

纳米 ZrO_2 -8% Y_2O_3 粉末的相转变及晶粒生长动力学

刘纯波, 于连生, 蒋显亮

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用共沉淀法制备纳米 ZrO_2 -8% Y_2O_3 (质量分数)粉末, 然后将其在大气中于 1 100~1 300 °C 范围内高温煅烧处理 2~32 h。利用 XRD、SEM、TEM 等方法研究纳米 ZrO_2 -8% Y_2O_3 粉末高温煅烧前后的相成分、形貌和晶粒粒径变化, 并分析纳米 ZrO_2 -8% Y_2O_3 粉末的晶粒生长动力学及生长机制。结果表明: 纳米 ZrO_2 -8% Y_2O_3 经高温煅烧后, 单斜相和四方相含量随温度的升高和时间的延长而减少, 立方相含量随温度的升高和时间的延长而增加; 随温度的升高和时间的延长晶粒粒径逐渐增大; 在 1 250 °C 等温煅烧时, 其晶粒生长指数为 6, 晶粒生长速率常数为 $7.626 \times 10^{11} \text{ nm}^3/\text{min}$; 等温煅烧温度低于 1 200 °C 时, 晶粒生长活化能为 64.35 kJ/mol, 晶粒生长表现为以表面扩散为主的聚合生长; 等温煅烧温度高于 1 200 °C 时, 晶粒生长活化能为 116.40 kJ/mol, 晶粒生长表现为以晶格扩散为主的聚合生长; 另外, 还可见晶粒旋转驱动的聚合生长机制; 低的晶粒生长激活能归因于大量氧空位的引入和晶粒旋转驱动的聚合生长机制。

关键词: 纳米氧化锆粉末; 高温煅烧; 相转变; 晶粒生长; 动力学

中图分类号: TQ 174

文献标志码: A

Phase transition and grain growth kinetics of nanocrystalline 8% yttria stabilized zirconia powder

LIU Chun-bo, YU Lian-sheng, JIANG Xian-liang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The nanocrystalline ZrO_2 -8% Y_2O_3 (mass fraction) powder prepared by co-precipitation method was calcinated at high temperature from 1 100 °C to 1 300 °C for 2–32 h. The changes of the phase composition, morphology and particle size before and after the high temperature calcination were investigated by XRD, SEM and TEM, respectively. Both the grain growth kinetics and growth mechanism were analyzed. The results indicate that the contents of the monoclinic phase and tetragonal phase of ZrO_2 -8% Y_2O_3 powder decrease with increasing the temperature and time, the content of cubic phase increases with the increasing temperature and time. The grain size increases with increasing the temperature and time. At 1 250 °C, the grain growth exponent is 6, and the kinetic rate constant is $7.626 \times 10^{11} \text{ nm}^3/\text{min}$. The grain growth is controlled by surface diffusion with lower activation energy (64.35 kJ) below 1 200 °C, and controlled by lattice diffusion with higher activation energy (116.40 kJ) above 1 200 °C. Grain-rotation-induced grain coalescence growth mechanism is also observed. Low growth activation energy is attributed to the introduction of large oxygen vacancies and grain-rotation-induced grain coalescence growth mechanism.

Key words: nanocrystalline zirconia powder; high temperature calcination; phase transition; grain growth; kinetics

热障涂层(Thermal barrier coatings, or TBCs)广泛应用于航空发动机热端部件(如涡轮叶片、喷气发动机

燃烧室和火焰筒)等^[1-2]。典型的热障涂层主要由一层中间金属结合层和陶瓷面层组成。由于 Y_2O_3 部分稳

定的 ZrO_2 陶瓷材料具有高的热膨胀系数、低的热导率和良好的高温相稳定性能,因而,在目前的 TBC 体系中被广泛应用^[3]。近 10 年来,随着航空发动机进气口温度的不断提高,传统的 Y_2O_3 部分稳定的 $ZrO_2(YSZ)$ 陶瓷涂层难以满足使用要求。新的涂层体系和采用纳米陶瓷制备热障涂层技术成为 TBC 领域研究的热点^[4]。

然而,在制备和使用纳米氧化锆热障涂层的过程中,纳米氧化锆陶瓷晶粒长大以及相组成变化等,使其容易失去纳米涂层的相关性能^[5-6]。因此,对纳米氧化锆粉末的高温热稳定性的研究显得尤为重要。目前,国内外对纳米氧化锆粉末的晶粒生长研究已有一些相关报道。SHUKLA 等^[7]研究了纳米 $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ (摩尔分数)粉末在 400~1 200 °C 温度范围内的晶粒生长行为,其生长激活能为 13 kJ/mol,这主要是纳米粉体中存在大量的氧空位所致。刘继进等^[8]研究了纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ (摩尔分数)粉末在 600~1 000 °C 温度范围内的晶粒生长动力学,当煅烧温度高于 700 °C 时,晶粒生长的质量传输受晶粒扩散过程控制;低于 700 °C 时,晶粒生长的质量传输由表面扩散过程控制。CHEN 等^[9]研究的 $ZrO_2-2\%Y_2O_3$ (摩尔分数)纳米氧化锆粉末在 600~1 000 °C 范围内的晶粒生长,结果表明,平均晶粒大小从 10~20 nm 增加到 60~70 nm,晶粒生长激活能为 34 kJ/mol,晶粒生长激活能很低,其原因可能是 $ZrO_2-2\%Y_2O_3$ (摩尔分数)纳米粉末中氧空位的引入增大了晶粒的表面能和晶粒旋转聚合生长机制需要很低的活化能。迄今为止,6%~8% Y_2O_3 (质量分数)掺杂稳定的氧化锆(YSZ)仍是热障涂层最佳的使用材料,且有关 6%~8% Y_2O_3 掺杂稳定的纳米氧化锆(YSZ)粉末的高温热稳定性的研究鲜见文献报道。

本文作者主要研究了采用共沉淀法制备的纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末在 1 100~1 300 °C 温度范围内煅烧 2~32 h 的相成分变化和晶粒生长动力学,并分析了纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末的晶粒生长机制。

