

草酸盐沉淀法制备 ZrO_2 粉料*

施剑林 林祖纘 严东生
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

可溶性锆盐与草酸溶液或草酸锆溶液与 NH_4OH 相互作用即得到草酸锆沉淀, 沉淀以不同介质洗涤后分解即得到超细 ZrO_2 粉料。根据不同的沉淀方法及洗涤介质, 所得粉料前驱剂(干燥的沉淀物)可以是非晶态, 微晶态及晶态 $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 。不同过程得到的粉料 $420^\circ C$ 煅烧后即得亚稳四方相氧化锆($t-ZrO_2$), 但四方相向单斜相转变的温度不同。粉料的颗粒尺寸, 形貌及团聚尺寸等均与制备过程有关。乙醇洗涤的粉料无团聚, $600^\circ C$ 时晶粒尺寸为 $20nm$ 。

关键词: ZrO_2 , 粉料, 共沉淀, 相变

一、引 言

共沉淀、冷冻干燥, 溶胶—凝胶。有机醇盐水解、热分解等化学方法可用于制备高纯、超细陶瓷粉料^[1], 这种粉料可在较低温度烧结至较高的密度。有几种方法可制得超细 ZrO_2 粉料^[2-8]。Haberkorn^[2]用共沉淀—乙醇洗涤的方法制得 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 粉料, 且有良好的烧结活性。Mazdiyashi 等人^[4,6]用金属醇盐分解或水解沉淀法制得高活性的 ZrO_2 粉料。由于有机醇盐法成本高, 因此共沉淀方法用得较广泛。

除氢氧化物沉淀之外, 草酸盐沉淀或共沉淀法也可用于陶瓷粉料制备^[9], 但该方法未曾用于制备 ZrO_2 粉料, 本文报道用这种方法制备纯 ZrO_2 粉料及其表征结果。

二、实 验

使用 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 为原料。将 $80ml$ 浓度为 $2.73mol/l$ 的 $H_2C_2O_4$ 溶液加入到 $140ml$ 、 ZrO_2 浓度为 $0.436mol/l$ 的 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 溶液中, 即可得到沉淀。沉淀物经不同过程处理后于 $100\sim 110^\circ C$ 干燥即得粉料前驱剂。各粉料前驱剂的处理过程如表 1 所示。

沉淀也可通过将 NH_4OH 加入到草酸锆络合物溶液得到, 其中草酸锆络合物溶液是将

表 1 各种粉料前驱剂的处理过程
Table 1. A brief list of processes for different powder precursors

Name	p-1-1	p-1-2	p-1-3	p-1-4	p-1-5
Washing media for precipitates	No washing	Distilled water	Dilute ammonia	Ethyl alcohol	Ethyl alcohol under basic conditions

* 1990年7月5日收到, 10月24日修回。

$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶入过量草酸中而获得的。沉淀时保持 pH 值大于 9。沉淀物未经洗涤直接干燥即得粉料前驱剂 p—2。

各粉料前驱剂经不同温度煅烧即得 ZrO_2 粉料。将各种方法制得的 ZrO_2 粉料用 XRD 分析其结晶形态, DTA—TG 法分析前驱剂的热分解行为(升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$); TEM 观察粉料显微形貌。XRD 分析中, 用 $t(111)$, $m(111)$ 及 $m(11\bar{1})$ 峰计算四方相含量^[10], 以 $t(101)$ 及 $m(11\bar{1})$ 峰峰宽法计算 ZrO_2 晶粒尺寸。

