

氧化钇稳定氧化锆多孔陶瓷的制备与性能

胡良发¹ 汪长安¹ 孙陈诚² 鲁胜² 胡子君²

(1 清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷及精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室, 北京 100076)

文 摘 以叔丁醇为溶剂, 采用凝胶注模成型方法, 制备出防/隔热的摩尔分数为 8% $Y_2O_3-ZrO_2$ (8YSZ) 多孔陶瓷。在浆料中初始固相含量固定为 10% 体积分数的基础上, 研究了烧结温度对 8YSZ 陶瓷材料的气孔率、开气孔率、孔径尺寸分布及显微结构的影响, 分析了压缩强度、热导率与结构之间的关系。通过改变烧结温度, 所制备的 8YSZ 多孔陶瓷的气孔率为 65%~74%, 孔隙分布均匀, 平均孔径为 0.68~1.82 μm , 压缩强度为 7.92~13.15 MPa, 室温热导率[最低可达 0.053 W/(m·K)], 比相应的致密陶瓷[~2.2 W/(m·K)]低一个数量级, 且随着气孔率的增加而降低。

关键词 凝胶注模成型, ZrO_2 , 多孔陶瓷, 气孔率, 压缩强度, 热导率

Fabrication and Properties of Porous Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics

Hu Liangfa¹ Wang Changan¹ Sun Chencheng² Lu Sheng² Hu Zijun²

(1 State Key Lab. of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Porous yttria-stabilized zirconia (8 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$, 8YSZ) ceramics was fabricated by tert-butyl alcohol (TBA)-based gel-casting process. At a fixed solid loading of 10 vol% of the initial slurry, the influence of sintering temperature on the porosity, open porosity, pore size distribution and microstructure was discussed. The relationship between compressive strength, room temperature thermal conductivity and microstructure was also discussed. Porous 8YSZ ceramics with high porosity ranging from 65% to 74% was fabricated by adjusting sintering temperature. A uniform pore size distribution was observed, and the mean pore size ranged from 0.68 to 1.82 μm . The compressive strengths of porous 8YSZ ceramics were between 7.92 and 13.15 MPa. The thermal conductivity of porous 8YSZ ceramics at room temperature (as low as 0.053 W/m·K) was one order of magnitude lower than that of dense 8YSZ ceramics (~2.2 W/m·K), and decreased with increasing sintering temperature.

Key words Gel-casting, ZrO_2 , Porous ceramics, Porosity, Compressive strength, Thermal conductivity

1 引言

航天飞行器和工程结构材料(如涡轮机叶片、喷气式引擎等)在恶劣的环境中需要特殊的材料给予保护^[1~4]。这些保护层材料不仅要使被保护材料不受腐蚀、磨损和冲蚀,还要起到隔热的作用。尤其是当这些保护层材料在作为耐热结构时,要承受极端的高温、高压和热循环的环境。目前,保护层主要用到的材料有: Al_2O_3 、 TiO_2 、 $CaO/MgO+ZrO_2$ 、氧化钇稳定氧化锆(YSZ)、 CeO_2+YSZ 、 ZrO_2 、 $La_2Zr_2O_7$ 、莫来

石等^[4]。其中,YSZ 陶瓷材料因具有熔点高、硬度高、抗热震稳定性好、密度低、热导率低、线胀系数接近金属材料、强度和韧性高、耐化学腐蚀等优点而被广泛使用。

将氧化锆基材料制成多孔陶瓷可进一步降低热导率,减小密度。同时,多孔陶瓷中的孔结构还可以缓解热膨胀不匹配造成的应力。氧化锆多孔陶瓷的制备方法主要有颗粒堆积法^[5]和造孔剂法^[6]。以叔丁醇为溶剂的凝胶注模成型工艺是近年来提出的制

收稿日期:2009-09-20

基金项目:国家自然科学基金项目(90816019);863 计划(2007AA03Z435);973 计划(2006CB605207-2)

作者简介:胡良发,1986 年出生,硕士研究生,主要从事多孔陶瓷的研究。E-mail: huliangfa@gmail.com

备多孔陶瓷的一种新方法。在该工艺中,有机单体和交联剂溶解在比水更容易挥发的叔丁醇(溶剂)中,形成预混液。预混液与基体粉料混合均匀后,在催化剂和引发剂的作用下,有机单体和交联剂实现交联聚合,在基体中形成三维网络结构,制备出结构均匀的陶瓷坯体。在干燥和烧结过程中,随着叔丁醇的快速挥发和有机物的分解,在坯体中形成均匀分布的气孔结构。陈瑞峰等^[7]采用该方法制备的氧化铝多孔陶瓷不仅气孔率高、孔隙结构均匀而且具有优异的力学性能。

