

## ZrO<sub>2</sub>-6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷中的类 L<sub>12</sub> 与 L<sub>10</sub> 有序结构\*

饶建存<sup>1,2)</sup> 周 玉<sup>2)</sup> 李斗星<sup>1)</sup>

1) 中国科学院金属研究所固体原子像开放研究实验室, 沈阳 110015

2) 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001

**摘 要** 采用高分辨电子显微术 (HREM)、能量散射 X 射线谱 (EDXS) 及计算机模拟的方法, 研究了烧结态与时效后的 ZrO<sub>2</sub>-6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (摩尔分数, %) 陶瓷中发现的分别具有类 L<sub>12</sub> 与类 L<sub>10</sub> 有序结构的 Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 与 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> 相. 结果表明, 两种新相形成于烧结过程, 其含量随时效温度升高及时效时间延长而有所增加. 试样不同区域中 Y 元素的偏聚是导致 Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 及 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> 相形成的原因. Y 元素的偏聚机理是烧结和时效过程中的热扩散.

**关键词** 陶瓷材料, 偏聚, 有序结构, HREM, EDXS, 计算机模拟

**中图分类号** TQ174.75. TB115

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(1999)11-1155-05

## L<sub>12</sub> AND L<sub>10</sub>-LIKE ORDERED STRUCTURE IN ZrO<sub>2</sub>-6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERAMICS

RAO Jiancun<sup>1,2)</sup>, ZHOU Yu<sup>2)</sup>, LI Douxing<sup>1)</sup>

1) Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

2) School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

**Correspondent:** RAO Jiancun, Tel: (024)23843531-55243, Fax: (024)23891320, E-mail: lais@imr.ac.cn

**Manuscript received** 1999-07-02, in revised form 1999-08-12

**ABSTRACT** Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> and Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> phases with L<sub>12</sub> and L<sub>10</sub>-like ordered structures, respectively, in ZrO<sub>2</sub>-6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mole fraction, %) ceramics as both sintered and annealed states have been found by high-resolution electron microscopy (HREM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) and computer simulation. The formation of Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> and Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> phases initiates in the sintering procedure and develops with increasing the annealing temperature and time. Segregation of yttrium, which is prevalent in different regions of the samples, induces the formation of Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> and Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> phases.

**KEY WORDS** ceramics, segregation, ordered structure, HREM, EDXS, computer simulation

二氧化锆基陶瓷材料具有高硬度、高强度、耐磨损、耐高温及电绝缘等优良性能, 在结构和功能上有广泛的应用, 如挤压模具、内燃机的缸套及阀门部件、切割磁带和香烟过滤嘴的刀片、燃料电池及氧探头中的固体电极. 它甚至还是一种重要的生物陶瓷材料, 具有良好的化学及结构稳定性、高的机械强度与韧性、以及同不锈钢具有相同数量级的 Young's 模量. 纯二氧化锆 (ZrO<sub>2</sub>) 在常压下存在着 3 种晶型, 分别是低温、中温、高温区的单斜相 (*P*<sub>21</sub>/*c*)、四方相 (*P*<sub>42</sub>/*nmc*) 和立方相 (*Fm* $\bar{3}$ *m*). 立方相具有萤石 (CaF<sub>2</sub>) 结构, Zr 与氧离子分别位于 4<sup>a</sup> (0, 0, 0) 与 8<sup>c</sup> ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ ) 位置,