1 实验

1.1 实验原料

实验用纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末购于河北石家庄依斯特专利技术发展公司,采用共沉淀法制备。为了使纳米晶粒连接在一起,采用 PVA 溶液作为黏结剂。将 300 g 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末和 180 mL 5%PVA 溶液

混合,充分搅拌 1 h 左右,放入烘箱内进行干燥。在 120 °C 下保温 24 h 后,即得实验粉末样品。

1.2 高温煅烧实验

取少量干燥好且添加了 PVA 的纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末,分别放入 9 个不同的氧化锆小坩埚中备用。先把 5 个小坩埚样品放在 SX₂-10-13 高温厢式电阻炉(长沙实验电炉厂生产)中一起,分别加热到 1 100、1 150、1 200、1 250 和 1 300 °C,各保温 2 h,然后从炉中依次取出,于空气中冷却。待电阻炉冷却至室温,把其他 4 个小坩埚样品放在 SX₂-10-13 高温厢式电阻炉中重新升温到 1 250 °C 下,高温煅烧 4、8、16 和 32 h,依次从炉中取出样品,空气中冷却。升温速率均为 300 °C/h。

1.3 样品表征

高温煅烧前后纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末样品形貌和大小由 TecnaiG²20ST 透射电镜(荷兰 Phillips 公司生产)和 Sirion200 场发射扫描电镜(荷兰 Phillips 公司生产)观察。高温煅烧前后纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末样品相组成分析由 D/MAX-2550 型号 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司生产)进行,采用 Cu K_α 谱线进行物相分析,工作电压为 40 kV,工作电流为 250 mA,步长为 0.02°,扫描速度为 8 (°)/min。运用 X 射线衍射峰相对强度值估算法计算高温煅烧前后纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末样品的各相含量。单斜相(φ_m)、四方相(φ_t)和立方相(φ_c)含量(体积分数)计算公式如下^[10-11]:

$$\varphi_m = \frac{I_{m(11\bar{1})} + I_{m(111)}}{I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})} + I_{t(101)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\varphi_t = \frac{I_{t(004)} + I_{t(220)}}{I_{t(004)} + I_{t(220)} + I_{c(400)}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\varphi_c = \frac{I_{c(400)}}{I_{t(004)} + I_{t(220)} + I_{c(400)}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $I_{m(111)}$ 、 $I_{m(11\bar{1})}$ 、 $I_{t(004)}$ 、 $I_{t(220)}$ 、 $I_{c(400)}$ 分别为单斜相(111)(11 $\bar{1}$)、四方相(004)(220)、立方相(400)的衍射峰高相对值。

煅烧前后纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末平均晶粒大小的测量方法如下:采用 Nanomeasurer1.2 软件在各样品的透射电镜(TEM)或扫描电镜(FESEM)照片至少测量 100 个晶粒的大小,计算其算术平均值,即为样品的平均晶粒大小。

2 结果与分析

2.1 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末的形貌和相组成

纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末的形貌如图 1 所示。由图 1 可见, 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末的晶粒大小比较均匀, 晶粒的形貌为多边形, 晶粒尺寸为 15~50 nm, 平均晶粒大小约为 25 nm。另外, 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末中的部分 Y_2O_3 颗粒呈亮点分布在纳米 ZrO_2 粉末颗粒的表面, 如图 1 中箭头所指。纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可见, 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末的相成分由四方相和单斜相氧化锆组成, 以四方相为主。采用 X 射线衍射峰相对强度值估算法计算可得单斜相含量约为 23%, 四方相含量为 77%。纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末中四方相的存在与 Y_2O_3 的掺杂有关。当 Y_2O_3 进入到 ZrO_2 晶格中, 由于 Y^{3+} 比 Zr^{4+} 的半径大, 产生的氧空位容易与 Zr^{4+} 相连接, 与 Zr^{4+} 相连的氧空位的增加有效减少了 Zr^{4+} 的配位数, 使其配位

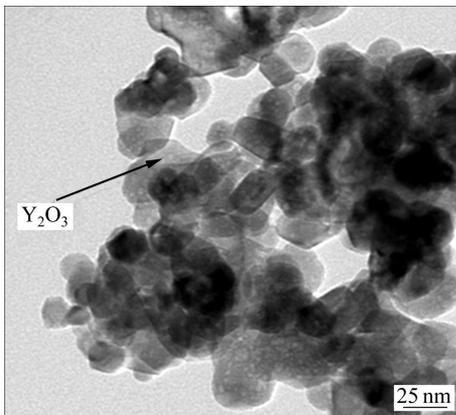


图 1 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末的 TEM 像

Fig.1 TEM image of nanocrystalline $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ powders

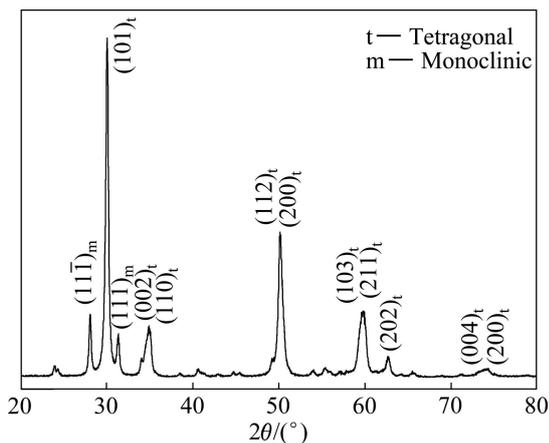


图 2 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of nanocrystalline $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ powder

数低于理想配位数 8 而保持氧化锆的立方或四方结构, 因此, 氧化钇掺杂的氧化锆在室温下也能保持四方或立方相结构^[12]。

2.2 高温煅烧对纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末相成分的影响

纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经 1 100~1 300 °C 高温煅烧 2 h 后的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3(a)可知, 纳米

