

纳米级 ZrO_2 粉料的表征

施剑林 林祖纛 阮美玲 严东生

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘要 用共沉淀的方法制备得到了纳米级 ZrO_2 粉料, 并表征了其化学、结构和物理性质。X射线荧光光谱法和原子光谱法测定化学主成份和杂质含量。粉料的物理性质表征包括一次颗粒(及晶粒)尺寸及其分布, 团聚体尺寸及其分布, 气孔率及气孔分布的测定, 以及它们与煅烧温度的关系。一次颗粒及晶粒尺寸的观察和测定方法包括透射电镜(TEM)、X射线线宽(XRD-LB)、比表面积(BET)和X射线小角散射(SAXS)法, 其中 SAXS法用于纳米级 ZrO_2 粉料颗粒尺寸分布的测定。用压汞法表征了粉料的气孔率、气孔尺寸分布。

关键词 纳米级粉料, 氧化锆, 表征, 颗粒尺寸, 气孔分布

陶瓷材料的可靠性和重复性至关重要, 但与其制备工艺密切相关^[1~3], 特别是陶瓷的起始粉料的性质和质量对其可靠性和重复性更起决定性作用^[4]。因而对陶瓷工艺的表征, 特别是粉料制备过程的表征是必不可少的。本文对纳米级 ZrO_2 超细粉料的化学、物理性质作了较系统的表征。

1 实验方法

1.1 粉料制备

7% Y_2O_3 (按摩尔计, 下同) 稳定 ZrO_2 粉料以共沉淀-喷雾干燥法制得^[5], $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (工业纯) 和 Y_2O_3 (化学纯, 使用前溶解于 HNO_3 溶液中) 为起始原料。共沉淀物以蒸馏水洗涤以去除各种阳离子, 然后以乙醇(分析纯)洗涤二次以替代沉淀物中部分水份。之后将沉淀物滤饼制成一定含固量的浆料, 在一小型喷雾干燥器(Brinkman/Büchi, 190)中进行干燥。干燥的氢氧化锆粉料于 420, 600, 800 及 1000 °C 煅烧 25 min, 制得氧化锆粉料。

1.2 化学组分测定

湿化学法和 X 射线荧光光谱法(XRFS, PW1404)用于化学主成份的定量分析。原子激发光谱(ICP3589)和原子吸收光谱(ICP5000)用于元素全定性和杂质元素的定量分析。

1.3 一次颗粒及晶粒尺寸测定

用透射电镜(TEM, JEM-200CX)观察一次颗粒尺寸及其形貌。粉料比表面积法(BET法, Micromeritics, 220/5000/OX)间接测定颗粒当量球径, 并近似看作一次颗粒尺寸。X射线线宽法(XRD-LB, RAX-10)测定粉料的晶粒尺寸, 测定过程中采用(111)峰, 半强度处

1991年9月18日收到。

通讯联系人: 施剑林, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050。

峰宽经校正 (用 α - Al_2O_3 粉, 晶粒尺寸大于 $1\mu\text{m}$) 扣除其他原因引起的峰的宽化。X射线小角散射法(SAXS)用于氧化锆一次颗粒尺寸分布的测定, 实验细节已于另文详述^[6]。

1.4 团聚体形貌和其尺寸分布

扫描电镜(JCXA-733)观察团聚体形貌, 团聚体尺寸分布用重力沉降法测得。

1.5 气孔尺寸分布及粉料堆积状态

粉料的气孔尺寸分布及其堆积状态用压汞法(Micromeritics-9210)测得, 并设汞与粉料润湿角为 130° , 汞表面张力为 $485 \times 10^3 \text{N/m}$, 所测气孔尺寸范围为 $300\mu\text{m} \sim 3\text{nm}$ 。由测得的气孔率可计算出粉料中不同种类颗粒的堆积密度^[7]。