而四方相和单斜相只是该结构的变型. 添加某些金属或稀土的氧化物作为稳定剂, 如 CaO, CeO<sub>2</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 高温立方相能被稳定到室温状态. 随着稳定剂含量的增加, 可得到部分稳定二氧化锆 (PSZ-partially stabilized ZrO<sub>2</sub>) 及全稳定二氧化锆 (FSZ-fully stabilized ZrO<sub>2</sub>). 由于 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系陶瓷表现了良好的力学和电性能, 能做氧探头、隔热涂层、仿金刚石、高强耐磨陶瓷以及生物陶瓷, 故近年来倍受关注. 三氧化二钇部分稳定氧化锆 (Y-PSZ) 陶瓷, 在热处理过程中单斜与四方双相区的结构变化进行了广泛地研究 [1-9]. 在立方相的选区电子衍射谱中经常出现 (奇奇偶) 和  $\frac{1}{2}$  (奇奇奇) 型额外衍射斑点. 这些额外衍射斑点的出现被认为是由于氧离子沿立方相 ZrO<sub>2</sub> 的 (001) 和 (111) 方向发生位移而引起的, 如表 1 所示 [7,10-18]. 本研究表明, 这些额外衍射斑点不是源于氧离子的位移, 而是由 Y 离子偏聚而形成新相, 使其阳离子构成 L<sub>12</sub> 和 L<sub>10</sub> 型有序结构.

\* 国家自然科学基金 59831020 和 59871055 资助项目

收到初稿日期: 1999-07-02, 收到修改稿日期: 1999-08-12

作者简介: 饶建存, 男, 1971 年生, 博士生

表 1 稳定的  $ZrO_2$  陶瓷中的氧离子的位移  
Table 1 Oxygen ions displacement in stabilized  $ZrO_2$  ceramic

Direction of an ion displacement	Sample form	Stabilizer	Technique	Ref.
100, some 111	Polycrystal	$Y_2O_3$	Neutron diffraction	[10]
100	Single crystal	CaO and $Y_2O_3$	Neutron diffraction	[11]
100	Single crystal	CaO and $Y_2O_3$	X-ray diffraction	[12]
111, some 100 at high temperatures	Single crystal	$Y_2O_3$	Time-of-flight neutron diffraction	[13]
100 and 111	Polycrystal	$Y_2O_3$	EXAFS	[14]
111	Polycrystal	MgO	Neutron diffraction	[15]
111	Polycrystal	$Y_2O_3$	Neutron diffraction	[16]
001	Polycrystal	$Y_2O_3$	Electron diffraction	[7]
111	Polycrystal	$CeO_2$	Electron diffraction	[17]
111	Single crystal	$Y_2O_3$	CBED	[18]

## 1 实验方法

$ZrO_2-6Y_2O_3$  (摩尔分数, %, 下同) 原料粉末的晶粒尺寸为  $0.05-0.1 \mu m$ . 粉末在  $167 MPa$  压力下冷压成  $5 mm \times 4 mm \times 26 mm$  的长条, 然后于大气中  $1300^\circ C$  烧结 2 h, 并空冷. 其中的部分试样还在大气中  $1100, 1200, 1300$  和  $1400^\circ C$  分别时效 50 和 100 h. 透射电镜样品用普通的离子减薄工艺制备. 在 JEM2000EXII 和 JEM2010 高分辨电镜上进行观察 (加速电压 200 kV). 微区化学成分分析用 HF2000 冷场发射枪电镜上配备的 Oxford EDXS 系统来完成. 加速电压 200 kV, 束斑尺寸约 7 nm. 用 EMS 和 Cerius<sup>2</sup> 软件进行电子衍射谱和高分辨像的计算机模拟.

## 2 实验结果与讨论

烧结态和时效后的  $ZrO_2-6Y_2O_3$  陶瓷材料的典型模拟电子衍射, 以及电子衍射谱如图 1 和 2 所示. 图 2a 是立方相  $ZrO_2$  [100] 晶带的电子衍射谱 (EDPs), 有额外衍射斑点的图 2b 和 c 分别是一种有序结构的 [100] 与 [110] 晶带的电子衍射谱. 实验结果表明, 烧结态和时效后的  $ZrO_2-6Y_2O_3$  陶瓷材料中出现了两种类型的有序结构 (后文称为类  $L1_2$  和类  $L1_0$  有序结构), 且这两种有序结构的含量随时效温度的升高和时效时间的延长而有所增加. 烧结态  $ZrO_2-$

$6Y_2O_3$  陶瓷材料中类  $L1_2$  有序结构的含量约为 5%, 而在于  $1400^\circ C$  时效 100 h 后的试样中其含量上升为约 10%. 然而, 类  $L1_0$  有序结构在所有试样中是很稀少的. 图 3a 是沿 [100] 观察的 3 种相共生的高分辨像, 清楚地显示出这种材料从立方相  $ZrO_2$  到类  $L1_2$ 、类  $L1_0$  有序结构的结构变化. 立方相  $ZrO_2$  和类  $L1_2$  及类  $L1_0$  有序结构分别用 C, L 和 O 标记. 图 3b, c, d 是分别对应图 3a 中 C, L 和 O 区的放大后的高分辨像.