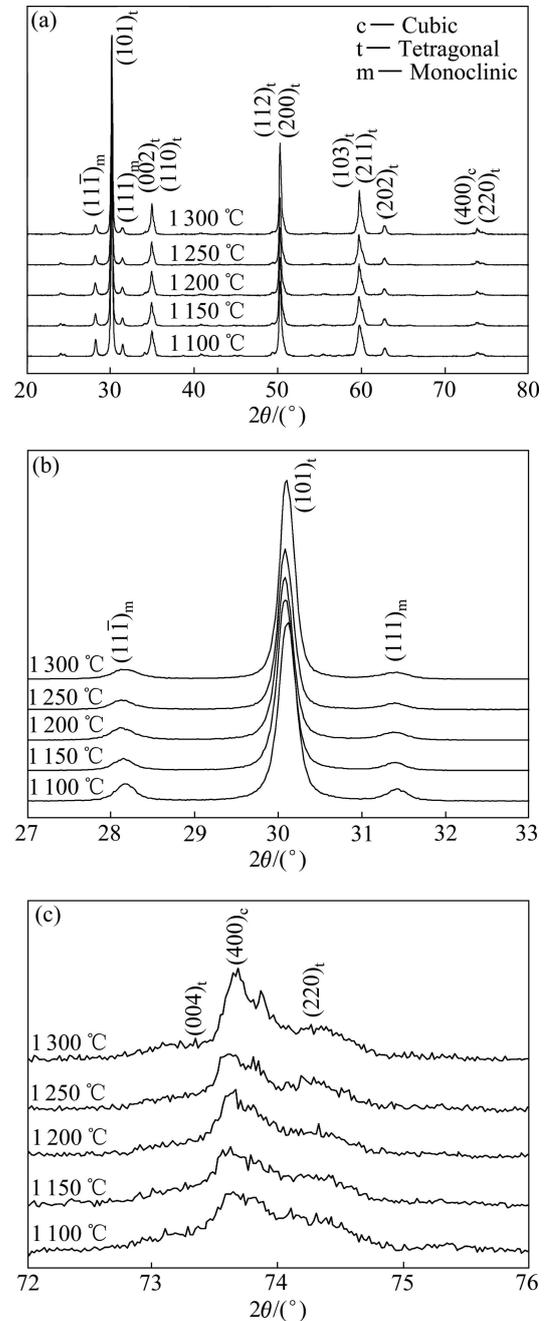


图 3 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经不同温度煅烧 2 h 的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of nanocrystalline $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ powders calcined for 2 h at different temperatures: (a) Whole pattern; (b) 2θ from 27° to 33° showing $(101)_t$ peak; (c) 2θ from 72° to 76° showing $(400)_c$ peak

$ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经 1 100~1 300 °C 不同温度煅烧 2 h 后的相成分为单斜相、四方相和立方相, 以立方相为主。与原始粉末相比, 出现了立方相。由图 3(b)可知, 单斜相的 $(111)_m$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})_m$ 衍射峰强度随温度的升高而逐渐降低, 说明单斜相含量随着温度的升高而逐渐降低。由图 3(c)可知, 立方相的 $(400)_c$ 衍射峰强度随温度的升高而逐渐升高, 峰形变得尖锐, 表明立方相含量随着温度的升高而逐渐增加。纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经不同温度煅烧 2 h 的相含量变化如图 4 所示。由图 4 可知, 从 1 100 °C 到 1 300 °C, 单斜相含量从 14% 减少到 7%, 四方相含量从 45%减少到 16%, 而立方相含量从 41%增加到 77%。

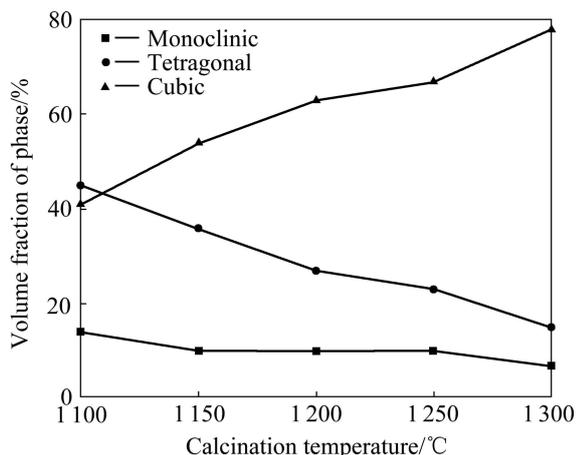


图 4 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经不同温度煅烧 2 h 后的相含量

Fig.4 Phase contents of nanocrystalline $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ powder calcinated at different temperatures for 2 h

纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经 1 250 °C 高温煅烧 2~32 h 后的 XRD 谱如图 5 所示。由图 5(a)可知, 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经 1 250 °C 高温煅烧 2~32 h 后的相成分也主要为单斜相、四方相和立方相, 并且也以立方相为主。由图 5(b)可知, 单斜相的 $(111)_m$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})_m$ 衍射峰强度随时间的延长而降低, 但变化不如温度影响明显。由图 5(c)可知, 立方相的 $(400)_c$ 衍射峰强度随温度的升高而逐渐升高, 峰形也变得尖锐, 表明立方相含量也随着温度的升高而逐渐增加。纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经 1 250 °C 高温煅烧不同时间的相含量变化如图 6 所示。由图 6 可知, 经 1 250 °C 煅烧 2~32 h 后, 单斜相含量从 10%减少到 8%。四方相含量从 23%减少到 11%, 而立方相含量从 77%增加到 81%。

纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经 1 100~1 300 °C 高温煅

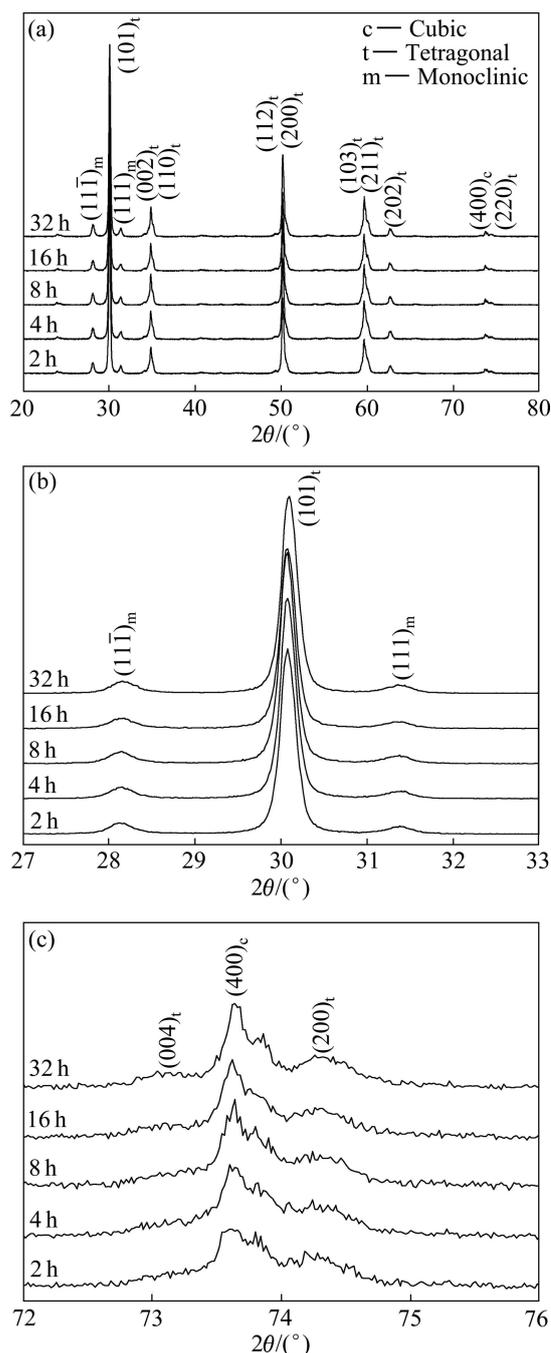


图 5 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经 1 250 °C 高温煅烧不同时间后的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of nanocrystalline $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ powder calcinated at 1 250 °C for different times: (a) Whole pattern; (b) 2θ from 27° to 33° showing $(101)_t$ peak; (c) 2θ from 72° to 76° showing $(400)_c$ peak

烧 2~32 h 后的 XRD 谱表明: 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末经高温煅烧后, 单斜相含量随煅烧温度的升高和时间的延长逐渐降低, 这主要是因为低温的单斜相在高温煅烧过程中转变为中温的四方相, 导致单斜相含量越

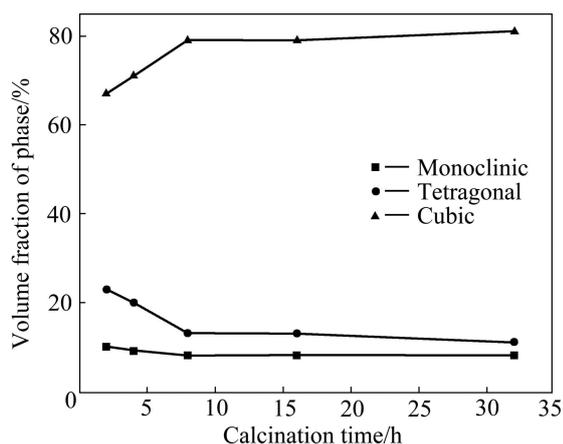


图6 纳米ZrO₂-8%Y₂O₃粉末经1250 °C高温煅烧不同时间的相含量

Fig.6 Phase contents of nanocrystalline ZrO₂-8%Y₂O₃ powder calcinated at 1250 °C for different times

来越低,并且,样品在保温一段时间后直接在空气中冷却,有效地阻止了四方相向单斜相的转变。而随着煅烧温度的升高和时间的延长,四方相含量逐渐降低,立方相含量逐渐增加,这主要是因为,在1000 °C以上,纳米氧化锆晶粒中的Y³⁺容易向晶粒表面偏聚^[13],当Y³⁺浓度达到相变临界值后其所在区域就转变为立方相^[14-15]。由于立方相中的Y³⁺不容易向晶粒表面偏聚,而当煅烧温度升高和时间延长时,四方相中的Y³⁺不断向晶粒表面偏聚,这些富Y³⁺的区域就逐步形成新的立方相区域,因此,随着晶粒的不断生长,四方相不断减少,最后,大部分晶粒逐渐转变成立方相。