尽管压汞法只能测出气孔体积和气孔尺寸分布, 但由于气孔是由颗粒堆积形成的, 因此气孔的性质取决于颗粒的性质(尺寸、形貌等等)及其堆积状态, 所以颗粒的性质如颗粒尺寸, 尺寸分布等可近似地从气孔的尺寸和尺寸分布估计(设堆积状态一定)。理想的球形堆积中, 堆积密度一定, 球径与气孔尺寸及气孔开口尺寸之比为定值, 实际堆积中尽管存在偏差, 但仍可以认为气孔尺寸的分布与颗粒尺寸分布是相对应的。

根据有关堆积密度的定义, 我们定义一次颗粒堆积密度为团聚体内一次颗粒体积与一次颗粒体积和一次气孔体积之和的比值, 团聚体堆积密度则为团聚体体积与团聚体体积和二次气孔体积之和的比值。这两个数据均可由气孔分布数据计算得到。

2 结果与讨论

2.1 化学性质的表征

表1示出了对7% Y_2O_3 - ZrO_2 粉料 800°C 煅烧后X射线荧光光谱分析的结果, 表2则示出了原子光谱法测得的杂质含量(表中未列出者未检出)。粉料中含1%~2% HfO_2 。杂质分析显示尽管总杂质含量仅0.2%以下(包括残余水份), 杂质在粉料中的分布是不均匀的。由于原子光谱法测定中所需样品量很少, 各次测定中结果的差别反映出杂质分布的不均匀。杂

表1 共沉淀 ZrO_2 粉料中主成份的含量(X射线荧光光谱分析法)

Table 1 Contents of the main elements in coprecipitated zirconia powder by X-ray fluorescence spectroscopy

Component		ZrO_2	Y_2O_3	HfO_2	Total
Content	w/%	85.69	12.46	1.67	99.82
	x/%	91.68	7.27	1.05	100.00

表2 ZrO_2 粉料中杂质及其含量(原子光谱法)

Table 2 Impurities and their mass content level obtained with atomic spectroscopy %

Component		SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	Total
Content	1*	0.024	0.011	0.72	0.015	0.780
	2*	0.029	0.0018	0.014	0.0057	0.050

* Number of measuring.