前人的研究都认为, 电子衍射谱中的额外衍射是由于立

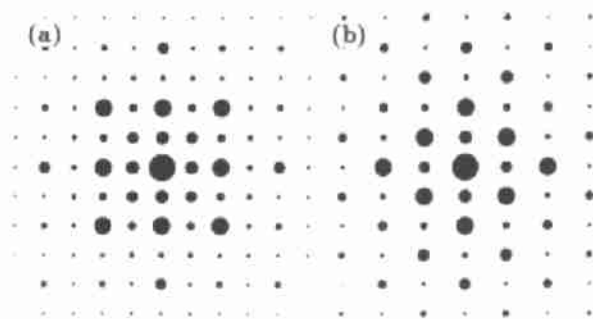


图 1  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  相的模拟电子衍射谱

Fig.1 Simulated diffraction patterns of sintered [100] (a) and aged [110] (b)  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$

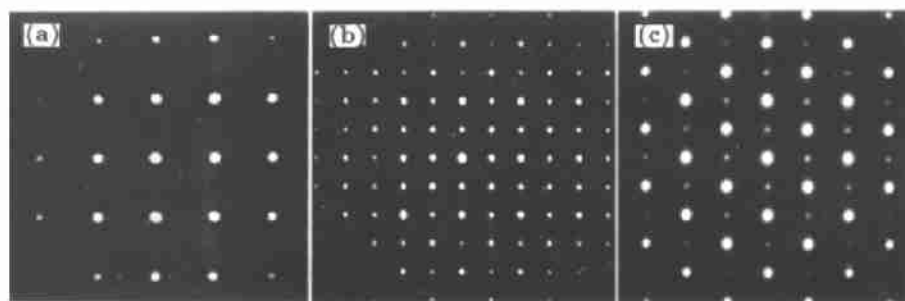


图 2  $ZrO_2$  和  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  相的电子衍射谱

Fig.2 Experimental EDPs of  $ZrO_2$  [100] (a),  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  [100] (b) and [110] (c)