2.3 高温煅烧对ZrO₂-8%Y₂O₃纳米粉末形貌的影响

纳米ZrO₂-8%Y₂O₃粉末经不同温度煅烧2 h的TEM像如图7所示。纳米ZrO₂-8%Y₂O₃粉末的平均

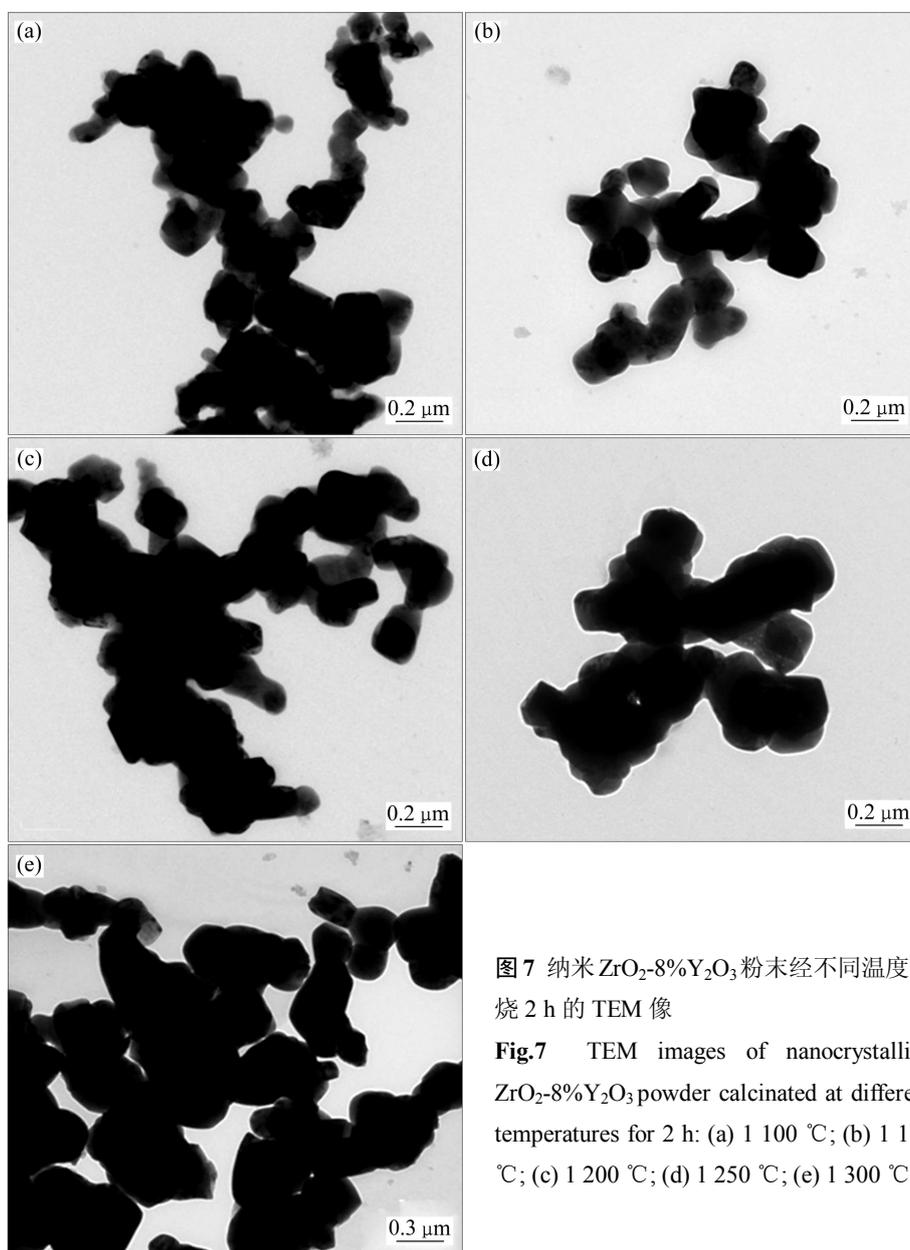


图7 纳米ZrO₂-8%Y₂O₃粉末经不同温度煅烧2 h的TEM像

Fig.7 TEM images of nanocrystalline ZrO₂-8%Y₂O₃ powder calcinated at different temperatures for 2 h: (a) 1100 °C; (b) 1150 °C; (c) 1200 °C; (d) 1250 °C; (e) 1300 °C

晶粒大小与不同温度煅烧 2 h 后的变化关系如图 8 所示。从图 7(a)可以看出, 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉未经 1 100 °C 煅烧 2 h 后的晶粒大小分布不均匀, 晶粒普遍已经长大, 许多小晶粒烧结在一起, 晶粒之间出现了明显的连结现象, 形成了许多烧结颈, 晶粒形貌由占大多数的粒状晶粒组成, 由两个或多个晶粒聚合成为长条状或团簇状, 平均晶粒尺寸约为 109 nm。从图 7(b)可以看出, 经 1 150 °C 烧结 2 h 后的晶粒大小分布更加不均匀, 晶粒有所长大, 平均晶粒尺寸约为 138 nm(见

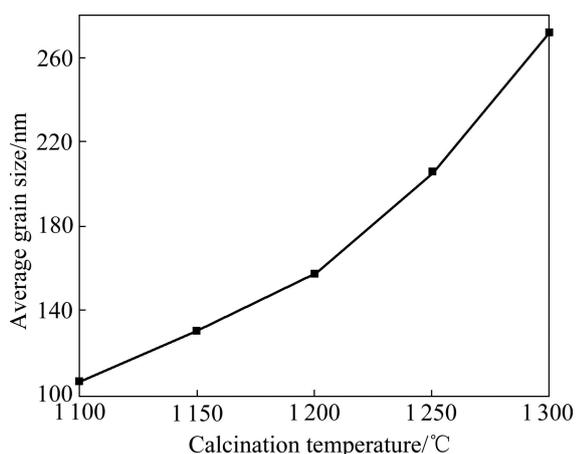


图 8 平均晶粒大小与煅烧温度的关系

Fig.8 Relationship between average grain size and calcination temperature

图 8)。从图 7(c)~(e)可以看出, 晶粒形貌没有明显变化, 烧结更加严重。纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉未经 1 200 °C 煅烧 2 h 到 1 300 °C 煅烧 2 h 后的平均晶粒尺寸大小从 162 nm 增加到 272 nm(见图 8)。总体来看, 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉未经 1 200 °C 煅烧 2 h 后的晶粒大小生长速度明显快于 1 200 °C 煅烧 2 h 以前的。值得指出的是, 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末晶粒表面中的部分 Y_2O_3 颗粒已经消失, 表明 Y_2O_3 颗粒已进入氧化锆晶格中。

纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末中晶粒快速生长导致透射电镜电子束很难穿透, 因而, 采用场发射扫描电镜进一步研究煅烧时间对其晶粒生长的影响。纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉未经 1 250 °C 高温煅烧不同时间的 FESEM 像如图 9 所示。纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末的平均晶粒大小与不同煅烧时间后的变化关系如图 10 所示。由图 9 和 10 可以看出, 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉未经 1 250 °C 高温煅烧不同时间后, 烧结更为严重, 晶粒长大更为明显, 形貌仍由两个或多个晶粒聚合成为长条状或团簇状, 晶粒大小从 1 250 °C 煅烧 2 h 的 213 nm 已经长大到 1 250 °C 煅烧 32 h 的 340 nm。