本文以微米级摩尔分数为 8% $Y_2O_3 - ZrO_2$ (8YSZ)粉料为原料,采用叔丁醇凝胶注模成型工艺制备出了氧化锆多孔陶瓷。研究了烧结温度对 8YSZ 陶瓷材料的气孔率、开气孔率、孔径尺寸大小及分布及显微结构的影响,分析了压缩强度、热导率与结构之间的关系。

2 实验

以 8YSZ($d_{50} = 1.25 \mu m$,比表面积 $6.49 m^2/g$)为原料。以丙烯酰胺(AM)为单体,N,N'-二亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)为交联剂,叔丁醇(TBA)为溶剂。催化剂和引发剂分别为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)和过硫酸铵(APS),以上试剂均为分析纯。

制备工艺主要包括配制预混液、凝胶注模成型、干燥、有机物分解和烧结。10%(体积分数)的 8YSZ 粉料和 90%(体积分数)的预混液(单体,交联剂和叔丁醇)均匀混合(行星球磨 5 h),形成固相体积分数为 10%的浆料。将催化剂和引发剂加入浆料,搅拌均匀,倒入模具中,在适当的温度固化 1 h,干燥 12 h 后脱模。在固化和干燥过程中,单体发生聚合,同时叔丁醇不断挥发,最终形成具有一定强度的陶瓷坯体。将充分干燥的坯体放置在烧结炉中进行烧结。在 600℃保温 2 h,使聚合物充分分解。再缓慢升至预定温度(1 400、1 450、1 500、1 550℃),保温 2 h。样品随炉冷却到室温后取出。

采用阿基米德排水法测定样品气孔率和开气孔率;孔径分布采用 AutoPoreVI9500 型全自动压汞仪进行检测;采用岛津 ShinadzuSSX550 型扫描电镜观察样品的微观结构;在 WDW3020 万能试验机上测定材料的压缩强度;室温热导率的测定采用物理性能检测系统(PPMS)。

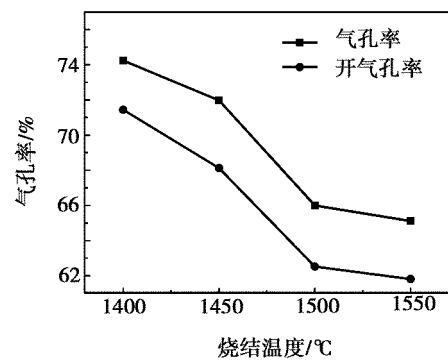
3 结果及讨论

3.1 气孔率和孔径分布

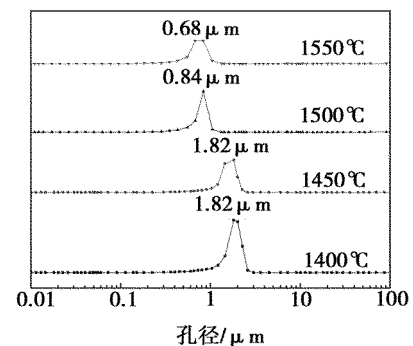
不同烧结温度条件下 8YSZ 多孔陶瓷的气孔率和开气孔率如图 1(a)所示。随烧结温度由 1 400℃提高到 1 550℃,8YSZ 多孔陶瓷的气孔率和开气孔

率明显下降,分别由 74.2%和 71.4%降低到 65.1%和 61.8%,且具有相似的下降趋势。随着烧结温度的提高,烧结致密化程度增加,导致了 8YSZ 多孔陶瓷的密度的增加和气孔率的降低。

图 1(b)是不同烧结温度下制备的多孔 8YSZ 陶瓷的孔径分布图。可以看出:(1)不同烧结温度下制备的多孔 8YSZ 陶瓷的孔径均呈很窄的单峰分布,表明试样中的气孔分布很均匀;(2)随着烧结温度的提高,平均孔径和峰下积分面积(表示气孔的体积分数)都逐渐减小。随着烧结温度的提高,材料的烧结程度增加,颗粒在长大的同时逐渐相互靠近,从而导致了平均孔径和气孔率的减小。



(a) 气孔率



(b) 孔径分布

图 1 不同温度下烧结的 8YSZ 多孔陶瓷的气孔率及孔径分布

Fig. 1 Porosity and pore size distribution of porous 8YSZ ceramics at different sintering temperatures