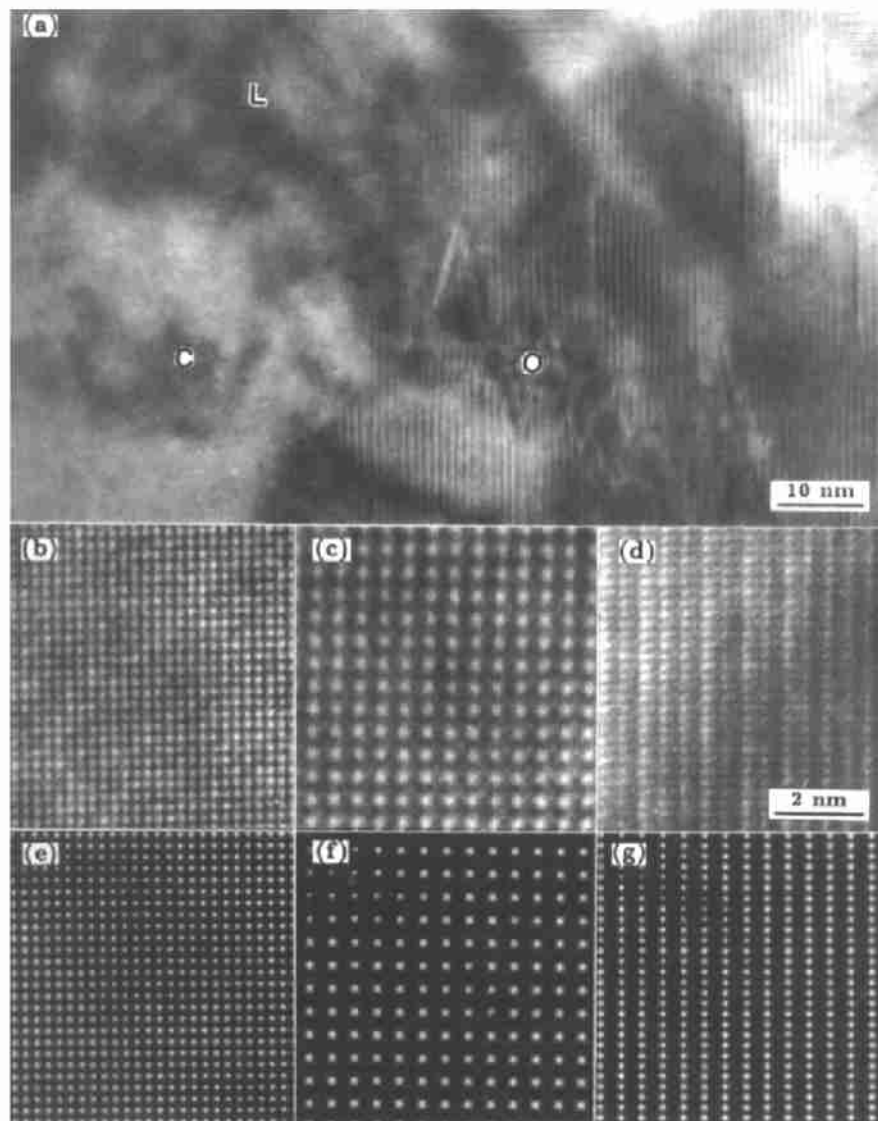


图 3  $ZrO_2$ ,  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  和  $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}$  相的实验及模拟高分辨像

Fig.3 Observed (a,b,c,d) and simulated (e,f,g) HREM images of  $ZrO_2$ ,  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  and  $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}$  phases

方相  $ZrO_2$  单胞中的氧离子发生位移而产生的。例如, Torng 等人<sup>[17]</sup>提出的模型中, 假定氧离子沿单胞的体对角方向 ( $\langle 111 \rangle$ ) 移动。他们经过一系列计算机模拟, 发现氧离子从单胞中心向顶角移动  $0.05a$ , 而从顶角向中心则移动  $0.03a$ ,  $a$  为立方相  $ZrO_2$  单胞的晶格常数。由于单胞中的 8 个氧离子的位移方向不同, 可形成两种类型的新单胞 (见图 4a 和 b)。两种新单胞在空间八个象限互相间隔排列而组成一个超单胞, 如图 4c 所示。把这种超单胞的晶体学数据输入计算机中, 进行了电子衍射谱及高分辨像的模拟计算。图 4d 和 e 给出了模拟的  $[100]$  和  $[110]$  晶带电子衍射谱。为清晰起见, 去掉了图中的透射斑点。与图 2 的实验结果相比, 发现两种结果严重不符。同样, 用 Torng 等人的结构模型模拟的像与高分辨像 (见图 3c 和 d) 完全不符, 表明这种模型不能

解释本文的实验结果。用氧离子沿  $(001)$  方向移动的其他模型, 也进行了计算机模拟, 其结果也与实验不符。综上所述, 所有氧离子位移模型不适合用来解释本文的实验结果。