质可能来自原料,也可能来自工艺过程。

2.2 颗粒尺寸与煅烧温度关系

一次颗粒形貌的透射电镜像如图1所示。随煅烧温度增加一次颗粒尺寸明显增加,颗粒形状呈等轴形。另外随温度上升,颗粒间的连接愈来愈明显,预示着一二次颗粒间的团聚。

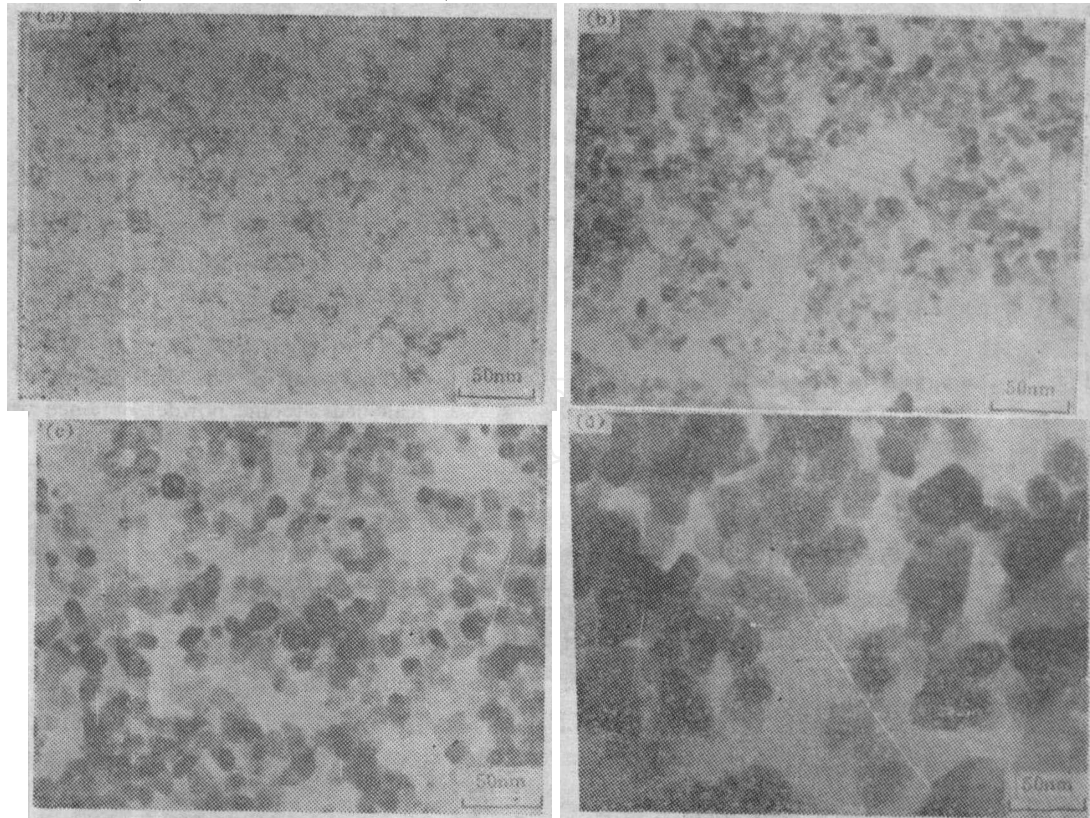


图1 粉料经煅烧后的颗粒形貌(TEM)

Fig. 1 Particle morphology (TEM) of calcined powder
(a) 420°C; (b) 600°C; (c) 800°C; (d) 1000°C

图2为粉料晶粒尺寸(曲线2, XRD-LB法)、一次颗粒尺寸(曲线1, BET法)与煅烧温度的关系。结果显示 ZrO_2 粉料的一次颗粒尺寸与晶粒尺寸实际上是可比的(尽管概念不同),但存在偏差。BET法于较低温度下对XRD-LB法的负偏差来自于一次颗粒的非球体的形状,而在由比表面积计算颗粒尺寸时,假定一次颗粒为球形。在较高温度出现的正偏差(如1000°C)则是由于一次颗粒间的团聚作用引起。一次颗粒间的团聚引起了表面积的明显损失及界面的形成。

不同温度煅烧的粉料的SAXS分析结果如图3所示。由图计算得到的平均一次颗粒尺寸亦示于图2。由图3可见,随温度上升,平均颗粒尺寸增加的同时,尺寸分布变宽。在较高温度下,颗粒尺寸分布呈多峰分布,且存在较小尺寸的分峰,与TEM观察不符。这是由于较高温度时,颗粒之间相互团聚加剧,从而影响测量结果。SAXS法测定颗粒尺寸分布时,要求颗粒间无接触,相互之间独立,即这种方法对不含不可分散的硬团聚的粉料较合适。

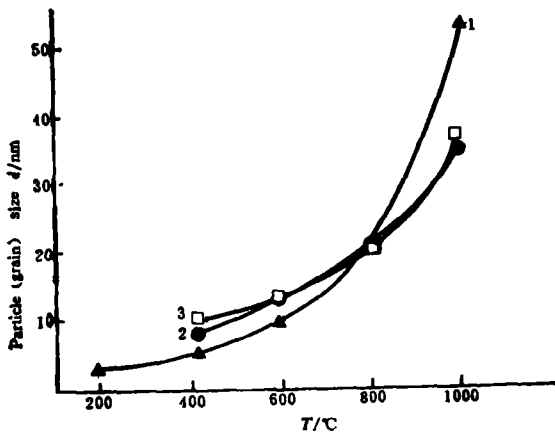


图2 一次颗粒及晶粒尺寸与煅烧温度的关系

Fig. 2 Primary particle (crystallite) size vs calcination temperature of coprecipitated zirconia powder
1—BET; 2—XRD-LB; 3—SAXS

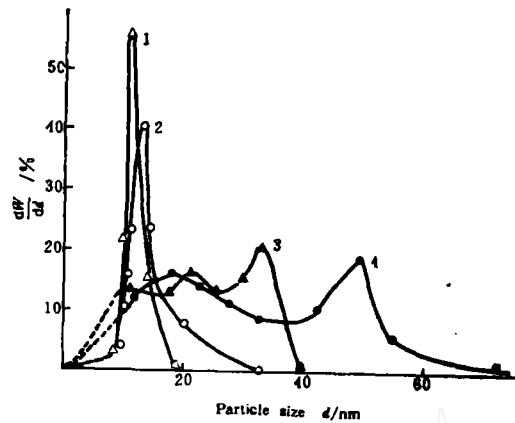


图3 SAXS法测得的经不同温度煅烧超细ZrO₂粉料的一次颗粒尺寸分布

Fig. 3 Primary particle size distributions of calcined zirconia powder obtained with SAXS technique
1—420°C; 2—600°C;
3—800°C; 4—1000°C

