

[文章编号] 1004- 0609(2000)04- 0506- 05

# Ti-ZrO<sub>2</sub> 系金属陶瓷性能与显微结构<sup>①</sup>

滕立东<sup>1, 2</sup>, 王福明<sup>1</sup>, 李文超<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 物理化学系, 北京 100083; 2. 山东轻工学院 无机材料系, 济南 250100)

**[摘要]** 通过对 Ti-O-N 和 Zr-O-N 体系的热力学计算, 绘制了 Ti-Zr-O-N 系的热力学参数状态图, 根据 Ti 和 ZrO<sub>2</sub> 两相的稳定共存区确定了材料合成的热力学条件。采用常压烧结工艺制备了不同组分配比的 Ti-ZrO<sub>2</sub> 系金属陶瓷, 研究了组成配比的变化对材料性能和显微结构的影响。结果表明, 随着 Ti 含量的增加, 材料的相对密度和抗弯强度均出现极小值, Ti 含量在 50%~75% (体积分数, 下同) 之间是材料的力学性能弱点区。Ti-ZrO<sub>2</sub> 系金属陶瓷由金属 Ti 相, 四方 ZrO<sub>2</sub> 相和少量的单斜 ZrO<sub>2</sub> 相组成, Ti 的存在能促进四方 ZrO<sub>2</sub> 向单斜 ZrO<sub>2</sub> 的马氏体相变过程, 合成条件下组元 Ti 和 ZrO<sub>2</sub> 之间不发生化学反应, 具有良好的化学相容性。

**[关键词]** Ti-ZrO<sub>2</sub> 体系; 金属陶瓷; 热物理性能; 相变; 显微结构

**[中图分类号]** TB333; TF125.4

**[文献标识码]** A

钛金属及其合金具有比重小、强度高、耐高温、抗腐蚀等优点, 是航空航天工业的重要结构材料。以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为稳定剂的四方氧化锆多晶陶瓷(Y-TZP) 具有较小的导热率和较大的热膨胀系数, 同时具有较好的力学性能和抗热震性能, 是理想的高温隔热材料。将 ZrO<sub>2</sub> 与金属复合已成为热障型梯度复合材料的重要研究方向, 文献已报道了 ZrO<sub>2</sub>/不锈钢<sup>[1, 2]</sup>、ZrO<sub>2</sub>/Ni<sup>[3, 4]</sup>、ZrO<sub>2</sub>/Mo<sup>[5]</sup> 系梯度功能材料的研究工作, 但目前国内外尚未见有关 ZrO<sub>2</sub>/Ti 系复合材料的报道。Y-TZP 与金属 Ti 之间具有十分匹配的热膨胀系数<sup>[6]</sup>, 满足相间热力学共存性要求。本文通过 ZrO<sub>2</sub>-Ti 体系的热力学分析确定了材料合成的工艺条件, 采用常压烧结法合成了不同组分配比的复合材料, 研究了材料的组成、结构和性能之间的关系, 这一基础研究对于开发新型的 Ti-ZrO<sub>2</sub> 系热障梯度功能材料具有重要的指导意义。

## 1 Ti-ZrO<sub>2</sub> 金属陶瓷合成条件的确定

钛是一种非常活泼的金属<sup>[7]</sup>, 如何有效地防止钛在烧结过程中的氧化和氮化, 是 Ti-ZrO<sub>2</sub> 复合材料常压合成的关键, 为此在合成温度下(温度为 1800K) 对 Ti-O-N 和 Zr-O-N 两个体系进行了热力学计算, 采用的热力学数据由 JANAF 热力学数据

表拟合而得<sup>[8]</sup>。图 1 是根据计算结果绘制的 Ti-O-N 和 Zr-O-N 系热力学参数状态叠加图。1800K 时 Ti 和 ZrO<sub>2</sub> 二相稳定共存区如图 1 中的阴影部分所示, 共存区内氧和氮的分压应分别控制在  $7.26 \times 10^{-24} \text{ MPa} < p_{\text{O}_2} < 1.59 \times 10^{-23} \text{ MPa}$ ,  $\lg(p_{\text{N}_2}/p^0) < \lg(p_{\text{O}_2}/p^0) + 32.07$ 。因此, 要在 1800K 下合成 Ti-ZrO<sub>2</sub> 金属陶瓷, 必须在高纯氩气气氛中进行, 并采用特定的埋粉条件进一步降低氩气中杂质气体的含量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 样品的制备和烧结