为了解释本工作所观察到的具有额外衍射斑点的电子衍射谱 (见图 2b 和 c) 和 HREM 像 (见图 3c 和 d), 用 7 nm 的电子束斑对烧结态和烧结后于 1400 °C 时效 100 h 的试样进行了 EDXS 分析。图 5 是 3 种有代表性的 EDXS 谱。Cu 峰来自电镜的样品杆。可以看出, Y 元素的含量在不同的晶粒和同一晶粒的不同区域明显不同。Y 与 Zr 的原子比在粉末混合态时为 1:7.83, 如图 5a 所示。然而, 在烧结态与 1400 °C 时效 100 h 后的试样中, Y 元素在晶内和不同晶粒间发生偏聚, Y 与 Zr 的原子比为 1:51.63 与 1:3.09 之间, 如图 5b 与 c 所示。这与 Ogawa 等人<sup>[19]</sup>在研究

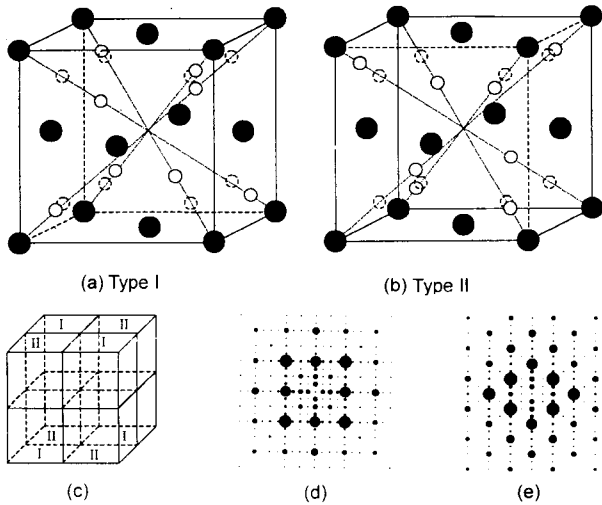


图4 结构模型及模拟电子衍射谱

Fig.4 Structure model (a,b,c) and simulated diffraction patterns (d,e)  
○ oxygen ions ● cations ○ before displacement

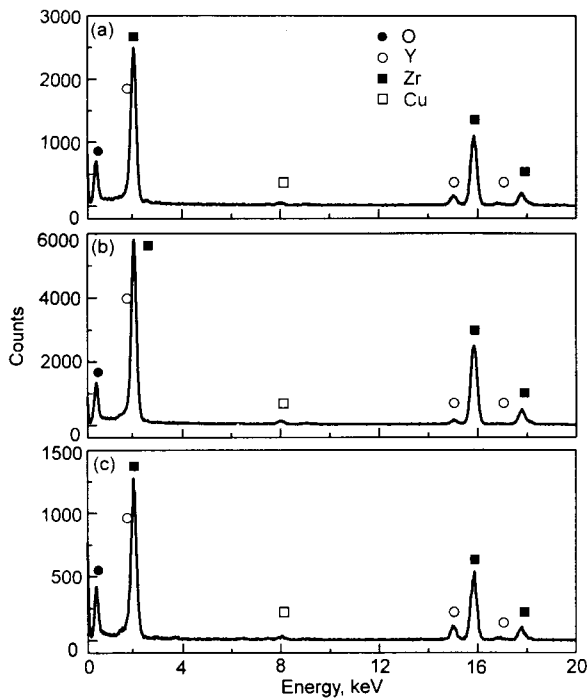


图5 典型的EDXS谱

Fig.5 Typical results of EDXS analysis showing (Y:Zr) atom ratio being 1:7.83 (a), 1:51.63 (b) and 1:3.09 (c) for primary powder, sintering, and 1400 °C aging for 100 h

ZrO<sub>2</sub>-3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12TiO<sub>2</sub> 陶瓷材料时发现 Y 离子偏聚在四方相氧化锆的畴界上的结果不同。

基于实验得到的电子衍射谱、HREM 像和 EDXS 谱，提出了新发现的两种 L<sub>12</sub> 和 L<sub>10</sub> 相的结构模型，假定氧离子在单胞中没有发生位移，而 Y 与 Zr 离子分别占据 L<sub>12</sub>

