。保温结束后设置温度为 20 °C, 温度降至常温后取出样品并用砂纸打磨 ZrO_2 陶瓷表面残留的碳纸, 得到 ZrO_2 陶瓷。在探索冷烧结条件(温度、时间、溶剂种类、液相掺量)的过程中, 每次只改变其中的 1 个因素, 通过正交实验以分析不同条件下 ZrO_2 陶瓷的性能, 探索 ZrO_2 的冷烧结工艺。

1.3 ZrO_2 的相对密度与微观结构表征

利用卡尺法测得 ZrO_2 陶瓷的密度^[22]。首先利用游标卡尺测得块体的直径与厚度, 采用 BSA124S-CW 型电子天平测其质量, 利用式(1)得到实测密度, 最后利用式(2)计算出陶瓷的相对密度(致密度)。

$$\rho = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (1)$$

$$D = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (2)$$

其中: ρ 为陶瓷实测密度; m 为样品质量; r 为样品半径; h 为样品高度; D 为陶瓷的相对密度; ρ_0 为 ZrO_2 陶瓷理论密度(通过 XRD 计算单斜相与四方相的含量, 然后乘上各自的理论密度加权平均)。

采用 DX-2700BH 型 X 射线衍射仪器(XRD)分

析纯 ZrO_2 烧结前后的物相。四方(t)相和单斜(m)的体积含量利用式(3)和式(4)计算:

$$f_t = \frac{I(111)_t}{I(111)_t + I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}1)_m} \quad (3)$$

$$f_m = \frac{I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}1)_m}{I(111)_t + I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}1)_m} \quad (4)$$

其中: $I(111)_t$ 为四方相的衍射峰强度; $I(111)_m$ 、 $I(\bar{1}\bar{1}1)_m$ 为单斜相的衍射峰强度。

采用 NETZSCH 型热分析仪从室温至 800 °C 的空气中以 5 °C/min 的加热速率进行热重分析(TG)和差示扫描量热分析(DSC)。采用 Talos F200S 型场发射透射电镜(TEM)观察粉体的形貌以及晶粒大小。采用 MAIA3 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察粉末和块体断面的形貌。采用 UMS-100 型高级超声材料表征系统测试材料的杨氏模量。采用改性小冲压试验法(MSP)测试材料的抗弯强度^[23]。断裂强度 f 可由式(5)得到:

$$f = \frac{3P_{\max}}{2\pi t^2} \left[1 - \frac{1-\nu^2}{4} \cdot \frac{b^2}{a^2} + (1+\nu) \ln\left(\frac{a}{b}\right) \right] \quad (5)$$

其中: $P_{\max}$ 为破坏载荷; ν 为 Poisson 比; a 为承载模内孔半径; b 为圆柱形压头直径; t 为试样厚度。

2 结果与讨论

2.1 片状 ZrO_2 粉体煅烧温度的确定

图 1 为 GO/Zr(OH)_4 的 TG 和 DSC 曲线。为获得合适的热处理制度, 采用 700 °C 的热处理温度, 并在空气中煅烧 2 h, 以除去 GO 得到片状 ZrO_2 。由图 1 可见, 温度升至 700 °C 后, 质量损失逐渐平稳, 整个过程质量损失率约 32%, 质量损失过程包括 GO 的分解和 Zr(OH)_4 的分解。250 °C 之前, 质量损失约 8%, 这与消除物理吸附水与有机物相关。250~600 °C 质量损失 20%, 这与 Zr(OH)_4 脱去结合水以及 GO 的含氧官能团的热分解有关。600~700 °C 质量损失约 4%, 这主要与 GO 碳骨架燃烧有关。DSC 在 298 °C 以及 624 °C 处有 2 个放热峰, 这归因于含氧官能团的断裂而从 GO 纳米层释放 CO 和 CO_2 。624 °C 处的放热峰值归因于石墨烯纳米片中碳骨架的整个降解以及 ZrO_2 结晶。400~500 °C 左右的宽吸热峰归因于 Zr(OH)_4 的脱水。

2.2 粉体的微观结构分析

图 2 为粉体煅烧前后的 SEM 照片。由图 2 可见, 煅烧前后的粉体都有明显的层状褶皱结构, 显然利用 GO 为模板的方法成功的获得了片状的纯 ZrO_2 。粉体煅烧前, GO 表面成核的 Zr(OH)_4 沿着 GO 表面

