

# 氧化锆陶瓷的 Rietveld 精修

XRD-006

**摘要：**由于相变增韧效果，氧化锆陶瓷在工程陶瓷中有着广泛的应用。本文使用岛津 X 射线衍射仪配置 Onesight 一维阵列探测器测试了氧化锆陶瓷粉料，物相分析结果显示其中含有氧化锆单斜相和四方相。使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好，Rwp 为 1.7%。通过 Rietveld 精修直接完成了物相的无标样定量，获得了各物相的晶格常数、晶粒尺寸等物理量，这些物理量对于研究和开发综合力学性能优良的氧化锆陶瓷非常重要。

**关键词：**氧化锆陶瓷 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

氧化锆  $ZrO_2$  是 20 世纪 70 年代发展起来的新型结构陶瓷，其室温下的高强度和韧性已经为近年来的大量研究确认，而高熔点、隔热好、耐腐蚀等特性让这种陶瓷获得了广泛的应用，如耐火材料、模具、轴承、氧传感器、催化剂载体、航空发动机的隔热涂层甚至牙修复材料等领域。

氧化锆有三种晶体结构：单斜相 (m- $ZrO_2$ )、四方相 (t- $ZrO_2$ )、立方相 (c- $ZrO_2$ )，在不同温度范围内可以互相转化，纯氧化锆的单斜相从室温到 1170℃ 是稳定的，超过这一温度转变为四方相，然后在 2370℃ 转变为立方相，直到 2680℃ 发生融化。

研究发现，通过添加氧化物稳定剂如  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$  等，可以使高温下才能存在的四方相稳定存在室温下，这种亚稳定的四方相能在应力诱导下发生四方相向单斜相转变的马氏体相变，并伴有 3-5% 的体积膨胀，由于相变产生的体积效应而吸收大量的断裂能，从而使材料表现出异常高的断裂韧性，即所谓的“相变增韧”，使得氧化锆陶瓷具有高韧性、高耐磨性。

陶瓷材料在应用中的致命弱点是其脆性。由于相变增韧效果，氧化锆陶瓷在工程陶瓷中有着独特的地位。该材料的抗弯强度、线膨胀系数等力学性能与材料的相组成关系密切，单斜相含量的增加会降低氧化锆陶瓷的机械强度，换言之，如何确定单斜相与四方相的相比，对于研究和开发综合力学性能优良的氧化锆陶瓷是个非常重要的问题，而物相定量只能通过 X 射线衍射进行。

XRD 传统的物相定量如 K 值法使用特定的衍射峰强度来确定物相含量。在氧化锆陶瓷体系中，单斜相和四方相在样品中的体积分数  $\varphi_m$  和  $\varphi_t$  由 m- $ZrO_2$  在 (111)、(1 $\bar{1}$ 1) 及 t- $ZrO_2$  在 (111) 处衍射强度 (I) 的积分比率  $\chi$  确定<sup>[1-4]</sup>。即：

$$\varphi_m = \frac{1h11\chi}{1G0th11\chi'} \quad \varphi_t = 1h\varphi_m$$

$$\text{其中 } \chi = \frac{I_m(\bar{1}11)G I_m(111)}{I_m(\bar{1}11)G I_m(111)G I_t(111)}$$

很显然，这种方法的准确度严重依赖于某几个特定衍射峰的强度准确度，当存在重叠峰和择优取向时，传统方法的局限性非常明显。

H.M.Rietveld 于 1967 年在粉末中子衍射结构分析中，提出了粉末衍射全谱最小二乘拟合结构修正法。1977 年，Rietveld 精修方法被引入多晶粉末 X 射线衍射分析中，开拓了对粉末衍射数据处理根本变革的时代。与传统方法相比，Rietveld 精修充分利用了衍射谱图的全部信息，即所谓的“全谱拟合”。

Rietveld 精修是在假设的晶体结构模型和结构参数的基础上，结合某种峰型函数来计算多晶体衍射的理论谱，逐步调整这些结构参数与峰形参数，使得计算的理论谱与实测谱相吻合，从而获得结构参数与峰形参数的方法。经过几十年的发展，Rietveld 精修不仅用于结构参数的精修，更拓展到无标样物相定量以及从头解晶体结构等领域。