与 L<sub>10</sub> 有序结构的格点，如图 6 所示。为清晰起见，图 6 所示的结构模型中没有标出氧离子。根据模型，两种新相的化学式可写成 Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 与 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub>。应当指出，HREM 像的观察与 EDXS 分析是分别在 JEM2010 和 HF2000 电镜中完成的。根据 EDP 找到类 L<sub>12</sub> 有序结构相后，可用 EDXS 测定该相的成分，如图 5c 所示。然而，类 L<sub>10</sub> 相含量极少，在分析电镜中尚未找到该相，因而无法直接测定该相的成分，只能根据 HREM 像和 EDP 提出该相的结构模型后，通过模拟进行验证。根据所提出的结构模型，进行了一系列的计算机模拟(图 1a 和 b)。显然与实验所得的 EDPs 吻合得非常好。同时，还在不同欠焦值和试样厚度下进行了立方相 ZrO<sub>2</sub>，Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 和 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> 相的高分辨像模拟。图 7 给出了 ZrO<sub>2</sub>，Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 和 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> 相分别于 43 和 51 nm 欠焦下不同厚度的一些典型的高分辨像模拟结果。可以看出，随着欠焦值和试样厚度的不同，模拟像中的亮点代表着不同种类的原子。换言之，选择特定的欠焦值和试样厚度，在 Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 和 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> 相的高分辨像中可以找到单胞中的 Y 原子的位置。例如，在样品的厚区(25.5—29 nm)在最佳欠焦值附近(43—51 nm)欠焦，或在样品的薄区(2—7.1 nm)用大欠焦值(192—202 nm)拍摄的高分辨像中，亮点表示 Y 原子的位置。图 3e—g 是 ZrO<sub>2</sub>，Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 和 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> 相的模拟像。仔细比较实验所得的高分辨像与应用图 6 所示的结构模型计算所得的模拟像，二者吻合得非常好。

因此，Y 元素偏聚的 EDXS 分析结果及实验观察和计算机模拟的 EDPs 谱与 HREM 像，有力地证明了本文所提出的 Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 和 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> 相结构模型的正确性。显然，在 Y 富聚区，Y 离子能置换立方相 ZrO<sub>2</sub> 单胞中 8 个顶角位置的 Zr 离子，从而形成了类 L<sub>12</sub> 有序结构的 Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> 相。如果 Y 元素偏聚得更严重，Y 离子还能置换两个面心位置的 Zr 离子，则形成类 L<sub>10</sub> 有序结构的 Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> 相。EDXS 结果还表明，Y 元素

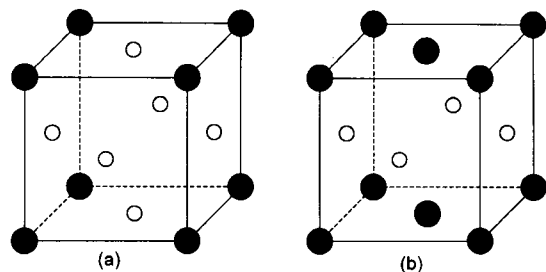


图6 Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> (a) 和 Y<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> (b) 相的结构模型

Fig.6 Structure models of Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2-x</sub> (a) and Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-y</sub> (b) phases  
● Y ○ Zr