2.3 团聚体形貌与尺寸分布

图4为经600°C煅烧的粉料SEM形貌。可见，喷雾干燥制得的粉料颗粒几乎全部团聚，团聚体为尺寸达数微米的近似球体。经烘箱干燥并人工破碎的粉料团聚体形状极不规整，尺寸差别大。这两种粉料的团聚体尺寸分布（重力沉降法）如图5所示。由于重力沉降法仅能测定尺寸在0.2μm以上颗粒的尺寸分布，而所制备的粉料的一次颗粒尺寸不大于0.05μm，故图5所示的尺寸分布仅指团聚体的尺寸分布。从图5还可看出，烘箱干燥的粉料其团聚体尺寸分布远宽于喷雾干燥制得的粉料。

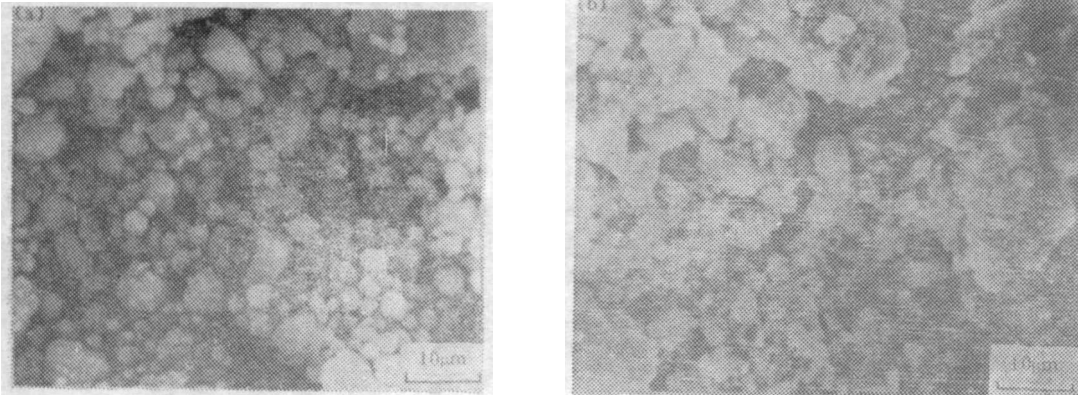


图4 粉料的SEM像

Fig. 4 Agglomerate morphology (SEM) of powder
(a) Spray-dried; (b) Oven-dried

表3列出由图5计算得到的团聚体性质参数。表中： \bar{d} 为团聚体平均尺寸； d_{median} 为图5中 $W=50\%$ 处的颗粒中值尺寸； σ 和 σ/\bar{d} 分别为团聚体尺寸分布的标准偏差及其相对值；而 AF

