

氧化锆烧结体的 生产工艺

本文叙述利用氧浓差测定氧含量的氧化锆烧成体的生产工艺。

用这种烧结体能迅速而又准确地测定出氧含量，而且烧结体的制造工艺简单。这种烧结体的测氧含量的方法将成为今后测氧的主要方法，利用这方法可以发现燃烧时氧量的不足与过剩，从而控制燃烧程度。用此方法氧离子是由氧化锆传导的，所以它将被加热到700~800℃，因此要求氧化锆烧成体在此温度下不破裂，同时要求它具有很高的抗热震性。一般生产氧化锆烧结体时，伴随有体积膨胀，因此产生内应力使得烧结体破裂。为了增强氧化锆烧结体的机械强度，建议添加一定量的 Y_2O_3 使之成为部分稳定烧结体，结果发现当减少 Y_2O_3 的添加量时它的机械强度也随之增加，而自身体积膨胀也有所降低，也就是说阻止了热应力的破坏。一般作为传感器的材料的氧化锆烧结体应适当降低其离子电导能力，而且要克服其非稳定的晶体结构，因为长期稳定在高温下使用的情况是很少的，这样就会出现冷热急变的情况，如果是非稳定晶体结构就很容易在冷热急变中破裂，这往往是需要克服的实际问题。

为了使得烧结体提高热应力的抵抗力，通常认为应增加其中的单斜相晶体。实验证明，即使在烧结体中只含有6.5wt%的 Y_2O_3 及40wt%的单斜相，烧结体加热到800℃立

即投入水中虽不会破裂，但是可以发现反复这样几次后其机械强度会急剧下降。由此可见在烧结体中包含有大量的单斜相对于提高烧结体的抗热震是毫无效果的。

另一方面是利用日本专利所提出的生产高密度的方法来提高氧化锆烧结体的抗热震性能力。具体工艺如下：将一定量的氨水加到溶有Ca、Mg、Y、Ti、Cr等的氧化物或盐中的一种物质或内溶有Bi、Cu、Sn、Al、Fe等氧化物或盐中两种的锆盐水溶液中产生共沉淀，分离固液相，在150℃以下干燥、成形并在1500~1700℃下煅烧。烧结体中前两组物质的加入量分别为3~15wt% Ca (Mg、Y、Ti、Cr) 及0.1~0.6wt% Bi (Cu、Sn、Al、Fe)。一般来讲这种方法是不足取的，因为所用原料是水溶性的，价格高，同时又得使用反应罐，而且生产周期较长、复杂，以致成品总成本提高。虽然使用粉末制成的坯体易于烧结，但是烧成温度仍然很高，而且坯体收缩大量引起开裂、变形。

本文所提出的工艺的目的在于说明使用本工艺能有效地生产出机械强度较高，而且抗热震性很好的氧化锆烧结体，它能克服常规工艺中的不足之处。

用本工艺所制备的氧化锆烧结体的组成如下：在常温下含有95 wt%以上的立方相，87.5~91wt% ZrO_2 、8.5~12.3 wt% Y_2O_3 及0.5wt%以下的 SiO_2 、0.2~1.0wt% Al_2O_3 。

具体工艺：将上述这几种物质以粉状形式进行混和、干燥、煅烧、成形、烧成、检测。

本工艺在氧化锆粉体中添加一定量的 Y_2O_3 ，使得烧结体晶体几乎完全成为稳定相， Y_2O_3 必须均匀分散。所制的这种烧结体能从常温加热到800℃再急冷到室温而不致破裂，反复500次以后观察其机械强度没

有什么改变,而且离子电导也没有降低,在700℃时能保持高达 $800\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的电导。

所用原料可以是市售氧化物而并不要经过其它特别化学处理。用湿球磨混和氧化物较合适,使得氧化钇能均匀地分散在氧化锆中,干燥混合物后需在1300℃以上的温度煅烧,在1300~1500℃保温10~20分钟,当然,能在1400℃时保温60分钟更好。氧化物球磨到 $1\mu\text{m}$ 以下就可以了。当 $0.5\mu\text{m}$ 以下的颗粒达到40wt%以上较好,达到52wt%以上就更好。烧结气氛为空气或氮气,烧成温度为1500~1700℃。

当 $\text{ZrO}_2 < 87.5\text{wt}\%$ 或 $\text{Y}_2\text{O}_3 > 12.3\text{wt}\%$ 时,烧结体的机械强度降低,而且抗热震性变差。当 $\text{ZrO}_2 > 91.0\text{wt}\%$ 或 $\text{Y}_2\text{O}_3 < 8.5\text{wt}\%$ 时,含有很多单斜相晶体,自身热应力增加,机械强度降低。当 $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2\text{wt}\%$ 烧结温度就得提高到1700℃以上,以致产品成本提高。另外当 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 1.0\text{wt}\%$ 时,离子电导就会降低,当 SiO_2 总量超过0.5wt%时,离子电导也会相应降低。

当离子电导降低时,为了确保一定的输出,就必须增加电极面积,就得多使用电极材料铂,使得产品成本提高。当烧结体中立方相小于95wt%时,抗热震性就会降低,所以这些都是应避免的问题。

下面就利用本工艺举几个例子。

使用原料:特级氧化锆粉体,99.9%的氧化钇。首先将两种组分按表1所示进行称量、湿球磨24小时,使用氧化锆球石及橡胶衬球磨,混合物干燥,并在1350℃煅烧2小时,煅烧后再湿球磨、干燥、煅烧,所使用方法与上述相同。

