

文章编号: CN31-1363(2000)01-0169-05

## 非均相沉淀法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复相陶瓷

王宏志, 高 濂, 李炜群

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构开放实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 本文测量了 YAG 粉体的  $\zeta$  电位, 通过调节 pH 值获得均匀分散的 YAG 水悬浮液. 采用非均相沉淀方法获得 YAG 分布均匀的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合粉体. 通过热压烧结得到致密烧结体, YAG 的加入对烧结温度的影响不大.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5vol%YAG 复相陶瓷的抗弯强度为 485 MPa, 断裂韧性为  $4.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 均高于单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷, 数据的重复性好于球磨混合所制备的样品. 通过 TEM 观察, YAG 颗粒均匀分布于整个样品中, 表明通过非均相沉淀制粉可以获得 YAG 颗粒分布均匀的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复相陶瓷.

**关 键 词:** 非均相沉淀法; YAG;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 复相陶瓷

**中图分类号:** TB 323 **文献标识码:** A

### 1 引言

高温结构陶瓷是受人瞩目的新型热机材料, 然而在高于 1773K 的空气气氛中,  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等非氧化物陶瓷都表现出强烈的氧化行为, 无法适应高温条件下长时间的工作. 而氧化物陶瓷没有这方面的缺点, 并具有较好的烧结性, 但氧化物陶瓷在高温的抗蠕变性比  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等共价物陶瓷差, 所以提高氧化物陶瓷的高温性能是使其能够成为热机用材料的关键. YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) 是目前已知抗蠕变性能最好的氧化物, Parthasarathy 和 Corman 等人<sup>[1,2]</sup> 分别研究了单晶和多晶 YAG 的高温蠕变行为, 都表现出良好的抗蠕变性, 表明 YAG 无论作为基体还是添加物来制备高温结构陶瓷都是合适的.

目前, 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /YAG 复相材料的研究多集中于 YAG 晶须增强和共熔复合材料上, 对于颗粒补强复相陶瓷研究得较少<sup>[3]</sup>. 考虑到 YAG 和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  都具有较高的熔点、相似的热膨胀系数以及 YAG 优秀的抗蠕变性,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 颗粒补强复相陶瓷应当是一种性能优异的高温结构陶瓷.

制备颗粒弥散复相陶瓷所采用的制粉方法多为机械混合, 其缺点是各相颗粒难于均匀混合. 作者采用非均相沉淀法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$  复合粉体, 获得了  $\text{SiC}$  颗粒均匀分布的纳米复合陶瓷<sup>[4]</sup>. 用此种方法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合粉体, 将有望获得 YAG 颗粒均匀分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复相陶瓷.

### 2 实验过程

非均相沉淀法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合粉体的工艺流程如图 1 所示, 其成分为 95vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5vol%YAG.

收稿日期: 1999-01-15, 收到修改稿日期: 1999-03-08

作者简介: 王宏志, 男, 1970 年生, 博士, 助研

以  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、平均粒径为  $0.2\mu\text{m}$  的 YAG (从瑞典 Stockholm 大学获得) 为原料, 氨水为沉淀剂. 获得沉淀后在  $700^\circ\text{C}$  煅烧, 得到氧化物复合粉体. 用透射电镜观察粉体形貌. 采用不同的温度在 High-Mutli 10000 多功能炉中进行热压烧结. 采用 Archimedes 法测定热压样品的体积密度. 材料的三点抗弯强度测试在 INSTRON-1195 万能材料试验机上进行,

加载速率为  $0.5\text{ mm/min}$ . 试条尺寸为  $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 30\text{mm}$ , 断裂韧性测试采用压痕法, 在 AKASHI (AVK-A) 显微硬度计上进行. 通过 SEM 观察断口形貌, TEM 观察 YAG 颗粒的分布.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 YAG 粉体的 $\zeta$ 电位

要制备高性能的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复相陶瓷, 得到 YAG 分布均匀的复合粉体是关键步骤. 球磨混合制备粉体时, 由于球磨容器的限制, 不可能大量加入液体, 很难使粉体的团聚通过超声、调节 pH 值等在悬浮液中所常用的手段打开, 因而球磨混合制粉中粉体的均匀混合是一个很难解决的问题. 采用非均相沉淀法制粉时, 可以先制备 YAG 稳定分散的悬浮液, 再和含有铝离子的溶液混合, 加入氨水后, 将获得 YAG 均匀分布的沉淀物, 进而获得两相均匀分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 初始粉体.