实验所用的原料 Ti 为粒度小于 35 μm 的钛粉, ZrO<sub>2</sub> 为 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (摩尔分数) 稳定的四方氧化锆粉末, 粒度小于 0.1 μm。将 ZrO<sub>2</sub> 和 Ti 按表 1 中的体积分数称量后, 再加入少量的粘结剂和分散剂进行球磨混合, 时间为 5h, 所得料浆经干燥细磨后加入适量的水, 用 150 MPa 的压力将粉料成型为 47.5 mm × 7.5 mm × 6.5 mm 的条状样品, 样品烘干后在高温钼丝炉中烧结, 烧结温度为 1400~1650 °C。

### 2.2 复合材料的热物理性能测试

采用阿基米德法精确测量各试样的实际密度, 并根据线性混合物法则计算各试样的理论密度, 再用实际密度与理论密度的比值计算材料的相对密

① [基金项目] 国家九五攻关项目(96-522-01-20)

[收稿日期] 1999-12-20; [修订日期] 2000-03-20

[作者简介] 滕立东(1965-), 男, 副教授, 在读博士。

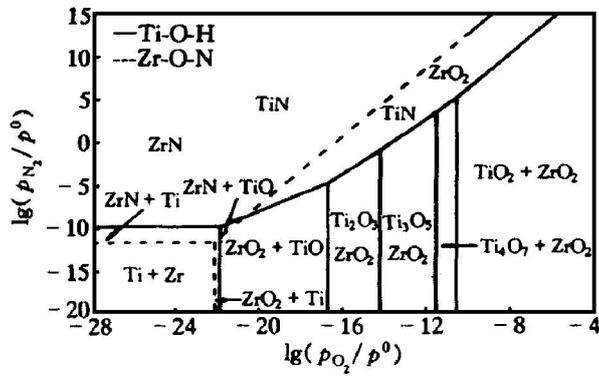


图 1 在 1800 K 时 Ti-O-N 和 Zr-O-N 系叠加的热力学参数状态图

Fig. 1 Superimposed equilibrium phase diagram by Ti-O-N and Zr-O-N systems at 1800 K

表 1 Ti-ZrO<sub>2</sub> 系金属陶瓷的编号及组成配比

Table 1 Composition of the samples designed in ZrO<sub>2</sub>-Ti composites (volume fraction)

Sample No.	φ(Ti) / %	φ(3Y-TZP) / %
Hc-1	0.0	100.0
Hc-2	12.5	87.5
Hc-3	25.0	75.0
Hc-4	37.5	62.5
Hc-5	50.0	50.0
Hc-6	62.5	37.5
Hc-7	75.0	25.0
Hc-8	87.5	12.5
Hc-9	100.0	0.0

度。采用德国 NETZSCH 公司产的 401 抗折仪测定材料的抗弯强度, 图 2 是 1650 °C 烧结 2 h 后材料的相对密度及抗弯强度随钛含量的变化关系。图 3 表示了 Ti-ZrO<sub>2</sub> 复合材料的抗弯强度与烧结温度之间的变化关系。采用日本真空理工 TC-3000 热常数测定仪测量各样品的热扩散率, 试样尺寸为  $d10\text{ mm} \times (1.0\sim 1.2)\text{ mm}$ , 图 4 是 200 °C 时 Ti-ZrO<sub>2</sub> 复合材料的有效热导率与 Ti 含量之间的关系。

### 2.3 复合材料的相组成分析

#### 2.3.1 Ti-ZrO<sub>2</sub> 系复合材料的 X 射线衍射分析

采用日本理学公司的 D/max-1200 型 X 射线衍射仪对不同组分的试样进行衍射分析, 并根据文献 [9] 的方法计算了材料中单斜 ZrO<sub>2</sub> 相的体积分数。图 5 是 Hc-5 试样 1650 °C 烧结 2 h 后的 X 射线衍射分析结果。主晶相为 *t*-ZrO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -Ti 和少量的 *m*-ZrO<sub>2</sub>, 其中 *t*-ZrO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -Ti 的含量取决于复合材料的组成, 随着 Ti 含量的增加, 其衍射峰增强。定性分析表明, 在相同的合成条件下, 材料组分配比的