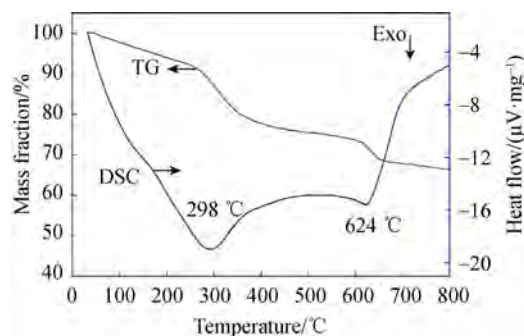
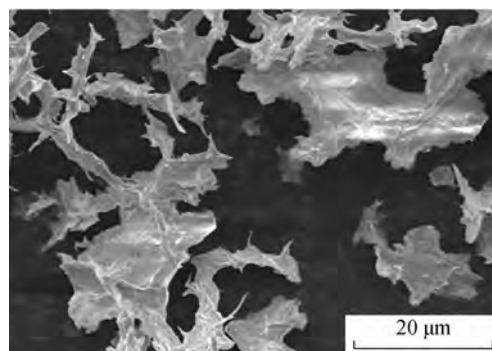
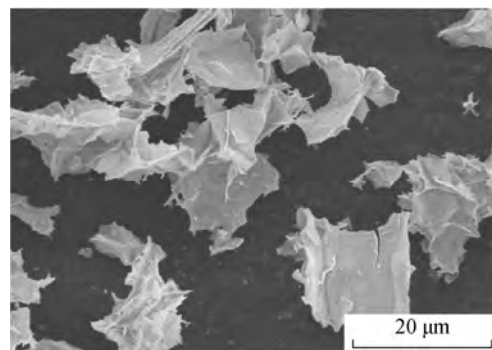


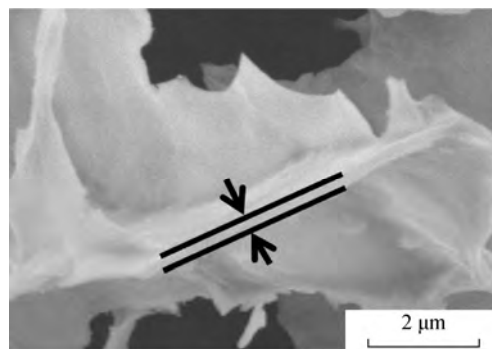
图 1 GO/Zr(OH)_4 的 TG 和 DSC 曲线
Fig. 1 TG and DSC curves of GO/Zr(OH)_4



(a) SEM image of GO/Zr(OH)_4 powder



(b) SEM image of ZrO_2 powder



(c) Thickness of flake ZrO_2 powder

图 2 ZrO_2 粉体煅烧前与煅烧后的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of ZrO_2 powder before and after calcination

排列。700 °C 煅烧后, GO 完全分解, Zr(OH)_4 则脱水分解成片状 ZrO_2 。经测量, ZrO_2 的尺寸约 3~13 μm, 厚度约 250~400 nm, 表明 ZrO_2 具有较高

的径厚比。值得注意的是,片状粉体合成的过程中选择 Tris 作为沉淀剂极为重要。一方面,Tris 相较于其他沉淀剂(NaOH、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等)有较小的 pK_a 值,碱性较弱,可防止独立的大颗粒沉淀生成。另一方面,Tris 能与溶液中 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水解形成的 HCl 形成缓冲对 Tris-HCl,使溶液的 pH 值稳定,这有利于 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在 GO 表面均匀成核长大。

图 3 为片状 ZrO_2 的 TEM、HR-TEM、选区电子衍射照片以及粒径分布与晶体结构模型图。图 3a 的 TEM 照片表明 ZrO_2 具有大尺寸的片状褶皱结构。通过图 3b 可得到片状 ZrO_2 晶粒尺寸大小。实际上,每一层片状 ZrO_2 都是由许多细小的晶粒所组成。经统计, ZrO_2 的晶粒尺寸约 17.4 nm,细小的晶粒赋予了粉体较高的烧结活性。图 3d 的 HR-TEM 显示出明显的晶格条纹以及不同的晶面间距,表明片状 ZrO_2 具有较高的结晶度,并含有四方相和单斜相的

