

特约专栏

先驱体转化法制备氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料的力学与热学性能研究

艾建平^{1,2}, 周国红¹, 王正娟^{1,2}, 张海龙¹, 王士维¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 结构陶瓷工程研究中心, 上海 200050)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用氧化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)为氧化锆先驱体, 利用真空-压力浸渍工艺将先驱体浸渍液引入氧化锆毡骨架中, 循环浸渍、干燥、裂解12次; 常压烧结(1450~1600℃)制备得到了低热导率和高力学性能的氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料。研究了烧结温度对多孔复合材料的物相组成、体积密度、气孔率、压缩强度以及显微结构的影响规律, 分析了多孔复合材料内部的热传导机制。研究表明: 烧结温度1450℃时, 有少量 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相生成; 随着烧结温度提高, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相消失, 立方相氧化锆含量逐渐增多; 同时, 多孔复合材料的气孔率从50.5%降至45.5%, 压缩强度从16.9 MPa增至40.0 MPa; 在低温段多孔复合材料以声子传热为主, 而在高温段材料内部气体对流传热起主导作用, 获得的材料在100~1200℃温度区间热导率低于0.9 W/(m·K)。

关键词: 多孔陶瓷; ZrO_2 ; 先驱体转化法; 压缩强度; 热导率

中文分类号: TB32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)12-0916-05

Mechanical Properties and Thermal Conductivity of ZrO_2 Felt/ ZrO_2 Porous Composites Fabricated by Precursor Conversion Method

AI Jianping^{1,2}, ZHOU Guohong¹, WANG Zhengjuan^{1,2}, ZHANG Hailong¹, WANG Shiwei¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences,
Structural Ceramics Engineering Research Center, Shanghai 200050, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: ZrO_2 felt/ ZrO_2 porous composites were fabricated by vacuum-pressure infiltration technique using $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as precursor. After 12 cycles of infiltration-drying-pyrolysis and sintering at 1450~1600℃, the porous composites with both low thermal conductivity and high mechanical strength were obtained. The effects of sintering temperature on compressive strength and thermal conductivity were investigated on the basis of composition, density, porosity and microstructure. The results showed that a little $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase was formed at 1450℃ but disappeared when the sintering temperature increased. As the sintering temperature rose from 1450℃ to 1600℃, the content of $c\text{-ZrO}_2$ gradually increased. Meanwhile, the porosity decreased from 50.5% to 45.5% and the compressive strength increased from 16.9 MPa to 40.0 MPa. Possibly, phonon heat conduction dominated heat transfer of the porous composites in the low temperature range. While, convective heat transfer was dominated in the high temperature range. Thermal conductivity of the obtained composites was lower than 0.9 W/(m·K) in the range of 100℃ to 1200℃.

Key words: porous ceramics; ZrO_2 ; precursor conversion method; compressive strength; thermal conductivity

1 前言

钇稳定的氧化锆(YSZ)多孔陶瓷不仅具有耐高温、低密度、化学稳定性高的优异特性, 而且YSZ具有非常低的声音平均自由程^[1-2], 使得其热导率从室温到1200℃温度范围保持几乎恒定的低值($\sim 2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[3], 因此YSZ多孔陶瓷作为隔热材料已引起广泛关注^[4-8]。目前,

收稿日期: 2015-03-26

第一作者: 艾建平, 男, 1986年生, 博士研究生

通讯作者: 王士维, 男, 1964年生, 研究员, 博士生导师,

Email: swwang51@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.12.08

造孔剂法^[9]、模板法^[10-12]、冷冻成型^[13]和凝胶注模成型^[14-15]等多种制备方法被用于制备氧化锆多孔陶瓷,但是获得兼具高力学性能和优异隔热特性的多孔氧化锆陶瓷仍极具挑战性。Jun 等^[12]采用碳包覆的聚合物海绵作为模板制备多孔 ZrO_2 陶瓷,虽然材料气孔率高达 96%,但材料压缩强度仅为 0.85 MPa 左右。Dong 等^[16]采用叔丁醇基凝胶注模工艺制备出具有超低的常温热导率(小于 $0.03 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)的 YSZ 多孔陶瓷,但是该材料的压缩强度小于 0.7 MPa。