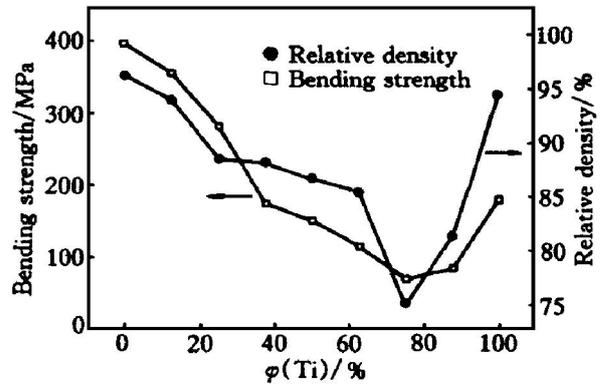


图 2 1650 °C 烧结 2 h 后材料的相对密度及抗弯强度随钛含量的变化关系

Fig. 2 Effect of volume fraction of Ti on relative density and bending strength of Ti-ZrO<sub>2</sub> cermet sintered at 1650 °C for 2 h

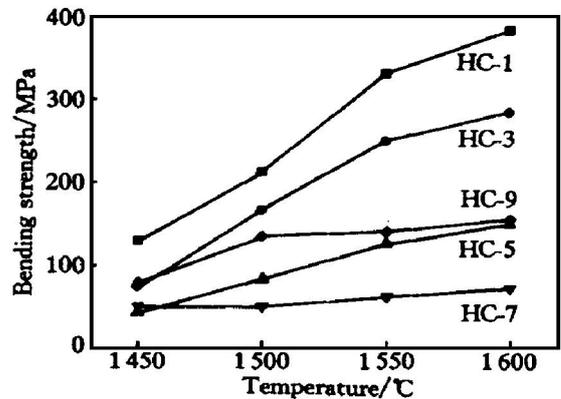


图 3 Ti-ZrO<sub>2</sub> 复合材料的抗弯强度与烧结温度之间的变化关系

Fig. 3 Correlation between bending strength and sintering temperature of various composites

变化会引起 Ti 的特征衍射峰位的微小移动, 这是由于两相界面应力大小随着组成配比的变化而变化, 而界面应力的存在造成了晶格变形, 从而引起衍射峰位的偏移<sup>[10]</sup>。另外, 定量计算结果(具体研究将另文报道)表明随着钛含量的增加, ZrO<sub>2</sub> 中单斜相与四方相的相对比例也随之有所增大, 即 Ti 的存在能促进 *t*-ZrO<sub>2</sub> → *m*-ZrO<sub>2</sub> 的相变过程, 透射电镜的分析结果初步解释了这一结论。

#### 2.3.2 Ti-ZrO<sub>2</sub> 复合材料的透射电镜分析

图 6 是 1650 °C 常压烧结 2 h 后的 Hc-5 样品透射电镜下的四方氧化锆晶体形貌及对应的电子衍射花样标定结果。四方 ZrO<sub>2</sub> 的晶粒呈多边形结构, 其尺寸约为 0.3~0.7 μm。同时发现有部分的四方相会发生 *t*-ZrO<sub>2</sub> 向 *m*-ZrO<sub>2</sub> 的相变过程。图 7 是 Ti

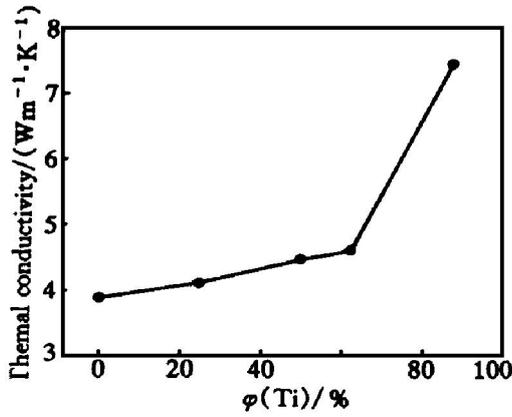


图4 Ti/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的有效热导率与 Ti 含量之间的关系

Fig. 4 Effects of Ti volume fraction on thermal conductivity determined at 200 °C