混合相。晶面间距 0.26、0.29 nm 分别对应 t- ZrO_2 的(002)晶面与(111)晶面,晶面间距 0.37、0.32、0.36 nm 分别对应 m- ZrO_2 的晶面(011)、(111)与(110)。图 3e 的 SAED 图也显示出片状 ZrO_2 具有 t 相与 m 相,通过计算衍射环半径的大小可得到对应的晶面,其中半径为 2.75、3.16、3.81 nm 的衍射环分别对应 m- ZrO_2 的晶面(110)、 $(\bar{1}\bar{1}1)_m$ 、(002),半径为 3.40 nm 的衍射环则对应 t- ZrO_2 的晶面(111)。由于亚稳态 t 相易发生可逆相变,因此纯 ZrO_2 在室温下一般为 m 相。但是,如果晶粒尺寸低于某一临界微晶尺寸(10~50 nm),t 相也能在室温下稳定存在。通过 TEM 能发现片状 ZrO_2 的晶粒尺寸在 17.4 nm 左右,这使其含有 t 相。而细小的晶粒主要归因于 GO 表面承载的有机官能团能够提供很多成核位点,使得 Tris 条件下制备的 ZrO_2 前驱体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 能在氧化石墨烯表面均匀成核生长,从而细化晶粒。

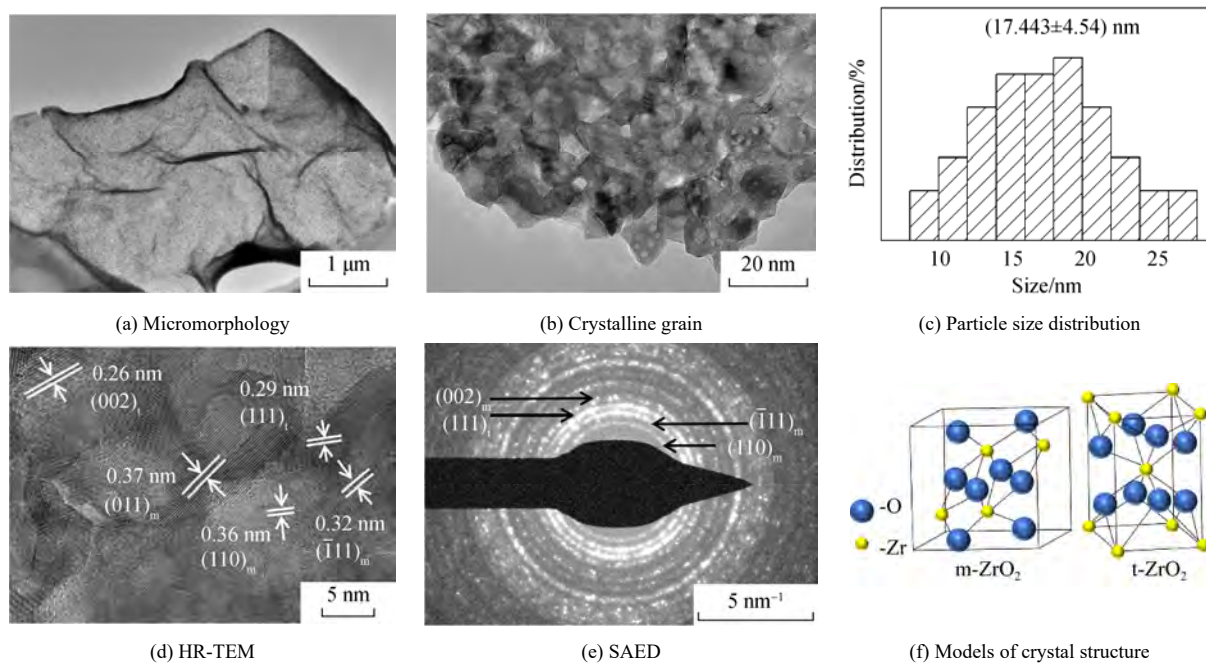


图 3 ZrO_2 粉体的 TEM、HR-TEM、SAED 照片以及粒径分布和晶体结构模型图

Fig. 3 TEM, HR-TEM, SAED images, size distribution and crystal structure models of ZrO_2 powder