为了获得既具有低热导率,又具有高力学性能的多孔氧化锆陶瓷,研究人员普遍采用陶瓷纤维作为增强体,制备纤维增强的氧化锆多孔复合材料。Lang 等^[17]通过凝胶注模工艺在多孔 YSZ 陶瓷中引入 Al_2O_3 纤维增强相,获得的材料气孔率约为 55%,压缩强度和弯曲强度分别为 100.2 MPa 和 61.5 MPa,但未研究该材料的隔热性能。Lang 等^[18]采用叔丁醇基凝胶注模结合无压烧结工艺制备 YSZ 纤维增强的多孔 YSZ 陶瓷,获得的材料气孔率为 58.5%,压缩强度高达 45.0 MPa,常温热导率为 $0.35 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Sun 等^[19]通过混合氧化锆纤维和 SiO_2 粘结剂制备出类似于“鸟巢”结构的多孔材料,它具有低的常温热导率 $0.056 \sim 0.16 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,还保持相对较高的压缩强度 $0.6 \sim 13.3 \text{ MPa}$ 。但石英在 1100°C 温度下容易软化^[20],将会导致纤维状多孔氧化锆高温力学性能降低。多孔 ZrO_2 陶瓷作为高温隔热材料,其高温热导率性能显得更为重要,但目前研究人员报道多孔 ZrO_2 陶瓷的常温热导率性能居多。

本研究的目的是制备兼具高温热导率低和力学性能高的氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料,所采用的工艺是先驱体转化法,该工艺不仅可以获得高纤维含量,还可以原位形成耐高温、隔热的多孔氧化锆基体,不会对氧化锆纤维造成力学损伤。即通过真空-压力浸渍工艺,将氧化锆液相先驱体引入到氧化锆纤维毡中,裂解后原位形成氧化锆,然后常压烧结制备氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料。采用 XRD、SEM 对多孔复合材料的物相组成和显微结构进行表征。研究了烧结温度对多孔复合材料的物相组成、体积密度、气孔率、压缩强度以及热导率的影响规律,并探索材料的压缩强度和热导率与材料显微结构的关系。

2 实验

2.1 原料与样品制备

采用体积密度 $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3$, 气孔率约 85% 的氧化锆纤维毡(南京理工宇龙新材料科技有限公司,江苏)作为多孔复合材料的骨架,该原料的物相组成主要是立方相氧化锆,还含有少量的单斜相;氧化锆纤维平均直径为 $20 \sim 25 \mu\text{m}$ 。氧化锆毡的物相组成和显微结构分别见图 1 和图 2。

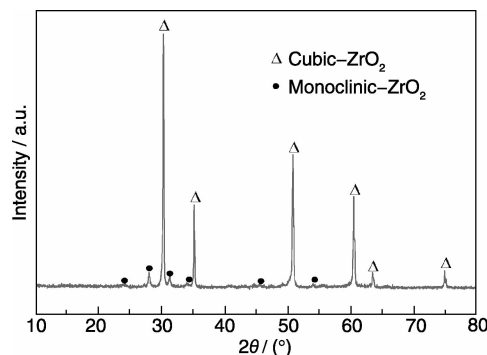


图 1 氧化锆纤维 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of zirconia fiber

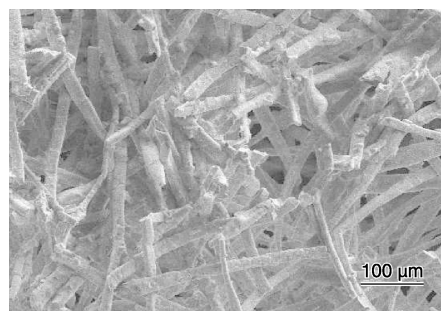


图 2 氧化锆纤维的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph of zirconia fiber