三、结果与讨论

1. 粉料前驱剂的分析

(1) 相分析

沉淀物干燥后的 XRD 谱如图 1 所示。直接干燥得到的粉料前驱剂 (p—1—1) 是微结晶态的。图中示出位于 16.5° 、 20° 、 27° 及 $31.5^\circ (2\theta)$ 的弥散峰。沉淀物经蒸馏水洗涤后 (p—1—2) 这种微结晶状态基本上没有变化; 沉淀物以稀氨水 (pH 9) 洗涤后 (p—1—3), 所得粉料前驱剂经 XRD 证明是无定形的; 乙醇洗涤的粉料前驱剂 (p—1—4) 基本上亦为无定形。如沉淀物在碱性条件下(通过加入一定量 NH_4OH 获得, 以乙醇洗涤 (p—1—5), 则得结晶草酸锆 $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。粉料前驱剂 p—2 也为结晶态 $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

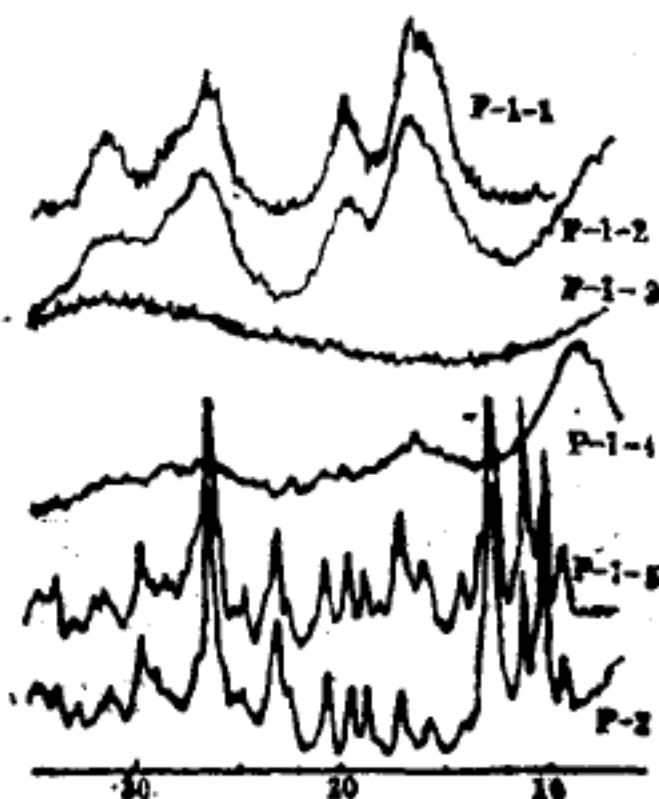


图 1 不同过程得到的粉料前驱剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD spectra of differently processed powder precursors

(2) 热分解行为

图 2 示出了所得各种粉料前驱剂的 DTA—TG 曲线。由图可见, 所有粉料前驱剂的热失重基本上在 360°C 之前完成, 但各种粉料前驱剂的失重量是不同的。p—1—3 的失重 $<25\%$; p—1—2 和 p—1—4 在 $51\sim53\%$ 之间; 而结晶草酸锆 (p—1—5) 则达 $68\sim69\%$ (p—2 与 p—1—5 相同故未示出)。

(3) 沉淀产物的分析

如上所述, 不同过程得到的粉料前驱剂具有不同的相态, 热失重量也不同。在表 2 中列出了各种粉料前驱剂的失重量, ZrO_2 产率及相态。对 p—1—5 和 p—2, XRD 分析证明这种粉料前驱剂为结晶状态的 $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其失重量为 $68\sim69\%$ 。在 DTA—TG 谱上, 可以发现这种物质在加热过程中出现两个吸热峰, 一个在 $100\sim120^\circ\text{C}$, 另一个在 $334\sim335^\circ\text{C}$ 。估计前峰对应于自由水和一部分结构水的蒸发 ($<200^\circ\text{C}$), 并导致 $9\sim10\%$ 的失重; 后峰 ($>300^\circ\text{C}$) 则为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分解和剩余结构水的失去, 此峰对应的失重量达 $58\sim59\%$ 。

p—1—2 和 p—1—4 粉料前驱剂中也观察到相似的现象, 如图 2 所示, 但粉料前驱剂 (p—1—3) 的热行为与其它粉料不同, 其失重量不高于 25% , 且仅出现一个低温区的吸热峰及相应的失重。XRD 分析表明沉淀物在稀 NH_4OH 洗涤过程中, 由草酸锆转变成了氢氧化锆, 其总失重量 (24.7%) 基本上与 $\text{Zr}(\text{OH})_4 (22.6\%\text{H}_2\text{O})$ 中水含量相同。这样的转变是