2.3 粉体冷烧结前后的物相变化

图 4 为 ZrO_2 冷烧结前后的 XRD 谱。衍射角为 28.2° 与 31.5° 分别对应 m- ZrO_2 的 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 晶面与(111)晶面,衍射角 30.3° 对应 t- ZrO_2 的(111)面。通过式(3)与式(4)可计算出四方相与单斜相的体积含量。结果表明,纯 ZrO_2 粉体的 t 相含 56%, m 相含 44%。然而,经过 300°C 烧结后, t 相含量减少, m 相含量增加。不引入液相烧结后的 t 相为 18%, 加入去离子水后 t 相为 16%, 加入 NaOH 后 t 相为 13%, 加入

HCl 后 t 相为 12%。造成 t 相转变成 m 相的主要原因在于高压易引起 ZrO_2 发生马氏体相变,造成体积膨胀。值得注意的是,在溶剂引入的条件下, t 相转变更多,这和溶剂与 ZrO_2 晶格反应有关。水在加速四方到单斜相转变方面也起着重要作用。很早之前,Guo 等^[24]就已提出,水分子可与 ZrO_2 中的 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 键发生化学反应。Murase 等^[25]报告的水蒸气辅助晶体生长的早期观察结果明确表明,水相和 ZrO_2 纳米晶颗粒之间存在促进溶解-沉淀过程。相比较于

其他溶剂, HCl 溶液对 Zr—O—Zr 键破坏更大, 相变最多, 强酸对 ZrO_2 的溶解也最大, 导致 HCl 引起的溶解-沉淀更显著, 这有利于提升 ZrO_2 的致密度。

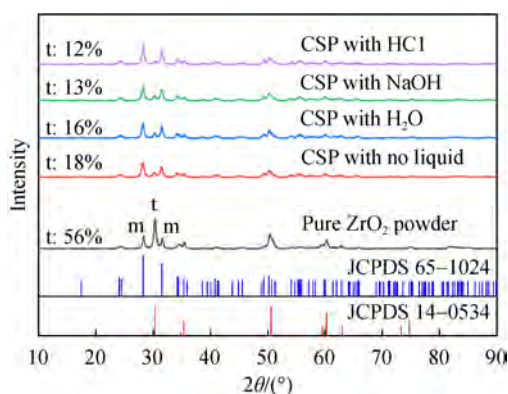


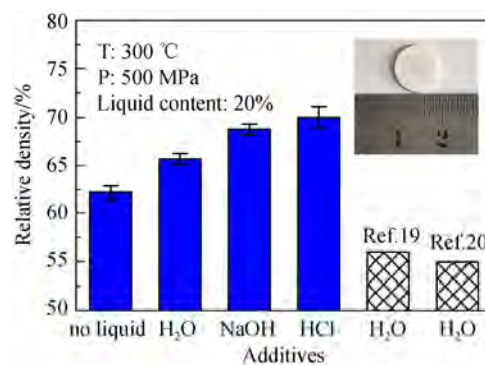
图 4 ZrO_2 陶瓷冷烧结前后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of ZrO_2 ceramics before and after cold sintering