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, 分析纯) 为先驱体, 聚乙二醇(化学纯)为分散剂, 加入六水硝酸钇(99.95%, 分析纯)和六水硝酸镧(99.99%, 分析纯)作为掺杂稳定剂, 使 La, Y, Zr 原子的摩尔比为 3:5:92。充分溶解之后滴加 2 mol/L 浓度的氨水作为水解催化剂, 蒸发液体至一定体积, 冷却至室温形成氧化锆乳液。氧化锆乳液与乙醇、三乙醇胺溶液均匀混合, 调节 pH 值获得合适粘度的先驱体浸渍液。图 3 为氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料真空-压

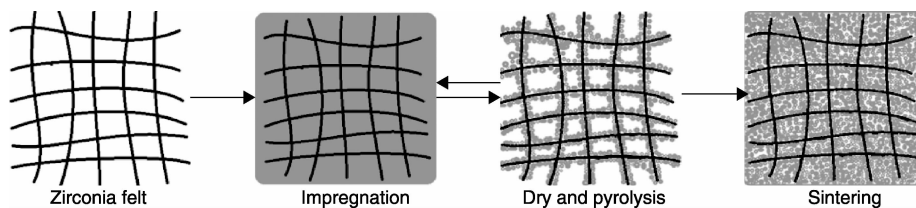


图 3 氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料制备工艺示意图

Fig. 3 Schematic diagram of preparation process of porous ZrO_2 felt/ ZrO_2 composites

力浸渍制备工艺图。将氧化锆纤维毡置于真空浸渍罐中, 循环浸渍、干燥、裂解 12 次。最后, 在 1 450 ~ 1 600 °C 温度下常压烧结氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料, 氧化锆纤维占多孔复合材料质量分数控制在 30% 左右。

2.2 样品表征

采用 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪在室温下对多孔复合材料的物相进行分析。用 JSM-6390 型扫描电镜观测样品的显微结构。采用 Instron-5566 型万能材料试验机测试样品的压缩强度, 参照《GB-T8489-2006》精细陶瓷压缩强度试验方法进行, 样品尺寸 10 mm × 10 mm × 10 mm, 加载速率 0.2 mm/min。多孔复合材料的体积密度用公式(1)计算:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (1)$$

式中 ρ 表示材料体积密度, M 表示材料质量, V 表示材料体积。

多孔复合材料的气孔率用公式(2)计算:

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{6.0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中 P 表示材料的气孔率, ρ 表示材料体积密度, 6.0 是氧化锆的平均体积密度值。

采用闪光法测量热扩散系数 α , 测试设备为 TD-79A 型号的激光脉冲导热系数测定仪, 试样尺寸为 $\phi 10$ mm × (2.5 ~ 3) mm, 升温速率 5 ~ 7 °C/min, 试验气氛为 Ar 气。材料比热容 C_p 用法国塞塔拉姆公司生产的大容量、高温量热仪测试, 升温速率 5 °C/min, 高纯 Ar 气气氛, 试样尺寸 $\phi 5.8 \sim 6$ mm × 19.5 mm。按公式(3)计算材料热导率 λ :