其次是在经过处理后的料中加入氧化钨及粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下的氧化硅,按表1所示比例加入。并加入以上物质总重量5wt%的DVA作为粘结剂,球磨24小时,将混合

物喷雾干燥、造粒。造粒后的料在 $1\text{T}/\text{cm}^2$ 的成形压机下压成 $10\times 10\times 50$ 的试块,再按表中所示温度烧成。

最后,将制成的氧化锆陶瓷按所画曲线进行抗热震性试验,并测定500次热震性试验后的抗折强度。由结果表明烧结体中各组成含量及立方相量对于烧结体的抗热震性是个很重要的参数。

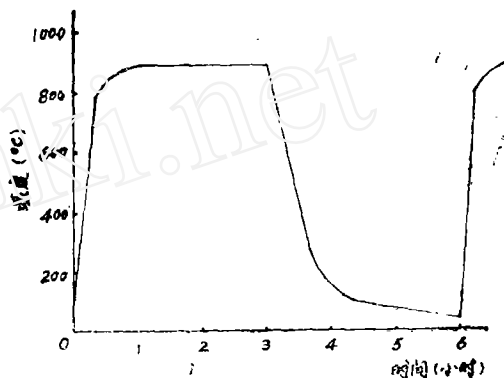


图8 抗热震性试验升降温曲线

由于用本工艺所制的氧化锆烧结体中含有87.5~91wt%的 ZrO_2 、8.5~12.3wt%的 Y_2O_3 、0.5wt%以下的 Si_2O 和0.2~1.0wt%的 Al_2O_3 且在常温下含有95wt%的立方相。所以它具有较强的抗热震能力及长时间的稳定性。另外,它具有较高的离子电导,当电极面积很小时也具有稳定的输出,所以可以将电极做得很小,从而减少铂用量,降低成本。

工艺要点

1. 物料混合后需在1300℃以上的温度下煅烧。
2. 物料应经过两次以上的反复球磨、干燥、煅烧。
3. 各物料球磨后的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下,且 $0.5\mu\text{m}$ 以下的颗粒应占40wt%以上。

(下接36页)

定窑、磁州窑、钧窑的典型制品（只有出土的宋、金时期流行的一般器物，数量亦有限）。若与临城邢窑相比，说明它的烧造历史虽早而且精品较多，然而其时限则较短，似乎只是昙花一现。由于固步自封或其它原因而很少学习其附近名窑的新技法，以致后来一蹶不振。加以丘陵地带窑址往往被流土埋没而不易发现，或许是它之所以默默无闻而长期难以寻觅的另一原因。

总之，今日内丘邢窑窑址的新发现，又为过去临城邢窑窑址的研究弥补了美中不足之处。并且再次证明了当时文献的可信，和它流芳千古的美誉确实当之无愧。在令人欣庆之余不胜盼望能早日进行正式的发掘，庶使有些问题得以澄清。倘能充分利用当地得天独厚的资源，重新振兴往日独占鳌头的令名，方不辜负久享盛誉的历史传统，则鉴往知来、推陈出新，不禁为邢窑的恢复和发展寄与莫大的希望。

①③④⑨⑩《文物》1981年9期49~52

(上接51页)

页及《河北陶瓷》1982年1期

②③⑤《中国陶瓷》1982年7期（增刊“古陶瓷研究专辑”）78~80页

⑥河北省内邱县地名办公室《内邱县地名志》

⑦《文物》1981年9期，河北临城邢窑研制小组《唐代邢窑遗址调查报告》第43页

⑧《金史》卷二“地理志”：“河北西路，县六十一，……内丘（属邢州）……临城（属沃州）……”



表 1

样品编号	ZrO ₂ wt%	Y ₂ O ₃ wt%	球磨及热 处理次数	Al ₂ O ₃ wt%	Si ₂ O wt%	烧成 温度 ℃	高火保 温时间 小 时	立方相晶体 wt%	抗折强度 kg/mm ²	500次热震性试 验后抗折强度 kg/mm ²	外表 观察
1	86.0	13.0	1	0.5	0.5	1650	2	97	20	18	2/5开裂
2	86.0	13.0	2	0.5	0.5	1650	2	100	21	20	4/5开裂
3	87.0	12.6	1	0.4	/	1660	2	92	22	10	
4	87.0	12.6	3	0.4	/	1660	2	100	24	22	2/5开裂
5	87.8	12.0	1	0.2	/	1700	2	77	24	6	
6	87.8	12.0	2	0.2	/	1700	2	95	24	20	
7	89.0	10.1	1	0.4	0.5	1630	2	70	28	5	
8	89.0	10.1	3	0.4	0.5	1630	2	97	25	20	
9	89.0	10.1	3	0.9	/	1630	2	100	24	22	
10	90.0	9.2	1	0.8	/	1630	2	65	33	3	
11	90.0	9.2	3	0.8	/	1630	2	92	27	12	
12	90.0	9.2	5	0.8	/	1630	2	100	25	22	
13	90.8	9.0	1	0.2	/	1700	2	48	37	23	
14	90.8	9.0	4	0.2	/	1700	2	98	27	22	
15	91.5	8.0	4	0.5	/	1600	2	87	35	7	

江苏宜兴陶研所 王耀明译