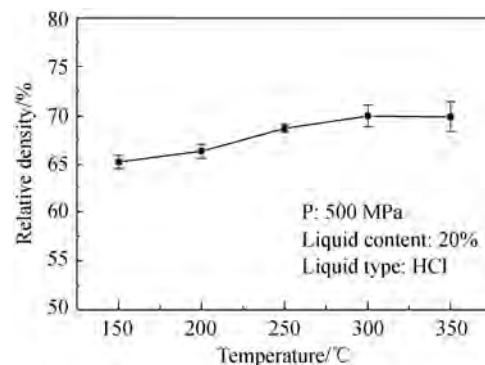
2.4 冷烧结后 ZrO_2 的相对密度

在冷烧结过程中, 烧结助剂至关重要。一方面, 烧结助剂能润湿陶瓷粉体表面, 减小粉体之间的摩擦。另一方面, 陶瓷粉体在压实过程中会在溶剂中有一定的溶解度, 并以无定形或结晶的形式沉淀, 从而促进致密化。此外, 溶剂为溶质原子扩散提供了更容易的途径, 从而使物质传输更有效、更快。图 5a 为烧结助剂对 ZrO_2 致密度的影响。由图 5a 可见, 在不加任何溶剂的情况下, 氧化锆只能获得约 62% 的致密度, 而加入 H_2O 、 NaOH 、 HCl 分别使 ZrO_2 陶瓷获得 66%、69%、70% 的致密度, 显然加入溶剂能显著的促进氧化锆致密化, 瞬态液相在动力学上加速了传质, 有利于颗粒的压实。相比之下, HCl 使 ZrO_2 获得了最高的致密度。分析认为, HCl 能更好的活化粉体表面, 提高了粉体的表面能, 减少了粉体摩擦, 改善了颗粒重排和粉体堆积, 而且 ZrO_2 在酸性条件下溶解度最高^[20], 有利于溶解-沉淀的发生。此外, 伴随 t 相的转变也会促使晶粒体积膨胀, 增加颗粒接触面积, 提升致密度。

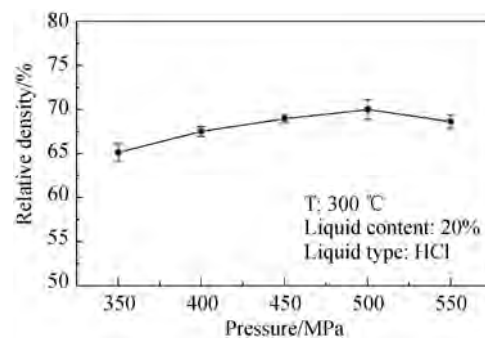
图 5b 为温度对 ZrO_2 致密度的影响。根据冷烧结定义, 实验温度小于 350°C , 通过调整温度 $150\sim 350^\circ\text{C}$ 并测量致密度, 发现致密度随温度增加先上升后平稳。当温度为 150°C 时, ZrO_2 致密度仅为 65% 左右, 而 300°C 时致密度最高约 70%。虽然温度幅度只有 150°C , 但是也能引起致密度约 5% 的变化, 这是因为增加温度能提供热能促进原子扩散从而增加致密度, 较高的温度能促进热激活机制。在传统烧结中, 粉末固结的驱动力是由达到的高温所产生



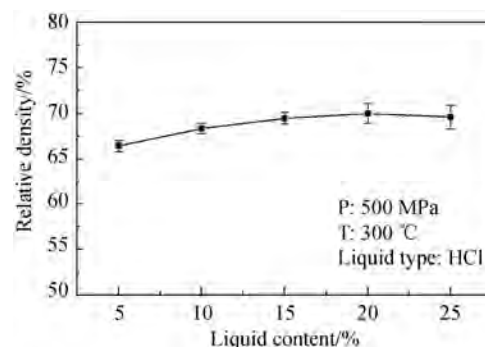
(a) Effect of additives



(b) Effect of temperature



(c) Effect of pressure



(d) Effect of liquid content

图 5 烧结助剂、温度、压力、液相掺量对 ZrO_2 陶瓷致密度的影响

Fig. 5 Influence of additives, temperature, pressure and liquid content on the relative density of ZrO_2 ceramics

的热能提供的, 但在冷烧结过程中, 由于施加了巨大的压力, 压力提供了粉体烧结的驱动力, 因此控

制压力至关重要。图 5c 为压力对 ZrO_2 致密度的影响,致密度随压力增加而呈现先增大后减小的趋势。当压力为 500 MPa 时,可获得最高 70% 的致密度。压力小于 500 MPa 时,冷烧结驱动力不够,高于 500 MPa 时,样品容易发生层状开裂,造成致密度下降。图 5d 为液相掺量对 ZrO_2 致密度的影响,最佳的烧结助剂掺量为 20%。烧结助剂掺量小于 20% 则促进颗粒重排和润滑作用较少,对粉体溶解—沉淀有限,烧结助剂掺量过多不利于陶瓷的成

型和致密化。

2.5 ZrO_2 陶瓷的微观结构与力学性能分析

图 6 为 ZrO_2 陶瓷在不同烧结助剂下的断面照片。由图 6 可见,干压烧结下的 ZrO_2 陶瓷断面呈现出较多的孔隙,溶剂的加入有效提高了致密度。相较于 H_2O 与 NaOH , HCl 提高致密度较为明显,其断面呈现的孔隙最少,断面也更光滑。显然,酸性溶液的引入有效提高了粉体表面活性,促进了溶解—沉淀发生,改善了粉体堆积密度。此外,通过分析