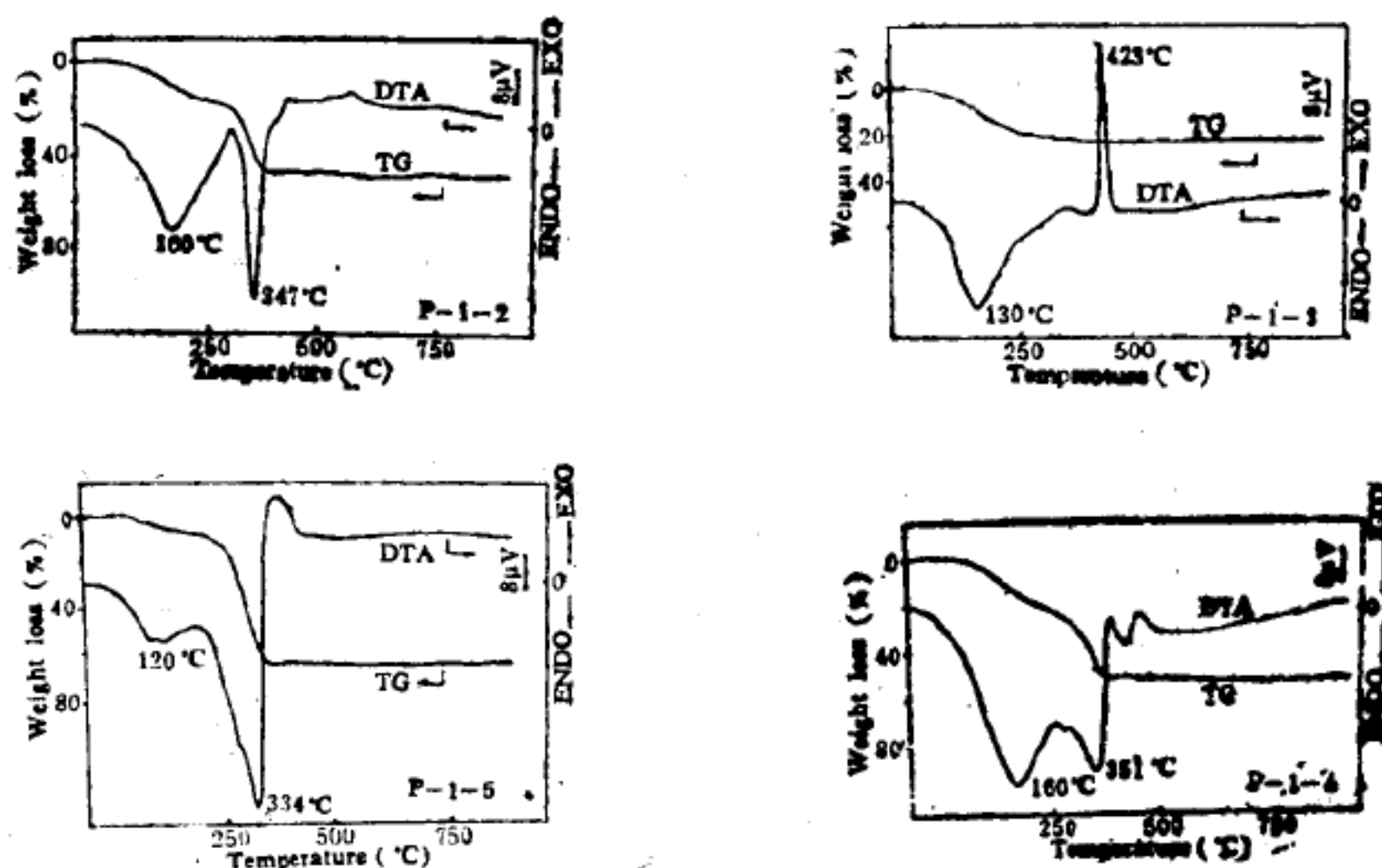


图 2 不同过程得到的粉料前驱剂的 DTA—TG 曲线

Fig. 2. DTA-TG curves for differently processed powder precursors

表 2 沉淀产物的分析

Table 2. Analysis of precipitation products

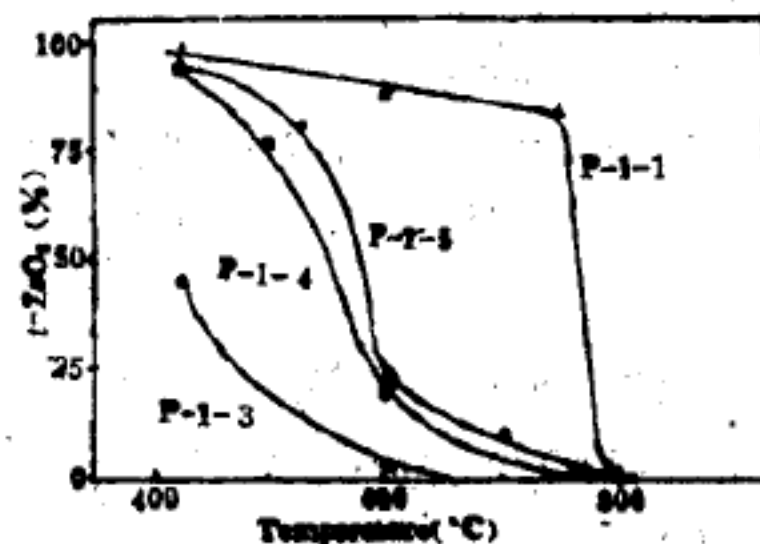
Powder	WL (%)	ZrO_2 (%)	Phase	Estimated products	
				Molecular formula	ZrO_2 (%)
P-1-1	61.0	39.0	Microcrystalline		
P-1-2	50.5	49.5	Microcrystalline		
P-1-3	24.7	75.3	Amorphous	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	77.4
P-1-4	53.0	47.0	Amorphous		
P-1-5	68.4	31.6	Crystalline	$\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36.3
P-2	69.2	30.8	Crystalline	$\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36.3

在 OH^- 存在的条件下, 草酸盐向氢氧化物的沉淀转变。