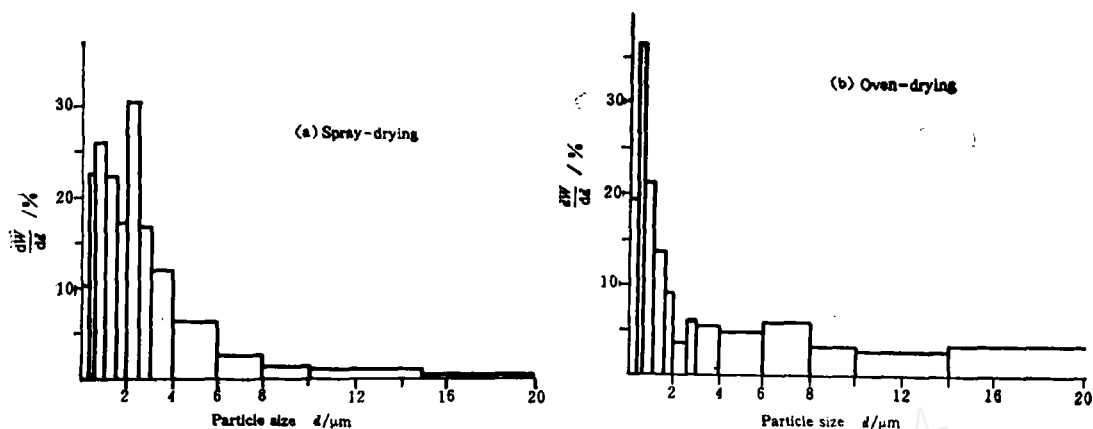


图 5 重力沉降法测得粉料团聚体尺寸分布

Fig. 5 Agglomerate size distributions of powder by sedimentation technique

表 3 沉降法测得喷雾干燥与烘箱干燥粉料的团聚体性质

Table 3 Agglomerate properties of the spray-dried and oven-dried powder by sedimentation method

Method	$d_{median}/\mu\text{m}$	$\bar{d}/\mu\text{m}$	σ	σ/\bar{d}	AF^*
Oven-drying	4.36	6.27	5.86	0.934	677
Spray-drying	2.35	3.65	2.58	0.789	349

* AF —Agglomeration factor, defined by the ratio of agglomerate size to primary particle size.

则为团聚系数(agglomerate factor), 定义为团聚体平均尺寸与一次颗粒平均尺寸之比。

2.4 气孔尺寸分布

图 6 为喷雾干燥粉料的气孔尺寸分布。可见, 粉料经不同温度煅烧后均存在 3 种不同的气孔: (1)一次气孔, 其尺寸小于 $0.1\mu\text{m}$; (2)二次气孔, 尺寸范围在 $0.1\sim 5\mu\text{m}$; (3)三次气孔, 其尺寸大于 $5\mu\text{m}$ ($5\sim 35\mu\text{m}$)。由于经颗粒堆积所形成的气孔尺寸至少与颗粒尺寸在同一数量级, 而且图中不同尺寸的分佈峰并不相互重叠, 故图 6 中的 3 个不同尺寸的峰可认为分别代表了不同种类的颗粒堆积: 一次气孔由一次颗粒相互堆积形成; 二次气孔则为团聚体间气孔; 而三次气孔是由二次团聚体堆积而成, 所谓二次团聚体为团聚体间形成的团聚。

不同类型的气孔体积以及与煅烧温度的关系如图 7 所示。图中示出了总气孔体积(总的汞压入体积)、二次气孔体积, 一次气孔体积及三次气孔体积与温度的关系。可见, 各温度下团聚体间二次气孔的体积最大, 而二次团聚体间的三次气孔体积最小 (小于 6%), 一次颗粒间的一次气孔体积则位于两者之间。由于对一定种类的堆积来说堆积密度为一常数 (球体的理想堆积密度为 74.05%, 而随意堆积密度在 59%~63% 之间^[8]), 因而粉料中的二次团聚体相对很少, 而一次颗粒则大多形成团聚体。随温度升高, 一次气孔和二次气孔体积均减小, 但前者从 420°C 到 1000°C 减少 50%, 后者仅 17.5%。