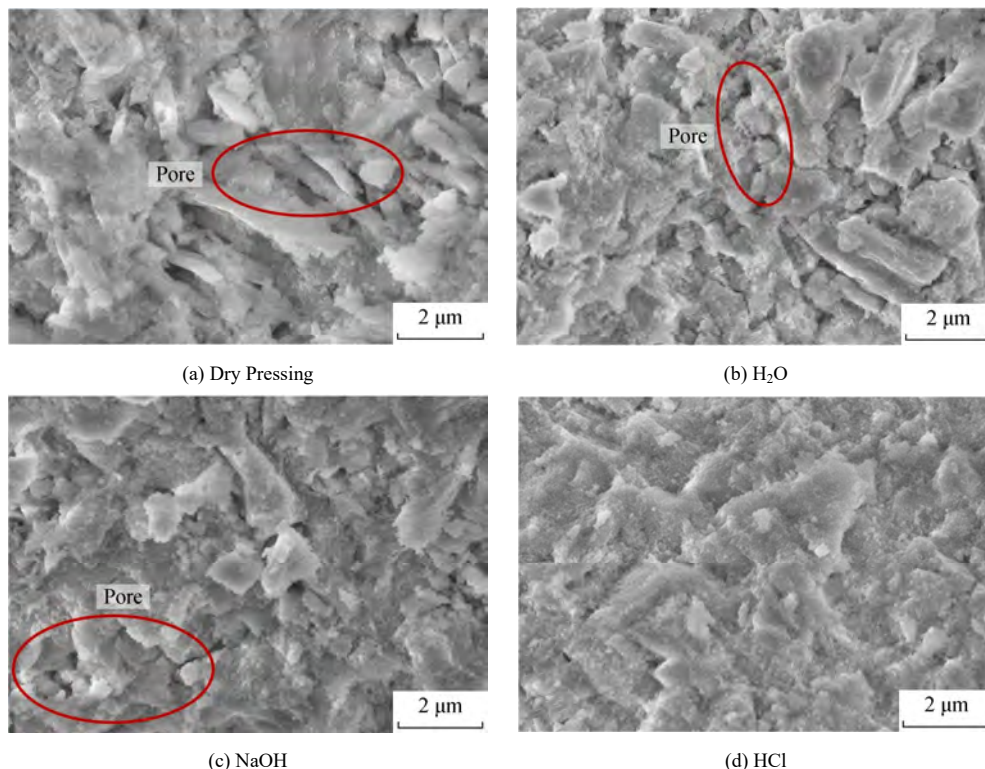


图 6 不同烧结助剂下 ZrO_2 陶瓷断面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of ZrO_2 ceramics fracture surface with different sintering additives

冷烧结前后物相的变化(图 4),易知 HCl 对 ZrO_2 的 t 相转变起着促进作用,相变过程中的体积膨胀会增加颗粒之间的接触面积,促进致密化。但值得注意的是,断面的晶粒长大现象并不明显,这需要进一步提高温度,促进晶粒长大。

图 7 为烧结助剂对 ZrO_2 陶瓷的弹性模量和抗弯强度的影响。不加烧结助剂得到的 ZrO_2 陶瓷弹性模量为 13 GPa,抗弯强度仅为 12 MPa 左右,加入 H_2O 、 NaOH 、 HCl 可使 ZrO_2 陶瓷分别获得 20、22、24 GPa 的 Young's 模量和 15、18、20 MPa 的抗弯强度。弹性模量和抗弯强度的提升归因于致密度的提高,粒子间作用力的加强有利于提升材料抵抗弯曲和变形的能力。