本文使用岛津 X 射线衍射仪，配合 Onesight 一维阵列探测器，测试了氧化锆陶瓷材料中最广泛使用的钇稳定四方相氧化锆 (Y-TZP) 与单斜相氧化锆的混合粉料，并对得到的数据进行了 Rietveld 精修，完成物相的定量并获得结构参数。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD7000，配置 Onesight 一维阵列探测器

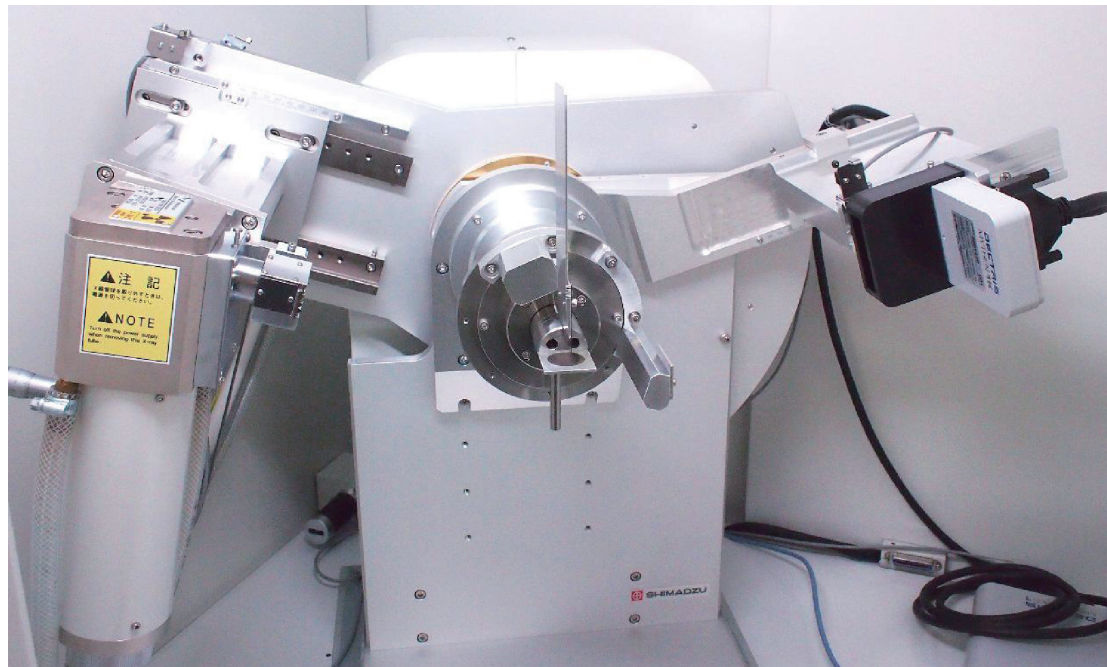


图1 XRD7000 与 Onesight一维阵列探测器

### 1.2 分析条件

表1 测试参数

|        |                                               |
|--------|-----------------------------------------------|
| X 光管靶材 | Cu                                            |
| 管压、管流  | 40 kV, 30 mA                                  |
| 单色化    | Ni 滤光片                                        |
| 扫描模式   | 步进扫描 $\theta$ - $\theta$ (step-scan, HR mode) |
| 角度范围   | $2\theta$ : 15 - 110°                         |
| 步长     | 0.02°                                         |
| 扫描速度   | 10 °/min                                      |
| 狭缝     | DS -0.5°                                      |
| 强度单位   | Counts                                        |