$$\lambda = \rho \cdot C_p \cdot \alpha \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 4 给出了不同烧结温度下氧化锆毡/氧化锆复合材料的 XRD 图谱。在 1 450 °C 时出现弱的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 物相的峰($2\theta = 28.79^\circ$), 随烧结温度增加 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 峰消失。在烧结温度高于 1 500 °C 时, 烧结体的物相组成以四方和立方相氧化锆为主晶相。在 1 450 °C 条件下 La 离子扩散动力不足易形成第二相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 但随烧结温度提高, 稳定剂离子 La^{3+} 、 Y^{3+} 扩散动力充足, 更易扩散到氧化锆晶格中形成稳定的氧化锆相。另外烧结温度的提高也促进氧化锆晶粒尺寸 d 变大, 同时在较高的烧结温度下稳定剂离子 La^{3+} 、 Y^{3+} 的固溶稳定使得 ZrO_2 自发发生 $t \rightarrow m$ 相变的临界尺寸 d_c 变大^[21], 可能由于晶粒尺寸 d 小于相变的临界尺寸 d_c , 使得较高的烧结温度下稳定的氧化锆逐渐成为主晶相。

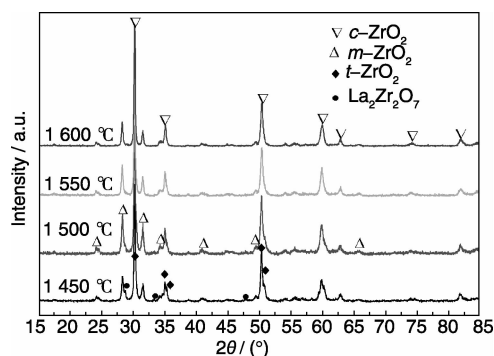


图 4 不同烧结温度的氧化锆毡/氧化锆复合材料 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of zirconia felt/ ZrO_2 composites sintered at various temperatures

3.2 SEM 分析

图 5 为 1 450 °C 和 1 600 °C 烧结的氧化锆毡/氧化锆复合材料基体断面的 SEM 照片。从图中可以看出, 1 450 °C 的氧化锆基体中分布着尺寸约为 1 ~ 3 μm 的孔隙, 孔壁呈疏松状(图 5a)。随着烧结温度的提高氧化锆基体孔隙尺寸变小, 孔壁结构变得较为致密, 烧结颈也更加稳固(图 5b), 这有利于多孔复合材料力学性能的提高。

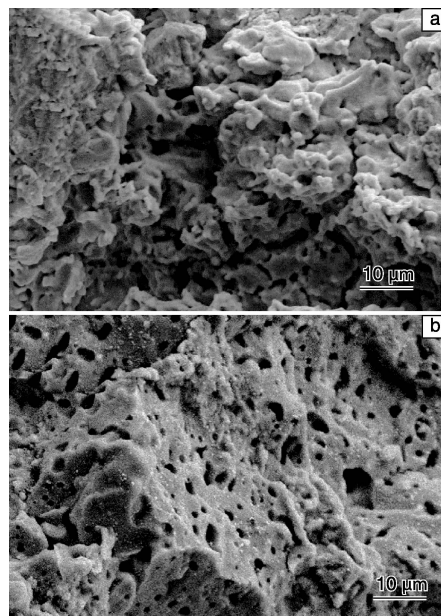


图 5 氧化锆毡/氧化锆复合材料基体断面的 SEM 照片:
(a) 1 450 °C, (b) 1 600 °C

Fig. 5 SEM micrographs of fracture surfaces of matrix in zirconia felt/ ZrO_2 composites: (a) 1 450 °C and (b) 1 600 °C

图 6 是 1 600 °C 烧结的复合材料断口的 SEM 照片。从照片可以观察到 1 600 °C 烧结的复合材料断面氧化锆纤维的拔出(图 6a)和脱粘(图 6b)的现象, 表明了氧化锆纤维与氧化锆基体具有良好界面结合强度, 材料断裂过程中消耗更多的断裂功, 因此有利于材料力学性能的提高。