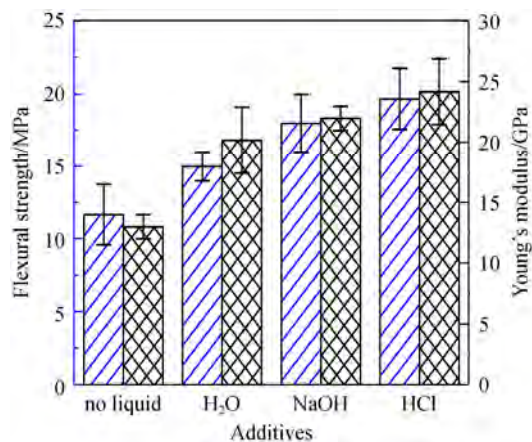


图 7 烧结助剂对 ZrO_2 陶瓷力学性能的影响

Fig. 7 Effect of sintering additives on mechanical properties of ZrO_2 ceramics

3 结论

1) 利用氧化石墨烯为模板, 以 Tris 为沉淀剂成功合成了含 56% (体积分数) 四方相的纳米晶片状 ZrO_2 粉体, 并主要探讨了不同助剂对冷烧结 ZrO_2 陶瓷的影响。结果表明, 不加助剂烧结后的 ZrO_2 四方相含 18%, 致密度为 62%, 而加入烧结助剂 H_2O 、 NaOH 、 HCl 后, ZrO_2 的四方相分别为 16%、13%、12%, 致密度分别为 66%、69%、70%, 都高于文献报道的冷烧结氧化锆致密度。致密度的提升得益于不掺杂的纳米晶 ZrO_2 片状粉体具有高的堆积密度, 并且溶剂能促进颗粒的重排和溶解-沉淀。此外, 有可能通过高压溶剂的作用使亚稳态相变, 造成体积增大, 进一步提升致密度。

2) 通过控制不同的温度、压力、液相掺量, 得到了适宜的冷烧结 ZrO_2 条件, 即 300 °C 的烧结温度, 500 MPa 的烧结压力和 20% (质量分数) 的液相掺量。温度的升高促进了原子的扩散, 有利于致密度的提升。压力的增加提升了颗粒接触的面积, 但压力过大容易导致陶瓷层状开裂。另外, 液相添加量应当适宜, 液相掺量少不利于颗粒的重排和溶解-沉淀, 液相掺量过多则不利于粉体相互接触和致密化。

3) 烧结助剂的引入提高了 ZrO_2 陶瓷的力学性能, 以 HCl 为烧结助剂冷烧结的 ZrO_2 陶瓷具有最高的抗弯强度与杨氏模量, 分别达到了 20 MPa 与 24 GPa。力学性能的提升归因于液相的加入降低了孔隙率, 从而促进了颗粒间的作用力, 发挥了冷烧结的优势。

参考文献:

- [1] OGUNTUYI S D, JOHNSON O T, SHONGWE M B, et al. The effects of sintering additives on the ceramic matrix composite of ZrO_2 : Microstructure, densification, and mechanical properties—a review[J]. *Adv Appl Ceram*, 2021, 120(5–8): 319–335.
- [2] GIONCO C, PAGANINI M C, GIAMELLO E, et al. Cerium-doped zirconium dioxide, a visible-light-sensitive photoactive material of third generation[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(3): 447–451.
- [3] SUN Q, YANG L, YANG W, et al. Microstructure evolution and bonding mechanism of ZrO_2 ceramic and Ti–6Al–4V alloy joints brazed by Bi_2O_3 – B_2O_3 – ZnO glass paste[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(13): 5953–5963.
- [4] PAZHANI R, KUMAR H P, VARGHESE A, et al. Synthesis, vacuum sintering and dielectric characterization of zirconia (t- ZrO_2) nanopowder[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(24): 6819–6823.
- [5] YANG C, JIN Z, CHEN X, et al. Modified wet chemical method synthesis of nano- ZrO_2 and its application in preparing membranes[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(10): 13432–13439.
- [6] YANG C, WEN J, CHEN X, et al. Modified hydrothermal treatment route for high-yield preparation of nanosized ZrO_2 [J]. *Ceram Int*, 2020, 46(12): 19807–19814.
- [7] SHI W, GUAN S, LI X, et al. Achievement of high electric performances for bismuth titanate-based piezoceramics via hot press sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(15): 6968–6976.
- [8] KIM J I, KIM J, LEE S M, et al. Low-temperature hot-press sintering of AlN ceramics with MgO – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 glass additives for ceramic heater applications[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(18): 26022–26027.
- [9] MAROS M B, NÉMETH A K. Wear maps of HIP sintered Si_3N_4 /MLG nanocomposites for unlike paired tribosystems under ball-on-disc dry sliding conditions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(14): 4357–4369.
- [10] AGUIRRE T G, LAMM B W, CRAMER C L, et al. Zirconium-diboride silicon-carbide composites: A review[J]. *Ceram Int*, 2021, 48(2022): 7344–7361.
- [11] SAHEB N, IQBAL Z, KHALIL A, et al. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: A review[J]. *J Nanomater*, 2012, 2012: 1–13.
- [12] CHEN G, LING Y, LI Q, et al. Stability properties and structural characteristics of CaO-partially stabilized zirconia ceramics synthesized from fused ZrO_2 by microwave sintering[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 16842–16848.
- [13] CHEN L, JIA C, WANG K. Spark plasma sintering of high-toughness ZrO_2 materials doped with yttrium[J]. *Rare Met*, 2008, 27(5): 479–483.
- [14] GUO H, GUO J, BAKER A, et al. Hydrothermal-assisted cold sintering process: A new guidance for low-temperature ceramic sintering[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(32): 20909–20915.
- [15] NDAYISHIMIYE A, BANG S H, SPIERS C J, et al. Reassessing cold sintering in the framework of pressure solution theory[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 43(1): 1–13.
- [16] LIU Y, SUN Q, WANG D, et al. Development of the cold sintering process and its application in solid-state lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 393(31): 193–203.
- [17] NDAYISHIMIYE A, SENGUL M Y, SADA T, et al. Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways[J]. *Open Ceram*, 2020, 2: 100019.
- [18] 冯静静, 章游然, 马名生, 等. 冷烧结技术的研究现状及发展趋[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(2): 125–136.
FENG Jingjing, ZHANG Youran, MA Mingsheng, et al. *J Inorg Mater(in Chinese)*, 2023, 38(2): 125–136.
- [19] GUO H, BAYER T J M, GUO J, et al. Cold sintering process for 8 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(5): 2303–2308.
- [20] HUANG Y, HUANG K, ZHOU S, et al. Influence of incongruent dissolution-precipitation on 8YSZ ceramics during cold sintering process[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(5): 2362–2369.
- [21] ZHAO H, ZHU Y, LI F, et al. A Generalized Strategy for the Synthesis of Large-Size Ultrathin Two-Dimensional Metal Oxide Nanosheets[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(30): 8766–8770.
- [22] 田仕, 王为民, 张帆, 等. 致密陶瓷材料密度和气孔率的测试方[J]. *理化检验(物理分册)*, 2011, 47(8): 476–479.
TIAN Shi, WANG Weimin, ZHANG Fan, et al. *Phys Test Chem Anal*

Part A Phys Test (in Chinese), 2011, 47(8): 476–479.

- [23] 颜鹏, 范宇驰, 王连军, 等. 改性小冲压实验法在陶瓷力学性能评价中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1065–1072.

YAN Peng, FAN Yuchi, WANG Lianjun, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1065–1072.

- [24] GUO H, BAYER T J M, GUO J, et al. Current progress and

perspectives of applying cold sintering process to ZrO_2 -based ceramics[J]. Scr Mater, 2017, 136: 141–148.

- [25] MURASE Y, KATO E Preparation of zirconia whiskers from zirconium hydroxide in sulfuric acid solutions under hydrothermal conditions at 200 degrees C[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(11): 2705–2706.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



张贺新, 东华大学材料学硕士研究生, 研究方向主要为 ZrO_2 陶瓷材料以及生物陶瓷材料的冷烧结制备与力学性能研究。所在课题组的研究项目为新型结构-功能一体化复相陶瓷。



范宇驰, 东华大学功能材料研究中心副主任, 研究员, 博士生导师。国家优秀青年基金、上海市高校特聘教授(东方学者)、上海市浦江人才计划(A类)获得者。任 Interdisciplinary Materials, International Journal of Applied Ceramic Technology, Crystals 等期刊编委, Journal of Materiomics, Journal of Materials and Technology 及《无机材料学报》等期刊青年编委。主持多个国家自然科学基金项目及上海市教委重大项目。荣获上海市自然科学二等奖等。迄今为止, 在 Adv. Energy Mater., Adv. Funct. Mater., Adv. Sci., Small, ACS Appl. Mater. Inter., Carbon, Acta Mater. 等期刊共发表了 SCI 收录论文共 70 余篇。主要研究领域包括: 结构-功能一体化复相陶瓷材料, 超低温烧结技术, 陶瓷基吸波/电磁屏蔽材料, 热电能源转换材料等。