2. 煅烧过程中粉料的相态及显微形貌

(1) 粉料煅烧过程中四方相向单斜相转变

所有粉料前驱剂于 $420 \sim 1000^\circ\text{C}$ 煅烧 25 min。锆的盐类或氢氧化物在较低温度煅烧得到 $t\text{-ZrO}_2$, 这种亚稳的 $t\text{-ZrO}_2$ 在较高温度下转变成 $m\text{-ZrO}_2$ ^[10], 一般来说, $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变的温度不大于 800°C ^[10-12] (对纯 ZrO_2 而言)。这一规律在本实验中亦得到验证。图 3 为不同粉料中 $t\text{-ZrO}_2$ 含量与温度的关系。可见随温度升高四方相含量下降, 但对不同粉料来说相变所需的煅烧温度 T_t 是不同的。前驱剂 P-1-1 粉料的 T_t 在 750°C 以上, 而前驱剂 P-1-3 粉料在 500°C 时 $t\text{-ZrO}_2$ 仅为 20%, 对前驱剂 P-1-

图 3 亚稳 $t\text{-ZrO}_2$ 含量与煅烧温度的关系Fig. 3. Dependence of the content of metastable $t\text{-ZrO}_2$ on calcination temperature

—4 和 p—1—5 粉料, $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变的所需煅烧温度在 $520\sim 750^\circ\text{C}$ 之间。