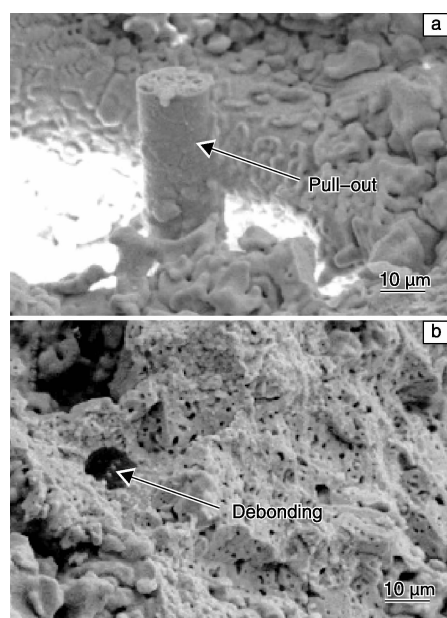


图 6 1 600 °C 烧结的氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料断口的 SEM 照片: (a) 纤维拔出, (b) 纤维脱粘

Fig. 6 SEM micrographs of fracture surfaces in sample sintered at 1 600 °C: (a) fibers pull-out and (b) debonding

3.3 力学性能与气孔率

图 7 为多孔复合材料的密度、气孔率和压缩强度随烧结温度的变化规律。随烧结温度从 1 450 °C 增加至 1 600 °C, 多孔复合材料的体积密度和压缩强度逐渐增加, 压缩强度从 16.9 MPa 增至 40.0 MPa, 气孔率从 50.5% 降至 45.5%。多孔复合材料的力学性能与其显微结构有紧密关联, 正如图 5a 和 5b 所示, 随烧结温度提高, 氧化锆基体晶粒间联结更加紧密, 形成的孔壁更加致密。材料的致密化和气孔率下降以及纤维与多孔基体之间良好的界面结合, 使得 1 600 °C 烧结的材料压缩强度最高。

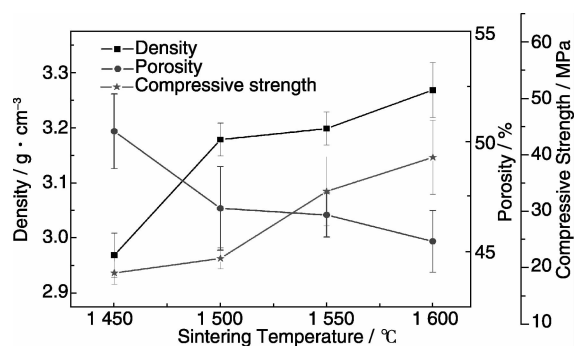


图 7 不同烧结温度下氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料的密度、气孔率和压缩强度

Fig. 7 Effects of sintering temperature on density, porosity and compressive strength of porous composites

3.4 热导率

图 8 为 1 450 °C 和 1 600 °C 烧结制备的氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料热导率随温度的变化曲线。从图中可以看出, 不同烧结温度制备的多孔复合材料热导率均随测试温度的增加呈现先降低后增加的变化趋势。当测试温度不太高时以声子传热为主, 晶体中的各种缺陷、杂质以及晶粒界面引起声子的散射, 声子平均自由程减少, 从而降低热导率^[22-23]; 随着温度升高, 声子平均波长逐渐减少, 在接近点缺陷线度后, 声子散射对热导率降低的作用达到最大值, 此后温度再升高, 散射效应变化不大。由于多孔复合材料存在较高的气孔率, 且气孔之间有一定贯穿性, 则易发生气体对流传热。当测试温度增高时, 气孔内气体会因对流而加强传热。在较高的测试

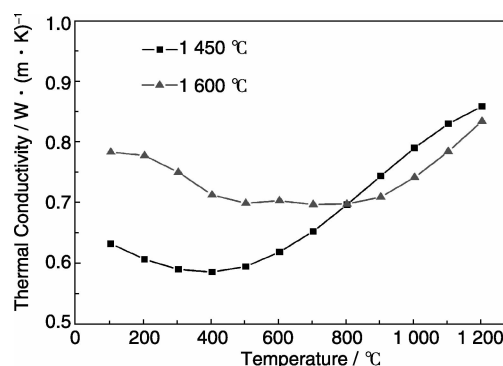


图 8 1 450 °C 和 1 600 °C 烧结制备的氧化锆毡/氧化锆多孔复合材料热导率和温度的关系

Fig. 8 Dependence of thermal conductivity on temperature for porous zirconia felt/ZrO₂ composites sintered at 1 450 °C and 1 600 °C