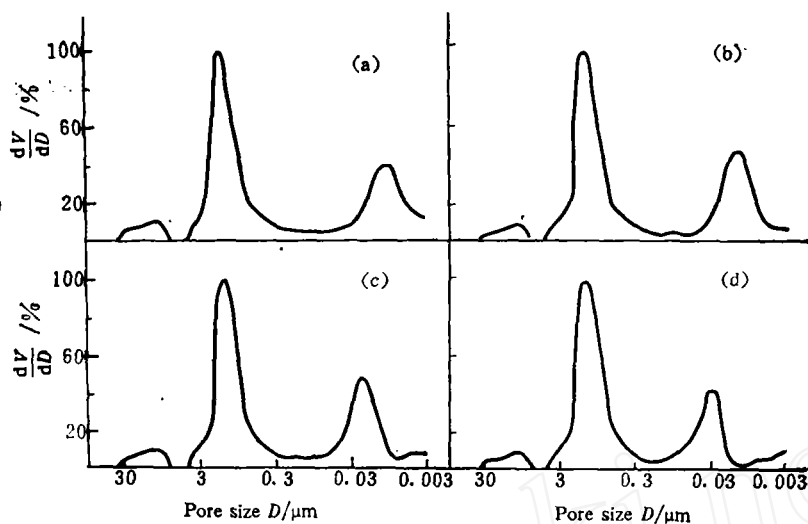


图6 煅烧后 ZrO_2 粉料的气孔尺寸的体积分布

Fig. 6 Volume distributions of pore size in calcined zirconia powder
(a) 420°C; (b) 600°C; (c) 800°C; (d) 1000°C
(the vertical axis is the relative value of pore frequency)

气孔尺寸也随煅烧温度而变化,如图8所示。在420°C到1000°C的温度范围内,一次气孔尺寸迅速增加(170%),而二次气孔尺寸则有所减小(-13%)。

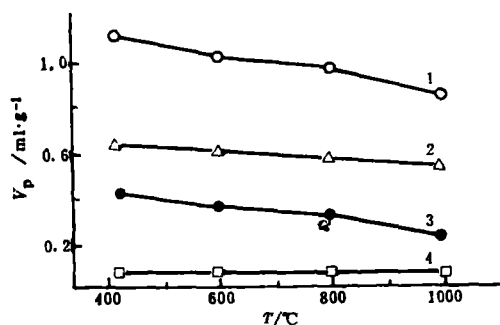


图7 气孔体积与温度的关系

Fig. 7 Temperature dependence of pore volume

1—Total pore volume; 2—Secondary pore volume; 3—Primary pore volume; 4—Tertiary pore volume

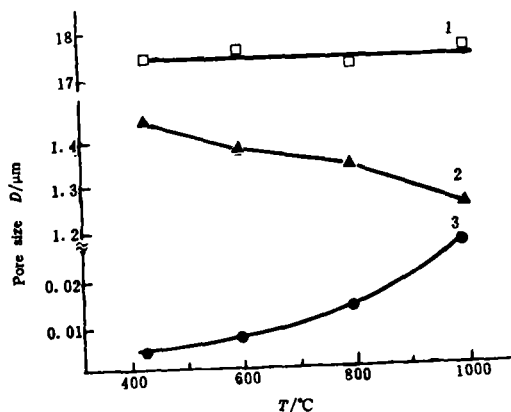


图8 气孔尺寸与温度的关系

Fig. 8 Temperature dependence of pore sizes
1—Tertiary pore size; 2—Secondary pore size; 3—Primary pore size

2.5 堆积特性与温度的关系

实际粉料堆积中,堆积密度远低于理想的紧密堆积密度。图9示出了超细氧化锆粉料一次颗粒和团聚体的堆积密度与煅烧温度的关系。可见粉料中一次颗粒和团聚体的堆积密度均较低,但随煅烧温度升高而变化。温度较低时,由于一次颗粒尺寸小,因而一次颗粒的堆积密度比尺寸较大、形状略成球形的团聚体的堆积密度低。随温度升高,一次颗粒长大,达1000℃时,一次颗粒间已发生部分烧结现象,因而一次颗粒的堆积密度上升。团聚体间二次气孔受温度影响较小,堆积密度受温度影响也不大,反而随团聚体内一次气孔体积当温度升高时的减小而有所下降,故达1000℃时,团聚体的堆积密度反而低于一次颗粒的堆积密度。

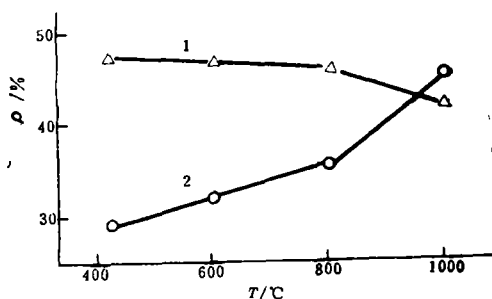


图9 堆积密度与温度关系
Fig. 9 Temperature dependences of packing density
1—Agglomerates; 2—Primary particles