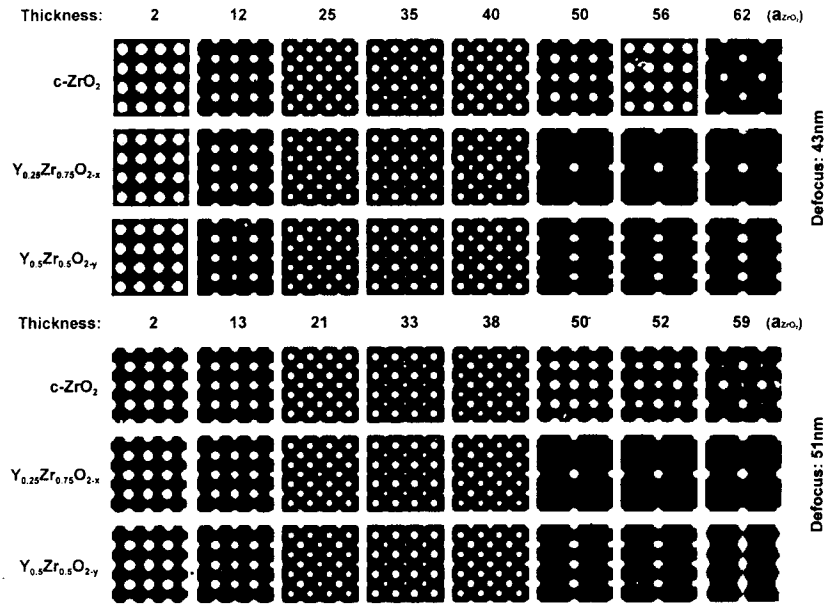


图 7  $ZrO_2$ ,  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  和  $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}$  相的模拟高分辨像  
 Fig.7 A series of simulated HRTEM images of  $ZrO_2$ ,  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  and  $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}$  phases

偏聚所导致的  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  和  $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}$  相形成于烧结过程, 数量在随后的时效过程中有一定程度的增加。因此, Y 元素偏聚的机理是烧结和时效过程中的热扩散。

### 3 结论

(1)  $ZrO_2-6Y_2O_3$  陶瓷材料中, 稀土元素 Y 偏聚在晶内, 和  $ZrO_2$  形成置换固溶体。

(2) Y 离子能置换立方相  $ZrO_2$  中的部分 Zr 离子, 从而在 Y 富聚区形成了分别具有类  $L1_2$  与类  $L1_0$  有序结构的  $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$  与  $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}$  两种新相。

(3) 烧结态和时效后的  $ZrO_2-6Y_2O_3$  陶瓷材料中均存在 Y 元素的偏聚, 其机理是烧结和时效过程中的热扩散。

### 参考文献

- [1] Scott H G. *J Mater Sci*, 1975; 10(9): 1527
- [2] Hannik R H J. *J Mater Sci*, 1978; 13(11): 2487
- [3] Marder J M, Mitchell T E, Heuer A H. *Acta Metall*, 1983; 31(3): 387
- [4] Sakuma T, Yoshizawa Y, Suto H. *J Mater Sci*, 1985; 20(3): 1085
- [5] Sakuma T, Yoshizawa Y, Suto H. *J Mater Sci*, 1986; 21(4): 1436
- [6] Hayakawa M, Adachi K, Oka M. *Acta Metall Mater*, 1990; 38(9): 1761
- [7] Zhou Y, Lei T Q, Sakuma T. *J Am Ceram Soc*, 1991; 74(3): 633
- [8] Minoru D, Miyazaki T. *Phil Mag*, 1993; B68(3): 305
- [9] Katamura J, Shibata N, Ikuhara Y, Sakuma T. *Phil Mag Lett*, 1998; 78(1): 45
- [10] Steele D, Fender B E. *J Phys*, 1974; C7(1): 1
- [11] Faber J J, Mueller M H, Cooper B R. *Phys Rev*, 1978; B17(12): 4884
- [12] Morinaga M, Cohen J B, Faber J J. *Acta Crystallogr*, 1979; A35(9): 789
- [13] Horiuchi H, Schultz A J, Leung P C W, Williams J M. *Acta Crystallogr*, 1984; B40(8): 367
- [14] Catlow C R A, Chadwick A V, Greaves G N, Moroney L M. *J Am Ceram Soc*, 1986; 69(3): 272
- [15] Howard C J, Hill R J, Reichert B E. *Acta Crystallogr*, 1988; B44(4): 116
- [16] Howard C J, Hill R J. *J Mater Sci*, 1991; 26(1): 127
- [17] Torng S, Miyazawa K, Suzuki K, Sakuma T. *Phil Mag*, 1994; A70(3): 505
- [18] McClellan K J, Xiao S Q, Lanerlof K P D, Heuer A H. *Phil Mag*, 1994; A70(1): 185
- [19] Ogawa H, Yasuda A, Shibata N, Ikuhara Y, Sakuma T. *Phil Mag Lett*, 1998; 77(4): 199