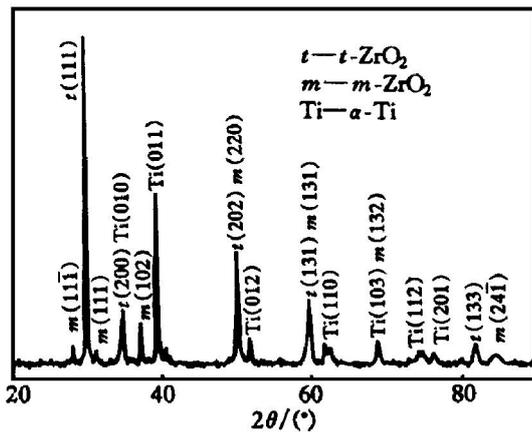


图5 Hc-5 组分的 Ti/ZrO<sub>2</sub> 复合材料烧结样品的 XRD 谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Hc-5 sample sintered at 1650 °C for 2 h

晶粒边缘处单斜ZrO<sub>2</sub>的晶体形貌，单斜ZrO<sub>2</sub>呈典型的片条状孪晶结构，单斜ZrO<sub>2</sub>是从垂直于ZrO<sub>2</sub>/Ti界面处向四方ZrO<sub>2</sub>晶粒内部开始生长，形成片条簇状孪晶，单斜ZrO<sub>2</sub>的产生机制为异相界面成核的形变孪生，孪晶结构的形成是松弛  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  相变应变能的有效方式之一<sup>[11]</sup>。由此可以推测，片条状单斜ZrO<sub>2</sub>相成核于  $t\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$  的相界面， $t\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$  相界面的存在将诱导  $t\text{-ZrO}_2$  向  $m\text{-ZrO}_2$  的相变过程。这是因为在  $t\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$  的相界面处， $m\text{-ZrO}_2$  的异相界面成核所需的活化能较低，同时界面处发生  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  相变时体积膨胀引起的相变应力因Ti的塑性变形而得到松弛，从而对未转变的四方ZrO<sub>2</sub>相的约束作用减小，故  $t \rightarrow m$  相变能够充分进行。随着组成中Ti含量的增加， $t\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$  相界面面积增大， $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  的相变量增加，因此ZrO<sub>2</sub>中单斜相与四方相的相对比例也随之有所增大，X射线衍射的结果也证明了这

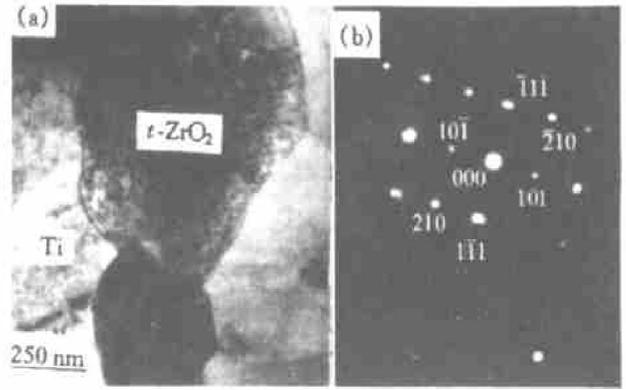


图6 常压烧结 Hc-5 复合材料的相结构(a)及  $t\text{-ZrO}_2$  在  $[1\ 2\ 1]$  晶带轴上的电子衍射花样(b)

Fig. 6 TEM bright-field image and SAD pattern from Hc-5

(a) —Morphology of  $t\text{-ZrO}_2$  and titanium crystal particles; (b) — $[1\ 2\ 1]$  diffraction pattern of  $t\text{-ZrO}_2$

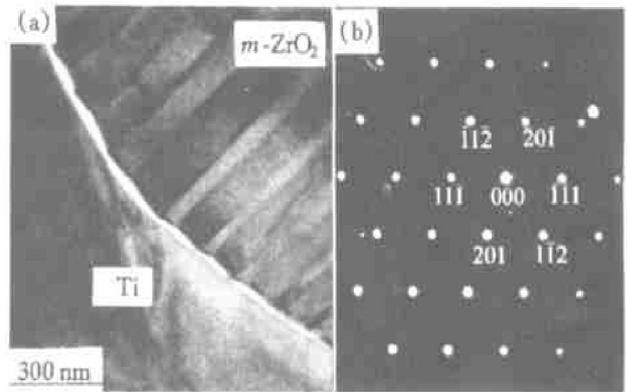


图7 ZrO<sub>2</sub>/Ti 界面处的  $m\text{-ZrO}_2$  孪晶生长形貌(a)及其在  $[1\ 3\ 2]$  晶带轴上的电子衍射花样(b)