2.4 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 晶粒生长动力学

2.4.1 晶粒生长指数与晶粒生长速率

根据 Brook 晶粒生长动力学模型^[16], 在等温过程中晶粒生长规律可表示为

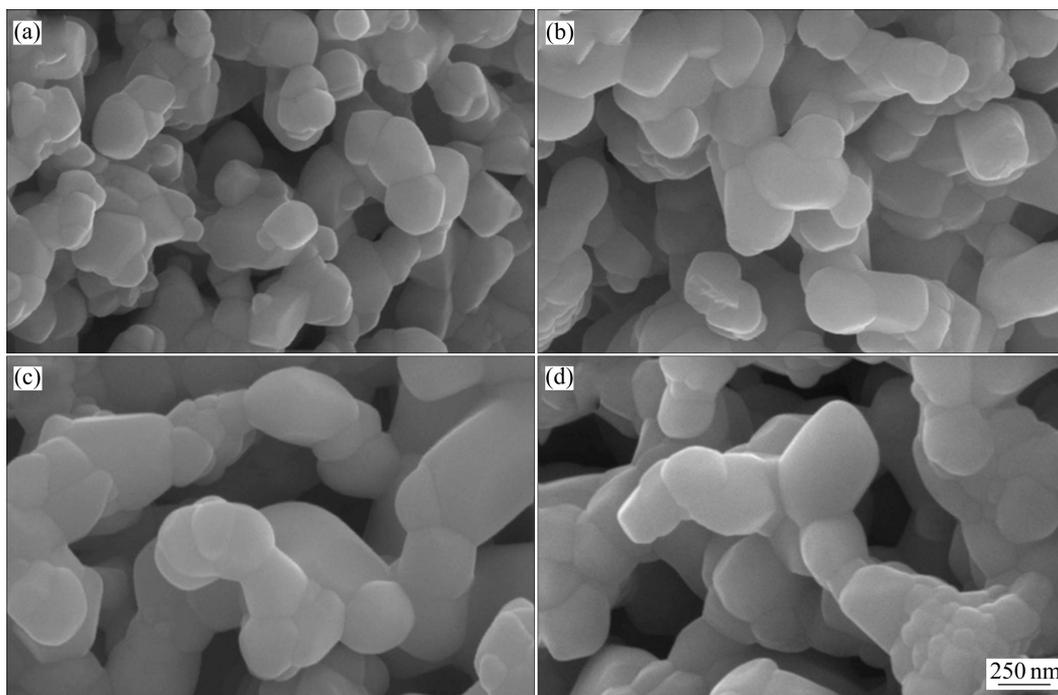


图 9 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉未经 1 250 °C 高温煅烧不同时间的 SEM 像

Fig.9 SEM images of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ powder calcinated at 1 250 °C for different times: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 16 h; (d) 32 h

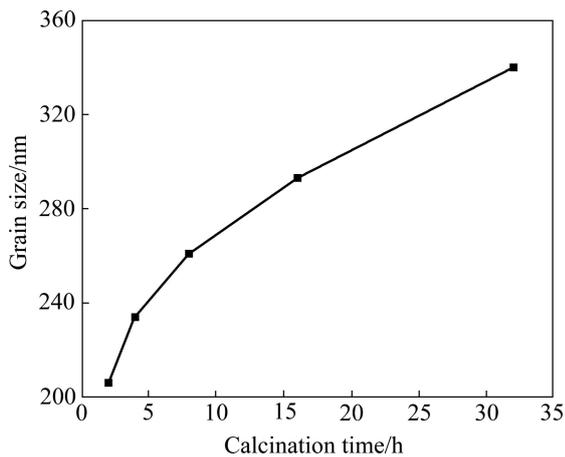


图10 平均晶粒大小与煅烧时间的关系

Fig.10 Relationship between average grain size and calcination time

$$D^n - D_0^n = kt \quad (4)$$

式中： D 和 D_0 分别为 $t=t$ 和 $t=0$ 时的晶粒尺寸； n 为晶粒生长指数； k 为晶粒生长速率常数。等温焙烧过程中， k 为常数。晶粒生长指数 n 在一定程度上反映了晶粒生长过程的内在机理，不同生长指数对应不同的生长传质方式， n 一般可为1~12之间不同的值^[17]。等温焙烧过程中，由于在实验范围内 $D_0 \ll D$ ，则

$$D^n = kt = k_0 t \exp[-Q/(RT)] \quad (5)$$

若对式(5)两边同时取对数，则式(5)可改写为

$$n \ln D = \ln k + \ln t \quad (6)$$

由式(6)可知， $\ln D - \ln t$ 呈直线关系，其斜率为 $1/n$ ，截距为 $\ln k/n$ 。将 $\ln D$ 对 $\ln t$ 作图，结果如图11所示，对式(6)进行线性回归，求得 $1/n=0.16451$ ，则晶粒生长指数 $n \approx 6$ ； $\ln k/n=4.56$ ，则晶粒生长速率常数 $k=7.626 \times 10^{11} \text{ nm}^3/\text{min}$ 。

2.4.2 晶粒生长活化能

图7~10所示为纳米 $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉未经1100~1300℃温度范围以及1250℃高温煅烧不同时间的平均晶粒大小，也证实了纳米晶粒的增加是由小晶粒合并或团聚而长大成大晶粒的。因此，纳米 $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末的晶粒长大取决于煅烧温度的热激活过程。为了确定纳米晶粒长大过程的激活能，采用阿累尼乌斯公式计算，其公式如下：

$$D_t = D_0 t \exp[-Q/(RT)] \quad (7)$$

式中： D_t 和 D_0 分别表示初始和某一温度下纳米 $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末的晶粒尺寸； R 表示摩尔气体常数， $R=8.314 \text{ kJ}/(\text{C} \cdot \text{mol})$ ； T 表示煅烧过程绝对温度； Q 表

示晶粒生长活化能。

对式(7)两边同时取对数，有

$$\ln D_t - \ln D_0 = -Q/(RT) \quad (8)$$

$$\ln(D_t/D_0) = -Q/(RT) \quad (9)$$

由式(9)可知， $\ln(D_t/D_0) - 1/T$ 呈直线关系，其斜率为 $-Q/R$ 。根据图8中纳米 $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉未经不同温度煅烧2h后平均晶粒大小的结果，将 $\ln(D_t/D_0)$ 对 $1/T$ 作图，如图12所示，根据式(9)进行线性回归，可见在1100~1300℃实验范围下的实验点并非呈完全线性关系，在1200℃温度时有一拐点，说明在1100~1300℃实验范围内晶粒生长的质量传输机理发生了改变。根据式(9)进行线性回归，在1200℃温度以下，求得 $-Q/R=-7.74$ ，则晶粒生长活化能 $Q=64.35 \text{ kJ/mol}$ ；在1200℃温度以上，求得 $-Q/R=-14.0$ ，则晶粒生长活化能 $Q=116.40 \text{ kJ/mol}$ 。显然，纳米 ZrO_2-