温度时, 气体热辐射的作用增强, 它与气孔的大小和温度的三次方成正比^[24]。这一效应在温度较高时, 随着温度的升高而加剧, 这样, 气孔对热导率的贡献就不可忽视。正是由于在较高测试温度时, 声子散射效应达到饱和, 而气体的对流促进传热加强, 所以多孔复合材料的热导率在高温阶段随着测试温度升高逐渐增加。与 1 600 °C 烧结的样品比较, 1 450 °C 烧结的样品在较低的温度 (100 ~ 800 °C) 区间具有较低的热导率, 这归功于样品更高气孔率和 La₂Zr₂O₇ 相的存在。由于气体的热导率低于固体, La₂Zr₂O₇ 相的热导率也低于 ZrO₂ 相^[25], 所以不难理解在较低的温度 (100 ~ 800 °C) 区间 1 450 °C 烧结的样品热导率低于 1 600 °C 烧结的样品。另一方面, 1 450 °C 烧结的样品具有更高的孔隙率, 贯通性高, 更有利于气体在高温对流传热, 故较低致密度的样品在高温 (> 800 °C) 阶段时的热导率反而高于高致密度的样品。

4 结 论

(1) 采用真空-压力浸渍工艺制备氧化锆毡/氧化锆多

孔复合材料, 烧结温度从 1 450 °C 增加至 1 600 °C 时, 多孔复合材料的体积密度和压缩强度逐渐增加, 压缩强度从 16.9 MPa 增至 40.0 MPa, 气孔率从 50.5% 降至 45.5%。1 450 °C 时形成少量的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相, 随烧结温度增加 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相消失, 立方相氧化锆逐渐占主导。

(2) 多孔复合材料在 100 ~ 1 200 °C 温度区间热导率低于 $0.9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 具有良好的隔热性能。不同烧结温度制备的多孔复合材料热导率随测试温度的增加呈现先降低后增加的变化趋势。在较低测试温度 (100 ~ 800 °C) 时以声子传热为主, 在较高测试温度 (> 800 °C) 时, 气体的对流促进传热加强, 导致多孔复合材料的热导率在高温阶段 (> 800 °C) 随测试温度升高逐渐增加。