样品处理：样品研磨后取适量放于铝制样品池，使用玻璃板轻轻压平，直接测试。

## ■ 结果讨论

### 2.1 XRD 谱图及物相分析结果

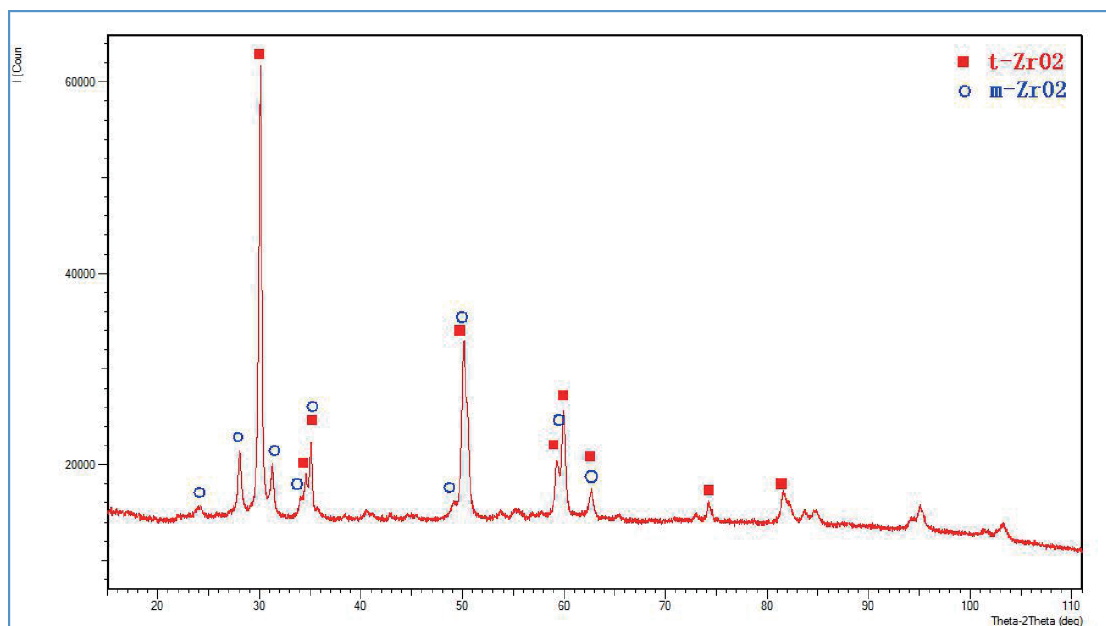


图2 氧化锆陶瓷粉料的衍射图谱

Onesight 一维阵列探测器在这里展示出了强大的性能。在十分钟的时间内，完成了全谱的信号采集，并迅速累积了高达 6 万 counts 的强度，这为后续 Rietveld 精修打下了坚实的基础，因为高质量的衍射数据对于 Rietveld 精修非常重要。

物相分析结果显示，该粉末样品含有两个物相，即  $ZrO_2$  的单斜相与四方相，见表 2。

表2 物相分析结果

| 卡片编号    | 化学式/矿物名称                      | 布喇菲格子类型 | 空间群     |
|---------|-------------------------------|---------|---------|
| 89-9068 | $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$ | 简单四方    | P42/nmc |
| 81-1314 | $Zr_{0.944}O_2$               | 简单单斜    | P21/a   |

## 2.2 Rietveld 精修结果

Rietveld 精修都是通过软件来完成的，这里我们采用 MAUD 软件<sup>[5]</sup>来完成氧化锆的精修。图 3 是精修尚未开始时的理论谱图（黑色实线）与实测谱图（蓝色数据点），可以看到理论谱与实测谱差异很大。

依次调整标度因子、背景函数、晶格常数、晶粒尺寸、微观应变等参数，完成背景、峰位和峰形的拟合，使得理论谱与实测谱基本重合。两者之间的差异见图 4 下方的误差线，可以看出，误差线比较平直，表示两者几乎没有偏差，拟合度非常高 ( $R_{wp}=1.7\%$ )。