烘箱干燥的粉料由于团聚体尺寸较大,分布窄而且形状不规则,这种粉料团聚体堆积密度小于同温度煅烧的喷雾干燥粉料团聚体的堆积密度。

3 结 论

(1)透射电镜、X射线线宽法、比表面积法及X射线小角散射法的分析结果表明,共沉淀 ZrO_2 粉料一次颗粒和晶粒尺寸在10~40nm之间,小角散射法可测定一次颗粒的尺寸分布。

(2)喷雾干燥制得的粉料团聚体呈球形,尺寸在数微米范围内。

(3)喷雾干燥的粉料中存在3种气孔:一次颗粒间气孔(一次气孔),团聚体间气孔(二次气孔)及二次团聚体间气孔(三次气孔)。

(4)一次气孔比二次气孔对煅烧温度更为敏感。较低温度($\leq 800^\circ\text{C}$)时一次颗粒堆积密度小于团聚体堆积密度,1000℃时则相反。

参 考 文 献

- 1 Lange F F. Processing-related fracture origins—I observations in sintered and isostatically hot-pressed Al_2O_3/ZrO_2 composites. *J Am Ceram Soc*, 1983; 66(6): 396
- 2 Lange F F, Metcalf M. Processing-related fracture origins—II agglomerate motion and cracklike internal surfaces caused by differential sintering. *J Am Ceram Soc*, 1983; 66(6): 398
- 3 Lange F F, Davis B I. Processing-related fracture origins—III differential sintering of ZrO_2 agglomerates in Al_2O_3/ZrO_2 composite. *J Am Ceram Soc*, 1983; 66(6): 407
- 4 Lange F F. Powder processing science and technology for increased reliability. *J Am Ceram Soc*, 1989; 72(1): 3
- 5 施剑林,高建华,林祖康.共沉淀喷雾干燥法制备YSZ粉料及其对烧结密度的影响. *硅酸盐学报*, 1989; 17(5):417
- 6 Shi J L, Lu C W, Guo C L. Determination of the crystallite size of nano-sized zirconia powder as a function of calcination temperature, to be published in *Ceram Int*
- 7 施剑林.氧化锆超细粉末的制备及其性能[博士论文].上海:中国科学院上海硅酸盐研究所, 1989
- 8 Frost H J. Overview 17: cavities in dense random packing. *Acta Metall*, 1982; 30: 889

CHARACTERIZATION OF NANO-SIZED ZrO₂ POWDER

Shi Jianlin Lin Zuxiang Ruan Meiling Yan Dongsheng

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT Nano-sized ZrO₂ powder was prepared by coprecipitation method and its chemical, structural and physical properties were characterized. X-ray fluorescence spectroscopy and atomic spectroscopy were adopted for the determination of the main components and impurity content. The physical property characterization includes the determination of primary particle (and grain) size and its distribution, agglomerate size and its distribution, and the porosity and pore size distribution. TEM, XRD-LB (X-ray diffraction-line broadening), specific surface area (BET method) and SAXS (small angle X-ray scattering) techniques were employed for the observation and measurement of primary particle and grain size, and SAXS was used for the determination of the primary particle size distribution of the nano-sized powder. The porosity, pore size distribution were measured by Hg-porosimetry.

KEY WORDS nano-sized powder, zirconia, characterization, particle size, pore size distribution

Received: September 18, 1991.

Correspondent: Shi Jianlin, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050.

(continued from p.220)

All the machinery, technology, processing, instruments, refractories, raw materials applied in making different kinds of glass and their finished products in:

Building glass and safety glass;

Fiber glass and fiber reinforced plastics;

Domestic glass ware;

Electron glass and lamp glass;

Specials glass (including spectacle glass; optical glass; optical fiber glass; fused glass; laser glass; solder glass; glass ceramics)

For more information, please contact;

Mr. Mo Wenyi, Ms. Wang Liyun,

International Department, Chinese Ceramic (Silicate) Society

Address: Baiwanzhuang, Beijing, 100831.

Tel: (01) 831 3364; Fax: (01) 831 1497; Telex: 22076 SABM