Fig. 7 Morphology of  $m\text{-ZrO}_2$  crystallized at interfaces between  $m\text{-ZrO}_2$  and Ti Phases (a) and diffraction pattern from  $m\text{-ZrO}_2$  area (b),  $B = [1\ 3\ 2]$

一结论。图8是  $m\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$  的界面结构形貌及界面处箭头所示区域的  $\alpha\text{-Ti}$  相在  $[2\ 4\ 3]$  晶带轴上的电子衍射标定结果。从图中可见材料中Ti的晶粒尺寸较大，约为1~2  $\mu\text{m}$ ，这是烧结过程中Ti发生了再结晶和晶粒长大的结果。为了明确Ti和ZrO<sub>2</sub>之间的相界面结合状态，对界面周围的相组成进行了电子衍射，衍射斑点的标定结果表明Ti和ZrO<sub>2</sub>界面附近并未发现新相的存在，这说明两相之间并未发生明显的化学反应，Ti和ZrO<sub>2</sub>构成复合材料满足热力学相容性的要求。

### 2.4 Ti/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的结构与性能

Ti/ZrO<sub>2</sub>金属陶瓷的性能变化规律主要取决于材料的组成和相结构，而相结构又包括相组元的分

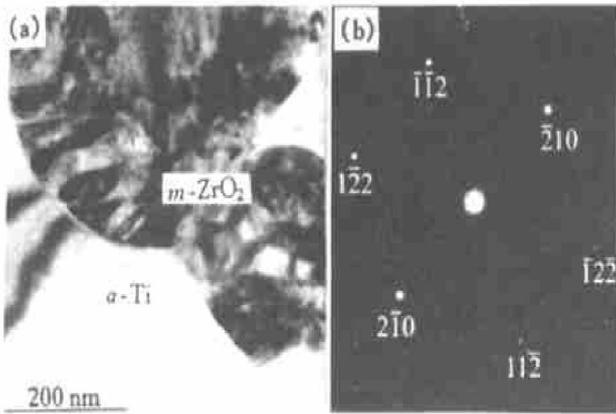


图 8 Ti/*m*-ZrO<sub>2</sub> 的界面结构形貌(a)及界面处箭头所示区域的  $\alpha$ -Ti 相在[243]晶带轴上的电子衍射标定结果(b)

Fig. 8 TEM image and SAD patterns from  $\alpha$ -Ti

(a) —Morphology of interfaces between *m*-ZrO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Ti phases;

(b) —[243] diffraction pattern from  $\alpha$ -Ti at arrow area of (a)

布状态、相界面结合方式、晶粒和气孔的形状和尺寸等。图 9 是对应于 HC-5 和 HC-7 材料的表面背散射电子显微结构照片, 能谱分析表明, 图 9(a) 中的白色组织为 ZrO<sub>2</sub>, 黑色组织为金属 Ti, 其中的氧化锆呈连续的网络结构, Ti 弥散分布于 ZrO<sub>2</sub> 基质相中。图 9(b) 是 Ti 含量为 75% 时的材料结构形貌, 其中的白色组织为 ZrO<sub>2</sub>, 灰色组织是金属 Ti, 黑色区域为气孔, Ti 呈现连续的网络结构。材料的组织结构随着 Ti 含量的增加而改变, Ti 从弥散于 ZrO<sub>2</sub> 基质的颗粒分散相逐渐过渡为基质连续相。当 Ti 含量为 50% (体积分数, 下同) 左右时, Ti 和

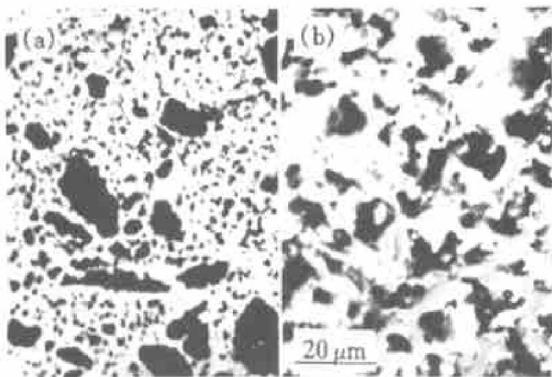


图 9 常压烧结后对应 HC-3(a) 和 HC-7(b) 复合材料的结构形貌

Fig. 9 Backscattered electron images of HC-3 (a) and HC-7 (b) samples sintered at 1650 °C for 2 h