(2) 颗粒尺寸与形貌

以不同方式洗涤的粉料, 其颗粒形貌有较大的差异。图 4 a 为 p—1—1 粉料前驱剂(煅烧前)的 TEM 照片, 从中可见极为密实的团聚体。如沉淀物以稀氨水洗涤, 则得到较松的团聚体(图 4 b)。结晶 $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p—1—5) 的颗粒则是规则的棒状, 平均颗粒尺寸约为 $0.14 \times 3\ \mu\text{m}$ (不计团聚体) 如图 4 c 所示。

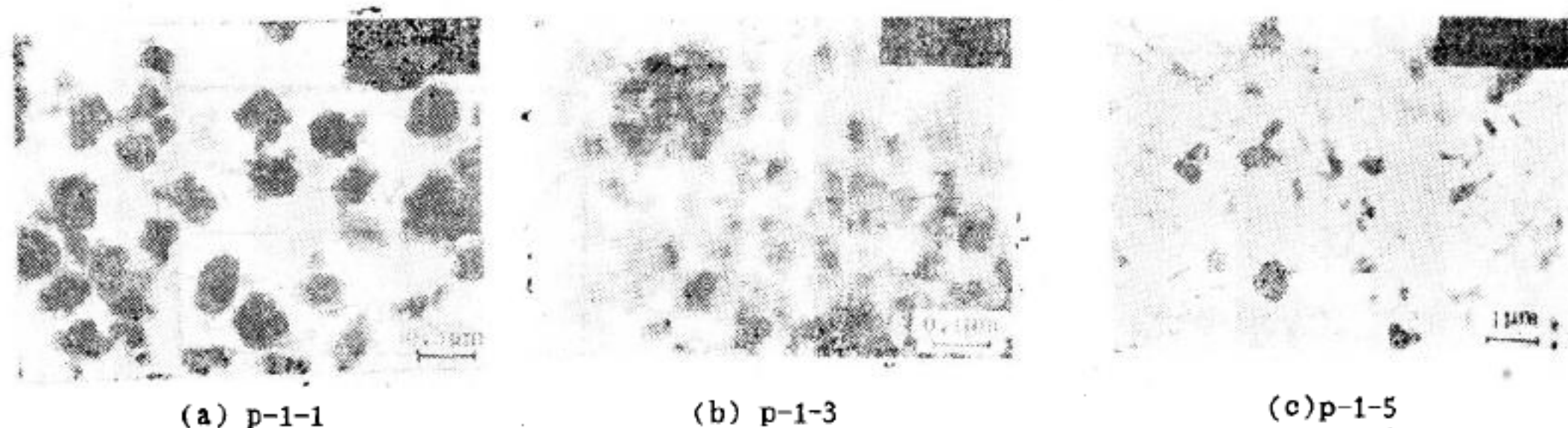


图 4 粉料前驱剂 p—1—1、p—1—3 及 p—1—5 的显微形貌(TEM)

Fig. 4. TEM pictures of powders p—1—1, p—1—3 and p—1—5 before calcination

不同洗涤的粉料前驱剂经 600°C 煅烧后得到纯 ZrO_2 粉料, 但颗粒尺寸、形貌和团聚状态不同。未洗涤的 p—1—1 粉料前驱剂, 煅烧后颗粒大、形状不规则而且团聚严重, 如图 5 a。稀氨水洗涤后只是略微减轻了团聚状态(图 5 b)。图 5 c 给出了 p—1—5 粉料前驱剂在 600°C 煅烧后的 TEM 照片, 由图可见得到弱团聚的细颗粒, 其尺寸约 $20\ \text{nm}$ 。