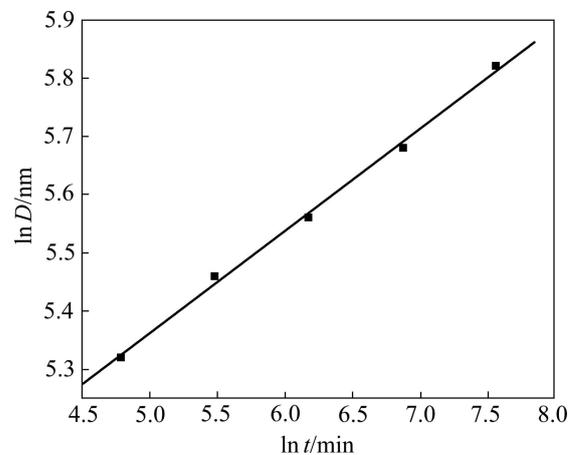


图11 纳米 $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末的 $\ln D$ 与 $\ln t$ 的关系

Fig.11 Relationship between $\ln D$ and $\ln t$ of nanocrystalline $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ powder

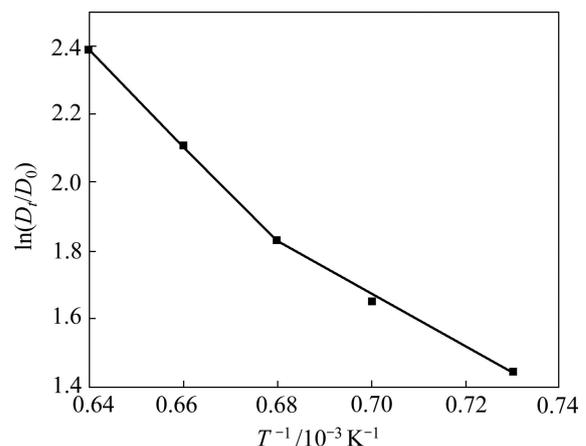


图12 纳米 $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末的 $\ln(D_t/D_0)$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.12 Relationship between $\ln(D_t/D_0)$ and $1/T$ of nanocrystalline $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ powder

$8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末的晶粒生长激活能都远低于 3YSZ 的微米粗晶材料的晶粒生长激活能(580 kJ/mol)^[18]。而相似的现象同样出现在 ZnO_2 的生长过程中, 研究发现, 其纳米晶粒的生长激活能约为 20 kJ/mol , 而其微米级粉体的生长激活能却约为 275 kJ/mol ^[19]。可见, 非常低的生长激活能是纳米氧化物陶瓷晶粒生长过程中的一个共性。

2.5 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末晶粒生长机制

经典的晶粒生长过程一般是通过晶粒表面的原子溶解转移到另一个晶粒, 使得小于平均晶粒大小的晶粒消失而大晶粒长大, 也就是传统的奥斯特瓦尔德粗化理论(Ostwald ripening)。2002 年, MOLDOVAN 等^[20]研究了纳米晶粒的生长过程并提出了一个新的生长机制, 即晶粒旋转驱动的晶粒聚合(Grain-rotation-induced grain coalescence, GRIGC)。此过程通过消耗晶粒间共同的边界实现粒子之间的聚合, 然后形成单个大纳米晶粒。

$\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末在 $1\ 100\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内煅烧 $2\sim 32\text{ h}$ 的晶粒生长动力学的研究表明, 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末的晶粒生长机制分为两个阶段。

1) 在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 以表面扩散机制为主的聚合生长。煅烧过程中, 纳米晶粒在表面能的作用下, 晶粒之间出现了明显的连结现象, 形成许多烧颈, 纳米晶粒通过表面扩散传质填平前面形成的烧颈颈部, 晶粒表面变得光滑, 晶粒之间的界面变得模糊, 导致晶粒聚合长大(见图 13(a))。这一阶段的晶粒生长速率较小, 相应的晶粒生长活化能较低。

2) 在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 以晶格扩散机制为主的聚合生长。当煅烧温度达到 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 以表面扩散形成的纳米晶粒聚合在一起, 纳米晶粒的生长是以晶格扩散为主, 随着晶格扩散的进行, 晶粒之间界面的消失, 形成大的颗粒。如图 13(b)所示。这一阶段的晶粒生长速率较大, 相应的晶粒生长活化能较高。

另外, 由图 13(c)可知, 部分纳米晶粒在生长过程经历了晶粒旋转驱动的聚合生长机制, 形成大的长条形晶粒。这种聚合形成的长条形晶粒还可以继续与其他晶粒重复这一过程。研究表明, 这种生长机制需要很低的活化能甚至是零活化能。

基于 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末在 $1\ 100\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内煅烧 $2\sim 32\text{ h}$ 的晶粒生长机制的分析, $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末具有极低晶粒生长激活能的原因可能来自两方面: 一是纳米晶粒本身的小尺寸效应导致纳米晶粒表面产生大量的氧空位, 增大了纳米晶粒的表面能, 促进纳米晶粒烧颈的形成; 二是晶粒旋转

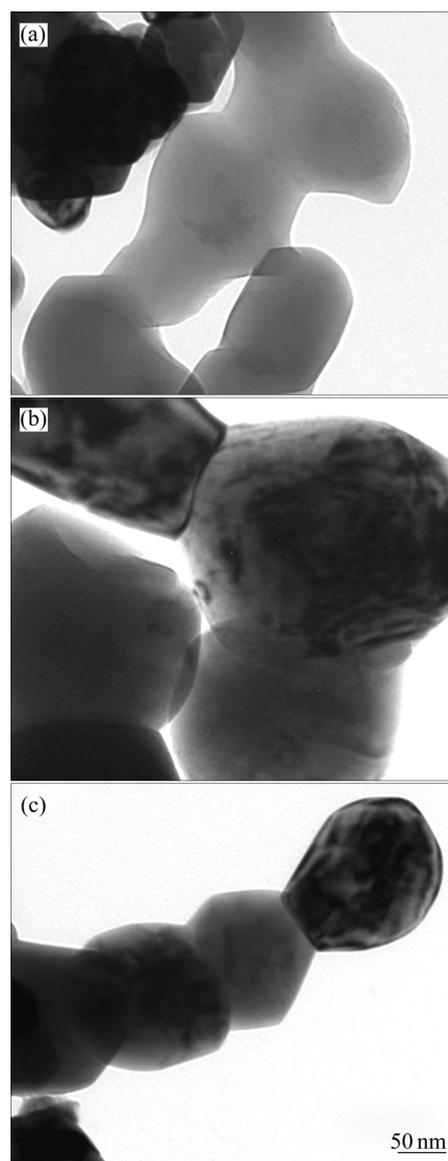


图 13 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末不同温度煅烧晶粒生长机制 TEM 和 FESEM 像