3.2 显微结构

图 2 为不同烧结温度条件下 8YSZ 多孔陶瓷烧结试样的 SEM 图片。可以看出,相邻颗粒在表面接触处相互搭接融合,形成烧结颈结构。气孔相互贯通,形成三维网络结构。随着烧结温度的提高,颗粒不断长大且气孔率降低。这种趋势与图 1(b)中 8YSZ 多孔陶瓷试样的孔径分布的结果一致。这种结构与工艺中气孔的形成过程密切相关:与常用的以水为溶剂相比,叔丁醇由于饱和蒸汽压高,在干燥过程中更易挥发,挥发后留出空间形成了不规则形状孔

隙结构,孔隙分布均匀,呈相互连通状,颗粒间由于缠绕有聚丙烯酰胺长链结构,可以保证坯体具有较高的强度;脱脂过程结束后,聚丙烯酰胺完全分解,颗粒相互搭接,形成松散的三维网络结构。烧结过程中,颗粒间相互靠近、扩散,结构趋于致密,形成烧颈结构。叔丁醇和聚丙烯酰胺从试样内部沿不同的路径传递到试样外面后留下的空间形成相互贯通的孔隙结构。

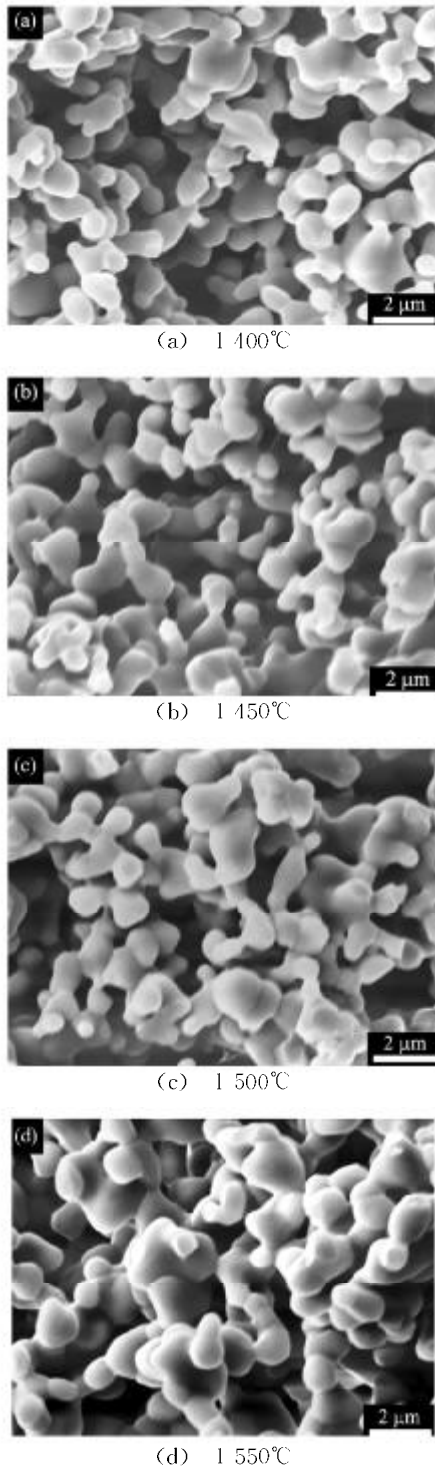


图2 不同烧结温度条件下8YSZ多孔陶瓷烧结试样的显微结构

Fig.2 SEM images of porous 8YSZ specimens with

different sintering temperatures

3.3 气孔率对压缩强度的影响

8YSZ多孔陶瓷的压缩强度与气孔率的关系如图3所示。8YSZ多孔陶瓷的压缩强度随气孔率的增加而降低。当气孔率由66.0%增加到74.2%,相应的压缩强度由13.15 MPa降低到7.92 MP。

Rice等^[8]提出了一种表达材料强度与其气孔率的相互关系的方法,如公式(1)所示:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (1)$$

式中, σ_0 为完全致密材料的强度; P 为气孔率; b 是与材料结构和组成有关的参数,决定了材料强度随气孔率增加而降低的敏感性的大小。当气孔率在一定范围内时, b 值越小,相应材料强度对气孔率变化的敏感性越弱,有利于制备出气孔率高且强度损失小的多孔材料。根据公式(1)对压缩强度和气孔率的试验结果进行拟合,拟合结果如图3所示。其中, b 值为4.8,比莫来石多孔陶瓷的 b 值^[9]小,表明本工艺制备的8YSZ多孔陶瓷的强度对气孔率的敏感性明显降低了。

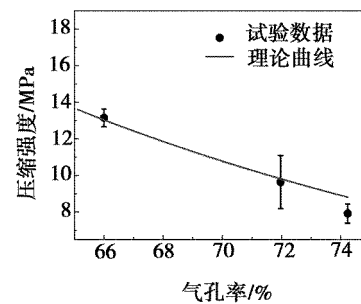


图3 8YSZ多孔陶瓷压缩强度与气孔率的关系

Fig.3 Relationship between compressive strength and porosity of porous 8YSZ ceramics