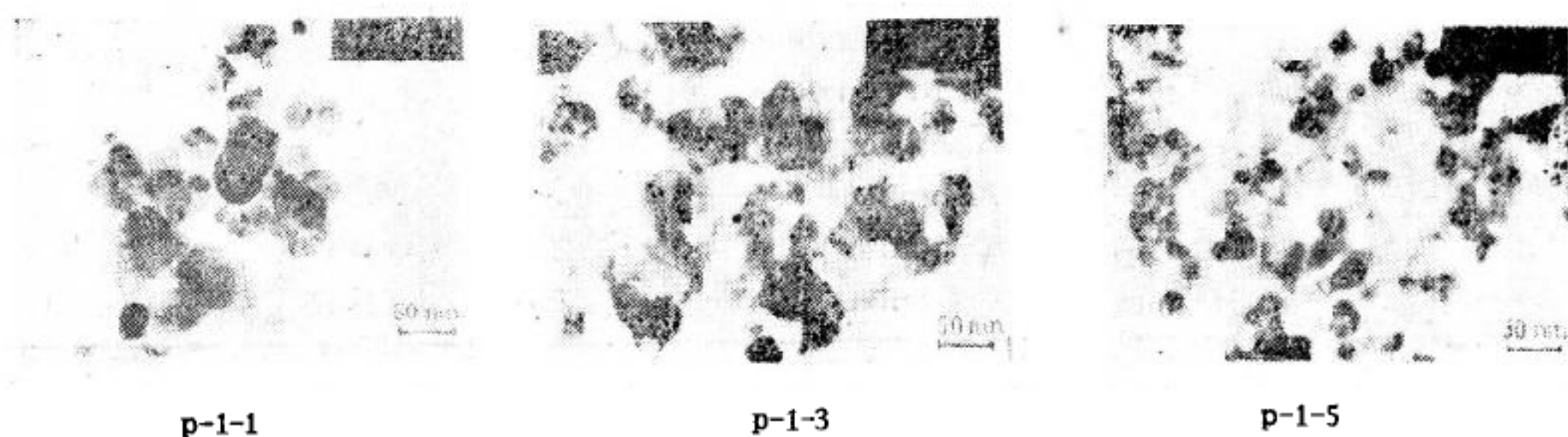


图 5 粉料前驱剂 600°C 煅烧后粉料 p—1—1, p—1—3 及 p—1—5 的显微形貌(TEM)

Fig. 5. TEM morphologies of powders p—1—1, p—1—3 and p—1—5 after calcination at 600°C

(3) 亚稳 $t\text{-ZrO}_2$ 的稳定性与粉料团聚状态的关系

$t\text{-ZrO}_2$ 颗粒当其尺寸小于一临界值时可在室温下作为亚稳相存在^[11]。许多作者^[10-12]认为这是由于 $t\text{-ZrO}_2$ 的表面能低于 $m\text{-ZrO}_2$ 的缘故。临界尺寸意味着在这一颗粒尺寸时, $t\text{-ZrO}_2$ 与 $m\text{-ZrO}_2$ 具有相同的总能量(包括 Gibbs 能和表面能, 不考虑动力学因素时)。颗粒尺寸小于临界值时, 四方相比单斜相更稳定, 因前者总能量低于后者; 但颗粒长大时, 两相间自由能差别减小, 亚稳四方相将转变为更稳定的单斜相。