参考文献 References

- [1] Kingery W D. Thermal Conductivity: XII, Temperature Dependence of Conductivity for Single-phase Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1955, 38 (7): 251–255.
- [2] Kittel C. Interpretation of the Thermal Conductivity of Glasses[J]. *Physical Review*, 1949, 75 (6): 972–974.
- [3] Adams M. Thermal Conductivity: III, Prolate Spheroidal Envelope Method: Data for Al_2O_3 , BeO, MgO, ThO_2 , and ZrO_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1954, 37 (2): 74–79.
- [4] Raghavan S, Wang H, Dinwiddie R B, et al. The Effect of Grain Size, Porosity and Yttria Content on the Thermal Conductivity of Nanocrystalline Zirconia[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39 (8): 1 119–1 125.
- [5] Vassen R, Cao X Q, Tietz F, et al. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83 (8): 2 023–2 028.
- [6] Winter M R, Clarke D R. Thermal Conductivity of Yttria-stabilized Zirconia-hafnia Solid Solutions[J]. *Acta Materialia*, 2005, 54 (19): 5 051–5 059.
- [7] Hu L F, Wang C A, Huang Y. Porous Yttria-stabilized Zirconia Ceramics with Ultra-low Thermal Conductivity[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45 (12): 3 242–3 246.
- [8] Saremi M, Afrasiabi A, Kobayashi A. Microstructural Analysis of YSZ and YSZ/ Al_2O_3 Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings after High Temperature Oxidation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202 (14): 3 233–3 238.
- [9] Garrido L B, Albano M P, Plucknett K P, et al. Effect of Starch Filler Content and Sintering Temperature on the Processing of Porous 3Y- ZrO_2 Ceramics[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209 (1): 590–598.
- [10] Kim H W, Lee S Y, Bae C J, et al. Porous ZrO_2 Bone Scaffold Coated with Hydroxyapatite with Fluorapatite Intermediate Layer[J]. *Biomaterials*, 2003, 24 (19): 3 277–3 284.
- [11] Rambo C R, Cao J, Sieber H. Preparation and Properties of Highly Porous, Biomimetic YSZ Ceramics[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 87 (2/3): 345–352.
- [12] Jun I K, Koh Y H, Song J H, et al. Improved Compressive Strength of Reticulated Porous Zirconia Using Carbon Coated Polymeric Sponge as Novel Template[J]. *Materials Letters*, 2006, 60 (20): 2 507–2 510.
- [13] Hu L F, Wang C A, Huang Y, et al. Control of Pore Channel Size during Freeze Casting of Porous YSZ Ceramics with Unidirectionally Aligned Channels Using Different Freezing Temperatures[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30 (16): 3 389–3 396.
- [14] Chen R F, Huang Y, Wang C A, et al. Ceramics with Ultra-low Density Fabricated by Gelcasting: An Unconventional View[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (11): 3 424–3 429.
- [15] Meng G Y, Wang H T, Zheng W J, et al. Preparation of Porous Ceramics by Gelcasting Approach[J]. *Materials Letters*, 2000, 45 (3/4): 224–227.
- [16] Dong Y H, Wang C A, Zhou J, et al. A Novel Way to Fabricate Highly Porous Fibrous YSZ Ceramics with Improved Thermal and Mechanical Properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32 (10): 2 213–2 218.
- [17] Lang Y, Wang C A. Al_2O_3 -Fiber-Reinforced Porous YSZ Ceramics with High Mechanical Strength[J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (7): 10 329–10 335.
- [18] Lang Y, Dong Y H, Zhou J, et al. YSZ Fiber-Reinforced Porous YSZ Ceramics with Lowered Thermal Conductivity: Influence of the Sintering Temperature[J]. *Material Science & Engineering A*, 2014, 600: 76–81.
- [19] Sun J J, Hu Z J, Li J N, et al. Thermal and Mechanical Properties of Fibrous Zirconia Ceramics with Ultra-high Porosity[J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (8): 11 787–11 793.
- [20] Ai J P, Zhou G H, Wang S W, et al. Mechanical Properties and Microstructure of Two-dimensional Carbon Fiber Reinforce Zirconia Composites Prepared by Hot-pressing[J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (1): 835–840.
- [21] Lin Jia (林佳). 3Y- ZrO_2 纤维增韧 ZrB_2 基超高温陶瓷材料微观结构及性能研究[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [22] Schelling P K, Phillpot S R. Mechanism of Thermal Transport in Zirconia and Yttria-stabilized Zirconia by Molecular-dynamics Simulation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84 (12): 2 997–3 007.
- [23] Bisson J F, Fournier D, Poulain M, et al. Thermal Conductivity of Yttria-zirconia Single Crystals, Determined with Spatially Resolved Infrared Thermography[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83 (8): 1 993–1 998.
- [24] Guan Zhenduo (关振铎), Zhang Zhongtai (张中太), Jiao Jinsheng (焦金生). *Physical Properties of Inorganic Materials* (无机材料物理性能)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.
- [25] Liu Zhanguo (刘占国), Ouyang Jiahu (欧阳家虎), Xia Xiaoliang (夏校良), et al. 新型稀土锆酸盐材料研究进展[J]. *Materials China* (中国材料进展), 2011, 30 (1): 32–40.

(编辑 易毅刚)