ZrO<sub>2</sub> 粒子间相互连接, 形成一个互为分散的铰链状结构。图 4 所示的热导率测定结果表明材料的热渗流阈值在 62.5% Ti 左右, 即当 Ti 含量大于 62.5% 时, 金属钛呈连续的热渗流网络结构。

从以上分析可见, 在 Ti 含量小于 62.5% 的富 ZrO<sub>2</sub> 区, ZrO<sub>2</sub> 为基质连续相, Ti 为夹杂相, 材料的烧结密实主要由 ZrO<sub>2</sub> 的特性所决定, 此时 Ti 的存在将阻碍 ZrO<sub>2</sub> 的致密化, 这是因为 Ti 的颗粒度远大于 ZrO<sub>2</sub> 的颗粒度所致。众所周知, 复相材料的烧结行为与组成相的颗粒尺寸之比(记为  $R_{ps}$ )有很大关系<sup>[12]</sup>, 本实验中 Ti 和 TZP 的最大颗粒尺寸之比为

$$R_{ps} = 35/0.1 = 350 > 100$$

这种情况下烧结时大尺寸的 Ti 相的颗粒可被看做是外来包裹体, 当它在烧结体中所占的比例超过一定值后(Ti 大于 50% 时), 大颗粒钛就会在烧结时产生架桥作用, 使细颗粒的 ZrO<sub>2</sub> 受到无法收缩的大颗粒的反烧结应力, 阻碍了烧结的进行, 从而使大颗粒周围产生很大的气孔率, 如图 9(b) 所示。烧结气孔的增加使材料的相对密度达到最低值, 如图 2 所示。当钛含量大于 75% 时, 材料的相对密度随着钛含量的增加而升高, 此时主要是 Ti 为基质连续相, ZrO<sub>2</sub> 为分散相, 此时 ZrO<sub>2</sub> 的存在将阻碍金属 Ti 粉的烧结, 所以随着 ZrO<sub>2</sub> 含量的减少, ZrO<sub>2</sub> 对 Ti 烧结的阻碍作用减小, 表现为材料相对密度的提高。

复合材料的强度取决于组成相的本征特性及分布形态的变化和材料的烧结密度, 在钛含量小于 50% 的范围内, 陶瓷相 ZrO<sub>2</sub> 是连续的基体, 而 Ti 则分布于其中, 由于 Ti 的强度大大低于 TZP, 此时 Ti 的作用相当于陶瓷基体中的气孔或缺陷。同时, 随着 Ti 含量的增加, 材料的相对密度单调下降, 从而表现为图 2 中所示材料强度的降低, 当钛含量等于 75% 时, 材料的强度达到最低值, 这与相对密度的变化规律相一致。当金属 Ti 含量大于 75% 后, 金属 Ti 是连续的基体, 而陶瓷相 TZP 则分布于其中, 由于 TZP 颗粒相的分散强化效应, 弯曲强度在一定范围内有所上升, 同时因为烧结致密度也随着 Ti 含量的增加而提高, 表现为强度的升高。从图 3 所示 Ti/ZrO<sub>2</sub> 复合材料的抗弯强度与烧结温度之间的变化关系看出, 对同一种组分来说, 随着温度的升高, 烧结致密度增大, 表现为强度的升高; 但随着 Ti 含量的增加, 强度随温度的变化趋势减缓。对于含 Ti 量高于 75% 的 HC-7 和 HC-9 试样来说, 当