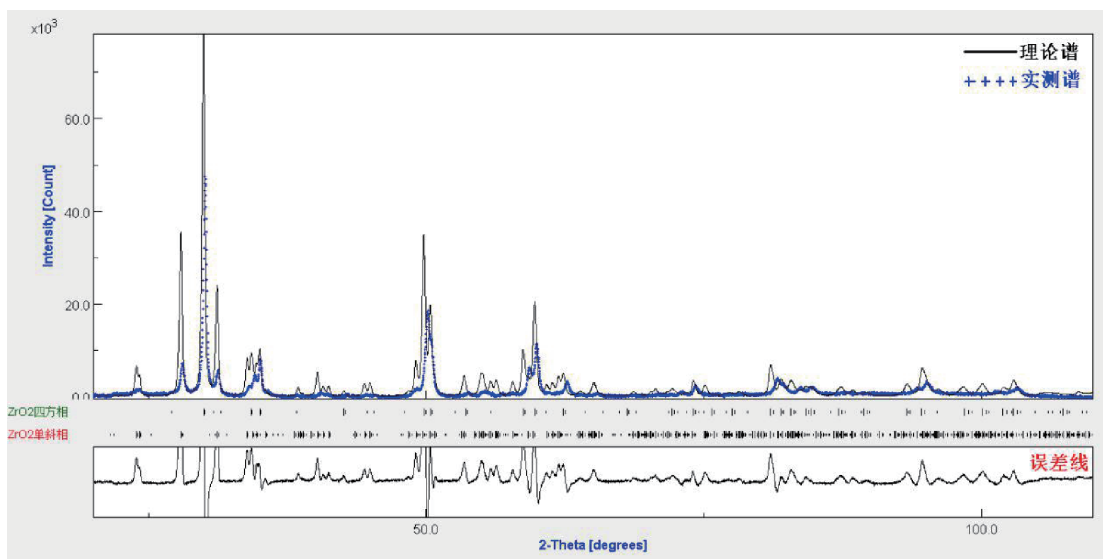


图3 Rietveld精修前的理论谱与实测谱

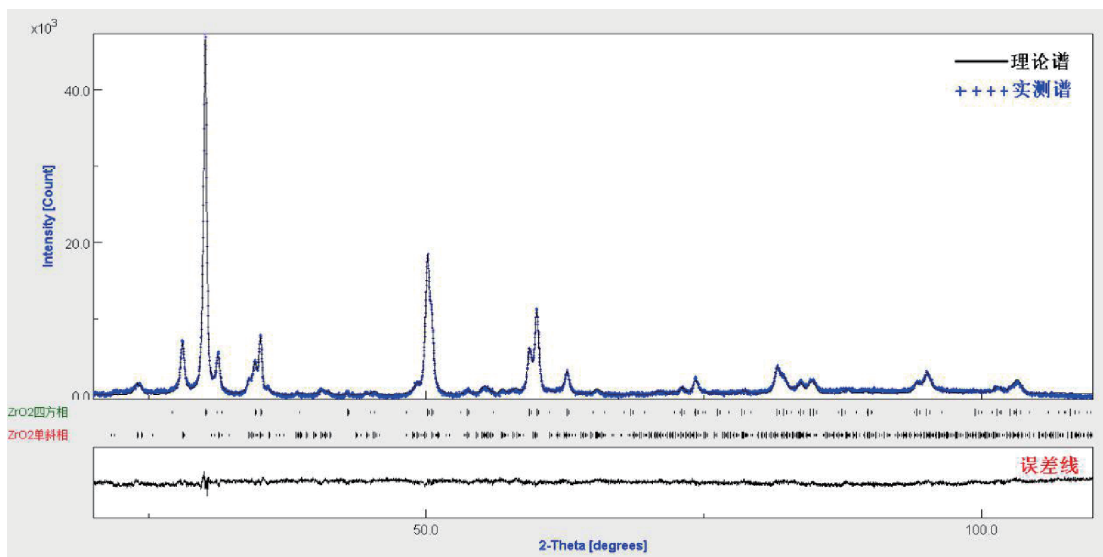


图4 Rietveld精修后的理论谱与实测谱

Rietveld 精修完成后，可以直接从 MAUD 软件读出各物相的含量、晶胞参数 (a,b,c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )、晶粒尺寸等物理量，见表 3。

表3 MAUD软件精修结果

|                      | 含量 wt% | a(Å)   | b(Å)   | c(Å)   | $\beta$ | 晶粒尺寸(Å) |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| ZrO <sub>2</sub> 单斜相 | 24.04  | 5.1755 | 5.2141 | 5.3246 | 99.01°  | 369     |
| ZrO <sub>2</sub> 四方相 | 75.96  | 3.6091 | 3.6091 | 5.1764 | 90°     | 636     |

注：对于单斜相和四方相， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ，表格中未列出。

## ■ 结论

本文使用岛津 XRD7000 配合 Onesight 一维阵列探测器测试了氧化锆陶瓷粉料，物相分析结果显示其中含有氧化锆单斜相和四方相。使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好， $R_{wp}$  为 1.7%。通过 Rietveld 精修直接完成了物相的无标样定量，获得了各物相的晶格常数、晶粒尺寸等物理量，类似的步骤可以拓展用于研究和开发综合力学性能优良的氧化锆陶瓷以及相关生产企业的质量控制工作。