图 6 给出了晶粒尺寸与煅烧温度的关系, 可见随温度上升晶粒长大, 但对不同的粉料来说并不存在一个固定的临界晶粒尺寸或相变温度(见图 3)。对未洗涤的前驱剂为

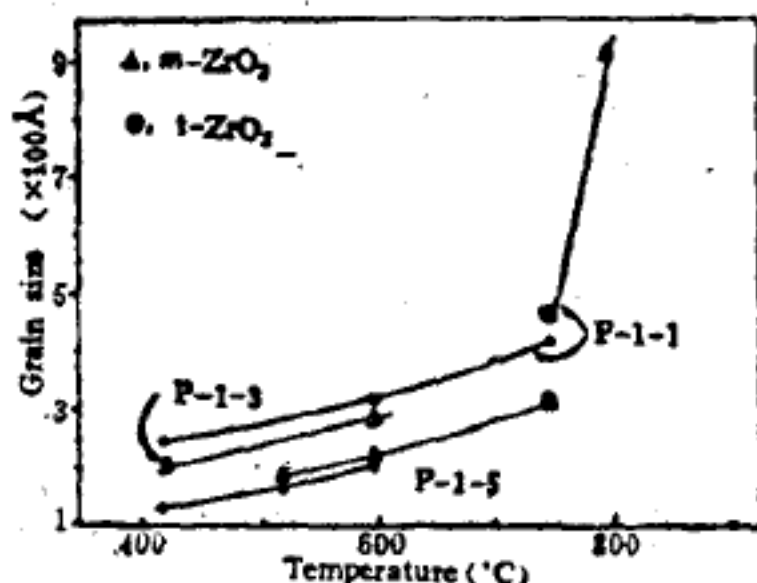


图 6 粉料晶粒尺寸与煅烧温度的关系

Fig. 6. Dependence of the grain size of powders on calcination temperature

p-1-1 的粉料, 750℃时 $t\text{-ZrO}_2$ 为主相, 晶粒尺寸已达 40 nm; 而乙醇洗涤的前驱剂 p-1-5 粉料, 600℃时 $m\text{-ZrO}_2$ 含量达 75% 以上, 但其晶粒尺寸仅 22.5 nm。再有, 前驱剂 p-1-3 粉料 600℃时单斜相量达 95%, 但晶粒尺寸 < 30 nm。所以, 除晶粒尺寸外还有其他因素影响 ZrO_2 粉料的相关关系。如图 5、6 所示的前驱剂, p-1-1 粉料 600℃煅烧后晶粒尺寸较大, 且相互强烈团聚, 但同样条件下前驱剂 p-1-5 粉料则不但晶粒细而且团聚较弱, 因此可以认为, 由于 $t \rightarrow m$ 相转变过程中产生体积膨胀, 晶粒之间的强烈团聚会对晶粒产生一定的约束, 从而阻止相变。所以不同的粉料 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 相变时所需煅烧温度及临界尺寸的差别与颗粒间团聚状态密切相关。团聚强烈的粉料需要较高的温度和较大临界尺寸才能使 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变。

四、结 论

用草酸盐沉淀法(或共沉淀法)可制得超细 ZrO_2 粉料(纯的或 Y_2O_3 稳定的)。粉料前驱剂经不同的处理具有不同的结晶状态和颗粒形貌。不同过程制得的粉料均在 420℃之前分解并得到纯 ZrO_2 , 但其晶粒尺寸与团聚状态与工艺过程有关。

低温煅烧后可得到亚稳 $t\text{-ZrO}_2$, 当温度上升时这种亚稳四方相向单斜相转变, 但不同过程制得的粉料相变所需煅烧温度和临界尺寸各不相同, 这种差别被认为与粉料的团聚状态有关。

考 文 献

- [1] Johnson, D. W. and Gallagher, P. K. in «Ceramic Processing before Firing», Edited by G. Onoda and L. L. Hench, Wiley, N. Y. 1978; 125.
- [2] Habeko, K., Ceram. Inter., 5, 1979; 148.
- [3] Van de Graaf, M. A. C. G. Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: «Science of Ceramics», 10, 1979:83.
- [4] Mazdiyashi, K. S. Lynch, C. T. and Smith, J. S., J. Am. Ceram. Soc., 48, 1965; 372.
- [5] Mazdiyashi, K. S. Lynch, C. T. and Smith, J. S.; ibid., 50, 1967; 532.
- [6] Roosen, A. and Hausner, H.; in «Ceramic Powders», Edited by P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, 1983; 773.
- [7] Fegley, Jr. B., White, P. and Bowen, H. K.; Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 1985: 1115.
- [8] J.