3.4 室温热导率

8YSZ多孔陶瓷的室温热导率与气孔率的关系如图4所示。8YSZ多孔陶瓷的室温热导率比致密陶瓷[~2.2 W/(m·K)]低一个数量级,且随着气孔率的增加而降低,从气孔率为65.1%时的0.157 W/(m·K)降低至气孔率为74.2%时的0.053 W/(m·K)。8YSZ较低的热导率与其结构相关:8YSZ多孔陶瓷气孔率高,存在于这些气孔中的空气是一种良好的热绝缘材料。这些气孔形成了对热传导的阻碍;同时,8YSZ多孔陶瓷中微米和亚微米级的气孔-颗粒界面起到显著的声子和光子散射作用。

针对两相材料的室温热导率随气孔率的变化规律,James^[10]提出了有效介质模型(EMT):

$$(1-v) \frac{k_1 - k_e}{k_1 + 2k_e} + v_2 \frac{k_2 - k_e}{k_2 + 2k_e} = 0 \quad (2)$$

式中, k 和 v 分别表示室温热导率和体积分数。下标 e , 1 和 2 分别代表两相材料、组分 1、组分 2。8YSZ 致密陶瓷和空气的热导率分别为 0.026 和 1.8 W/(m·K)^[11~12]。根据 EMT 模型计算的热导率曲线如图 4 所示, 可以看出所制备的 8YSZ 多孔陶瓷的室温热导率数据与模型计算曲线符合较好。这可以从 8YSZ 多孔陶瓷的结构得到解释。8YSZ 多孔陶瓷中气孔相互贯通, 陶瓷颗粒相互联结, 形成均匀分布的三维网络结构。EMT 模型可以很好的预测具有这种结构特点的两相材料的热导率随气孔率的变化规律。

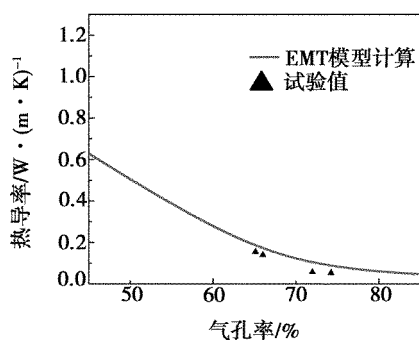


图 4 8YSZ 多孔陶瓷的室温热导率与气孔率的关系
Fig.4 Relationship between room temperature thermal conductivity and porosity of porous 8YSZ ceramics

4 结论

基于叔丁醇基凝胶注模成型工艺, 成功制备出高气孔率、高强度、低导热的 8YSZ 多孔陶瓷。其孔隙结构形成于干燥过程中叔丁醇的快速挥发和脱脂过程中聚丙烯酰胺的分解。通过改变烧结温度, 所制备的 8YSZ 多孔陶瓷的气孔率为 65%~74%, 孔隙分布均匀, 孔径单一, 平均孔径在 0.68~1.82 μm , 相应的压缩强度控制在 7.92~13.15 MPa。8YSZ 多孔陶瓷的室温热导率[最低可达 0.053 W/(m·K)]比致密陶瓷[~2.2 W/(m·K)]低一个数量级, 且随着气孔率的增加而降低。室温热导率—气孔率的变化关系与 EMT 理论曲线符合较好。

参考文献

- 1 Miller R A. Current status of thermal barrier coatings-an overview. *Surface & Coatings Technology*, 1987; 30: 1
- 2 Meier S M, Gupta D K, Sheffer K D. Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas-turbine engines. *JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 1991; 43: 50
- 3 Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*, 2001; 46: 505
- 4 Cao X Q, Vassch R, Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004; 24: 1
- 5 陈常连, 沈强, 李俊国等. 具有密度梯度氧化锆多孔陶瓷的制备研究. *稀有金属材料与工程*, 2007; 36: 553
- 6 王海. 二氧化锆多孔陶瓷的制备. *中国陶瓷工业*, 2006; 13: 7
- 7 Chen R F, Huang Y, Wang C A et al. Ceramics with ultra-low density fabricated by gelcasting: an unconventional view. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007; 90: 3424
- 8 Rice R W. Comparison of stress-connection versus minimum solid area based mechanical property porosity relations. *Journal of Materials Science*, 1993; 28: 2187
- 9 She J H, Ohji T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2003; 80: 610
- 10 James K C, Simon J L, David J T et al. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005; 48: 2150
- 11 Cao X Q, Vassch R, Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004; 24: 1
- 12 Weast R C. *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th ed. Cleveland, Ohio: CRC Press, 1974

(编辑 任涛)