Fig.13 TEM and FESEM images of grain growth mechanism of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ powders calcinated at different temperatures: (a) $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$

驱动的晶粒聚合生长机制, 需要很低的活化能甚至是零活化能。

3 结论

1) 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末经 $1\ 100\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内高温煅烧 $2\sim 32\text{ h}$ 后, 单斜相含量随温度的升高和时间的延长而降低, 四方相含量随温度的升高和时间的延长而降低, 立方相含量随温度的升高和时间的延长而增加。

2) 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉未经高温煅烧后, 晶粒尺寸随温度的升高和时间的延长而逐渐增大。

3) 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末在 $1\ 250\ ^\circ C$ 等温煅烧时, 其晶粒生长指数等于 6, 晶粒生长速率常数为 $7.626 \times 10^9\ nm^3/min$ 。

4) 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 在 $1\ 100\sim 1\ 300\ ^\circ C$ 的温度范围内的晶粒生长活化能在低温区 and 高温区不同, $1\ 200\ ^\circ C$ 温度以下, 晶粒生长活化能为 $64.35\ kJ/mol$; $1\ 200\ ^\circ C$ 温度以上, 晶粒生长活化能为 $116.40\ kJ/mol$ 。

5) 纳米 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 粉末在 $1\ 100\sim 1\ 300\ ^\circ C$ 的温度范围内的晶粒生长机制表现为: 在 $1\ 200\ ^\circ C$ 以下主要以表面扩散为主的聚合生长, 在 $1\ 200\ ^\circ C$ 以上主要以晶格扩散为主的聚合生长。另外, 还可见晶粒旋转驱动的聚合生长机制。低的晶粒生长激活能归因于大量氧空位的引入和晶粒旋转驱动的聚合生长机制。

REFERENCES

- [1] BELLE W, MARIJNISSEN G, LIESHOUT A V. The evolution of thermal barrier coatings-status and upcoming solutions for today's key issues[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120/121: 61-67.
- [2] SCHULZ U, LEYENSA C, FRITSCHER K. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2003, 7(1): 73-80.
- [3] 刘纯波, 林 锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(1): 1-13.
LIU Chun-bo, Lin Feng, JIANG Xian-liang. Current state and future development of thermal barrier coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 1-13.
- [4] JIANG Xian-liang, LIU Chun-bo, LIN Feng. Overview on the development of nanostructured thermal barrier coatings[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2007, 23(4): 440-456.
- [5] WANG Zhen-bo, ZHOU Chun-gen, XU Hui-bin, GONG Sheng-kai. Effect of thermal treatment on the grain growth of nanostructured YSZ thermal barrier coating prepared by air plasma spraying[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2004, 17(2): 119-123.
- [6] MOON J, CHOI H, KIM H, LEE C. The effect of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma-sprayed stabilized ZrO_2 coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155(1): 1-10.
- [7] SHUKLA S, SEAL S, VIJ R, BANDYOPADHYAY S. Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(3): 397-401.
- [8] 刘继进, 陈宗璋. 煅烧方式对草酸盐先驱体制备氧化锆性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(11): 1833-1838.
LIU Ji-jin, CHEN Zong-zhang. Influence of calcination conditions on oxalate precursor-derived ultrafine 8% yttria-stabilized zirconia powders[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(11): 1833-1838.
- [9] CHEN S G, YIN Y S, WANG D P, LI J. Reduced activation energy and crystalline size for yttria-stabilized zirconia nano-crystals: An experimental and theoretical study[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 267(1/2): 100-109.
- [10] XU G, ZHANG Y W, LIAO C S, YAN C H. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in nanocrystalline rare-earth-stabilized zirconia prepared by a mild hydrothermal method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(12): 2275-2281.
- [11] MURAKAMI Y, NAGANO I, YAMAMOTO H. Phase equilibria and phase change during ageing in the $ZrO_2-Y_2O_3$ system[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(20): 1686-1688.
- [12] 尹衍升, 陈守刚, 刘英才. 氧化锆陶瓷的掺杂稳定及生长动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 108-109.
YIN Yan-sheng, CHEN Shou-gang, LIU Ying-cai. The doping stability and growth kinetic of zirconia ceramic[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 108-109.
- [13] THEUNISSEN G S A M, WINNUST A J A, BURGGRAAF A J. Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics studied by AES and XPS[J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(18): 5057-5066.
- [14] MATSUI K, HORIKOSHI H, OHMACHI N. Cubic-formation and grain growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1401-1408.
- [15] MATSUI K, YOSHIDA H, IKUHARA Y. Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2-8 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(6): 1315-1325.
- [16] 李 蔚, 高 廉, 归林华, 郭景坤. 纳米 Y-TZP 材料烧结过程晶粒生长过程的分析[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(3): 536-540.
LI Wei, GAO Lian, GUI Lin-hua, GUO Jin-kun. Analysis of the grain growth of nano Y-TZP materials[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(3): 536-540.
- [17] 宋晓岚, 邱冠周, 曲 鹏, 杨振华. 沉淀法合成纳米 CeO_2 的晶粒生长动力学[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(7): 1085-1088.
SONG Xiao-lan, QIU Guan-zhou, QU Peng, YANG Zhen-hua. Kinetic of grain growth of CeO_2 nanocrystalline prepared by precipitation method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(7): 1085-1088.
- [18] NIEH T G, WADSWORTH J. Superplastic behaviour of a fine-grained yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP)[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1990, 38(6): 1121-1133.
- [19] HYNES A P, DOREMUS R H, SIEGEL R W. Sintering and characterization of nanophase zinc oxide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(8): 1979-1987.
- [20] MOLDOVAN D, YAMAKOV V, WOLF D, PHILLPOT S R. Scaling behavior of grain-rotation-induced grain growth[J]. *Physical Review Letter*, 2002, 89(20): 6101-6103.

(编辑 龙怀中)