- [9] Clabaugh, W. S. Swiggard, E. M. and Gilchrist, R.; J. Res. NBS, 56, 1956: 289.
[10] Osendi, M. I. et al.; J. Am. Ceram. Soc., 68, 1985: 135.
[11] Garvie, R. C.; J. Phys. Chem., 82, 1978: 218.
[12] Mitsuhashi, T. Ichihara, M. and Tatsuka, U.; J. Am. Ceram. Soc., 57, 1974: 97.

Preparation of ZrO_2 Powder by Oxalate Precipitation

Shi Jianlin Lin Zuxiang Yan Dongsheng

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

Ultrafine ZrO_2 powder was prepared by the decomposition of zirconium oxalate which was precipitated from soluble zirconium salts with proper amount of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ or from zirconium oxalate solution with NH_4OH . It was found that the powders obtained could be amorphous, microcrystalline and crystalline $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, according to the different procedures. Metastable tetragonal ZrO_2 formed when different precipitates were calcined at 420°C , but the temperatures at which tetragonal ZrO_2 transformed to monoclinic ZrO_2 were different from one another for different powders obtained. Particle sizes, morphology and agglomeration states were also process dependent. Non-agglomerated ZrO_2 powder was obtained with alcohol washed powder with its particle size equal to 20 nm at 600°C .

Keywords: ZrO_2 , Powder, Coprecipitation; Phase transformation

Y-TZP 超细粉料性能的研究*

徐跃萍 郭景坤 李包顺 黄校先 冯楚德

(中科院上海硅酸盐研究所)

摘 要

以三种化学方法制得 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, 用热分析和XRD分析研究了从 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \xrightarrow{450^\circ\text{C}} \text{ZrO}_2(t) \xrightarrow{500\sim 750^\circ\text{C}} \text{ZrO}_2(t) + \text{ZrO}_2(m)$ 的相变过程。其中从氢氧化锆转变为氧化锆的相变活化能为 238.4 kJ/mol 。X射线线宽法, TEM 以及相应煅烧温度下表面活性的测试结果表明, 随着煅烧温度升高, ZrO_2 粉料颗粒逐渐长大, 相应的表面活性降低。比较不同制备方法所得 Y-TZP 粉料, 经乙醇清洗后的粉料含有较少的团聚体, 较高表面活性。

关键词: Y-TZP 粉料; 粉料表征; 制备

一、前 言

制备高性能陶瓷往往要求超细、高纯原料。原料的纯度、颗粒大小、颗粒分布、分散特性和表面特性对材料的制备工艺、性能及其显微结构有明显的影响^[1~3]。为了提高制品的可靠性、重复性, 人们力图通过研究超细粉料合成的物理化学过程来获得具有良好性能的粉料^[4,5]。本文通过采用不同的化学方法制备 Y-TZP 粉料, 并对所得粉料的颗粒大小、结晶性以及表面活性等性能进行表征。

二、实 验

三种粉料均是采用共沉淀法制得。p—1 系列粉料是由 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 在氨水溶液中直接反应而成, 形成含水的 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 沉淀物。p—2 系列粉料以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 以有机试剂为分散剂, 在氨水溶液中产生含水共沉淀物 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 。p—3 系列粉料与 p—1 粉料制备过程相似, 形成的含水 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 沉淀物用乙醇清洗。三种系列的沉淀物于红外灯下干燥 20 h, 获得含 Y_2O_3 的 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 干凝胶, 三种系列的干凝胶 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 经煅烧得到含 $2.8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 的 ZrO_2 粉末。

对 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 干凝胶进行差热分析, 采用 XRD 及 TEM 分析不同煅烧温度下粉料的相组成以及粉料的形貌; 用 X 射线线宽法分析粉料颗粒大小, 采用碘吸附法测定不同温度下颗粒的表面活性。

三、实 验 结 果

1. 粉料的热分解

图 1 为三种系列粉料的 DTA 曲线, 从图中可见, p—1 和 p—2 粉料在升温过程中存

* 1990年1月10日收到初稿, 3月1日收到修改稿。