温度大于 1500 °C 后, 强度随温度的变化已不太明显, 这说明对钛基复合材料来说, 当温度达到 1500 °C 后, 烧结致密化过程已经基本达到极限值, 此后再升高烧结温度将导致钛晶粒的异常长大, 对强度的提高反而不利。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Jung J G, Chol S C, Oh C S, et al. Residual stress and thermal properties of zirconia/metal( nickel, stainless steel 304) functionally gradient materials fabricated by hot pressing [J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 3841– 3850.
- [ 2 ] XIANG Xing-hua( 向兴华), LIU Zheng-yi( 刘正义), LI Shang-zhou( 李尚周), et al. 等离子喷涂 ZrO<sub>2</sub>-NiCoCrAlY 梯度涂层的界面强化热处理工艺 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals( 中国有色金属学报)*, 1999, 9( 3): 520– 525.
- [ 3 ] Zhu J C, Yin Z D and Lai Z H. Fabrication and microstructure of ZrO<sub>2</sub>-Ni functionally gradient material [J]. *J Mater Sci*, 1996, 31: 5829– 5834.
- [ 4 ] FAN Qiu-lin( 范秋林), HU Xing-fang( 胡行方) and GUO Jing-kun( 郭景坤). Ni-ZrO<sub>2</sub> 亚微米复合材料的导电导热机制 [J]. *Science in China( Series A)( 中国科学(A 辑))*, 1995, 25( 7): 777– 784.
- [ 5 ] TANG Xin-feng( 唐新峰), ZHANG Lian-meng( 张联盟) and YUAN Run-zhang( 袁润章). PSZ-Mo 系梯度功能材料的热应力缓和设计与制备 [J]. *J of the Chinese Ceramic Society( 硅酸盐学报)*, 1994, 22( 1): 44– 49.
- [ 6 ] Chawla K K. *Ceramic Matrix Composites* [M]. London SE18Hn: Chapman & Hall, 1993: 6– 7.
- [ 7 ] LI Rong-jiu( 李荣久). *Ceramic-Metal Composites( 陶瓷-金属复合材料)* [M]. Beijing: Metallurgic Industry Press, 1995. 13– 15.
- [ 8 ] JANAF. *Thermochemical Tables ( 3rd Edn)* [M]. American Chemical Society and American Insitute of Physics for NBS, 1986. 173– 177.
- [ 9 ] Lange F F. Transformation toughening [J]. *J Mater Sci*, 1982, 17: 225.
- [ 10 ] XIANG Xing-hua( 向兴华), ZHU Jing-chuan( 朱景川), Yin Zhong-da( 尹钟大), et al. 等离子喷涂 ZrO<sub>2</sub>/NiCoCrAlY 梯度涂层中 ZrO<sub>2</sub> 组元的显微结构特征 [J]. *J of the Chinese Ceramic Society( 硅酸盐学报)*, 1997, 25( 3): 257– 263.
- [ 11 ] DAI Zui-rong( 戴祖荣), LI Bao-cheng( 李保成), WU Hou-zheng( 吴厚政), et al. (Y, Mg)-PSZ 马氏体相变 [J]. *Acta Metallurgic Sinica( 金属学报)*, 1991, 27( 3): A246.
- [ 12 ] SHI Jian-lin( 施剑林). *Technics of Modern Inorganic Materials( 现代无机非金属材料工艺学)* [M]. Changchun: Jilin Publishing Company of Science and Technology, 1993. 190.

## Thermophysical property and microstructure of Ti-ZrO<sub>2</sub> composites

TENG Li-dong<sup>1, 2</sup>, WANG Fu-ming<sup>1</sup>, LI Wen-chao<sup>1</sup>

(1. Department of Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing,  
Beijing 100083, P. R. China;

2. Department of Inorganic Materials, Shandong Institute of Light Industry,  
Ji'nan 250100, P. R. China)

**[ Abstract ]** The co-existing region of Ti and ZrO<sub>2</sub> has been determined by thermodynamic calculation to determine the synthesis conditions of this composite. Ti-ZrO<sub>2</sub> system composites with different compositions sintered under ordinary pressure have been prepared by powder metallurgical method. The effects of titanium volume fraction on the density, the thermophysical properties and the microstructures of this composite have been studied carefully. The correlation between the microstructures and the corresponding properties were characterized by means of XRD, SEM, EDS, TEM and so on. The results of XRD and TEM show that the combining state of phases between Ti and ZrO<sub>2</sub> is physical in this composite. The phase composition consists of titanium, tetragonal zirconia and a little monoclinic zirconia.

**[ Key words ]** Ti-ZrO<sub>2</sub> system; cermet; phase transformation; microstructure

(编辑 朱忠国)