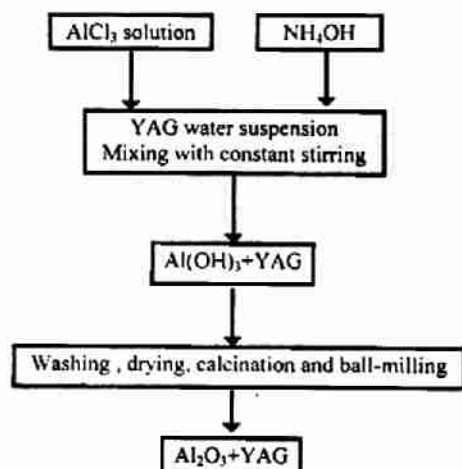


图 1 非均相沉淀法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合粉体流程图

Fig. 1 Flow chart for the fabrication of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG powder by the heterogeneous precipitation method

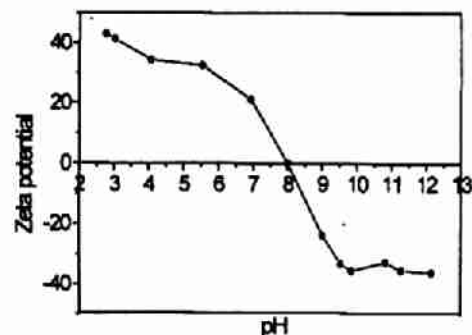


图 2 YAG (水悬浮液)  $\zeta$  电位与 pH 值关系图  
Fig. 2 Relation between  $\zeta$  potential of YAG and pH value

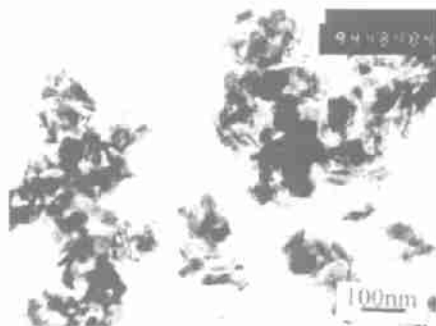


图 3 纳米 YAG 粉体的透射电镜照片  
Fig. 3 TEM micrograph of YAG powder

悬浮液中粒子的分散, 可以采用以下几种方法进行处理<sup>[5]</sup>: (1) 超声分散, 利用超声波的振荡打开粒子间的团聚. (2) 调节溶液 pH 值, 使粒子的  $\zeta$  电位远离等电点, 让粒子带

有同种电荷, 粒子间靠静电排斥而达到稳定悬浮分散. (3) 加入分散剂, 使粒子间因静电和位阻效应而形成稳定悬浮分散.

由于加入分散剂往往造成碳的残留, 影响材料的性能, 所以本实验采用前两种方法对 YAG 进行处理, YAG 水悬浮液的  $\zeta$  电位随 pH 值的变化如图 2 所示, 等电点在  $\text{pH}=8\sim 9$ . 当 pH 值远离此范围时, 粒子带有同种电荷, 有利于 YAG 的分散. 本实验进行沉淀时, pH 值控制在 10 左右, 满足 YAG  $\zeta$  电位高的条件.

通过对 YAG 的水悬浮液进行超声分散, 调整  $\text{pH}=10$ , 得到如图 3 所示的纳米 YAG 粉体, 其颗粒大小为 200 nm.

### 3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 粉体的制备及烧成

在  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{YAG}$  中加入氨水, 制得  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{YAG}$  白色沉淀, 经  $700^\circ\text{C}$  煅烧, 得到氧化物粉料, 从 XRD 图可知为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 YAG.

在不同温度下热压烧结, 图 4 为所得烧结体的相对密度与热压温度的关系. 从图中可以看出体材料在  $1500^\circ\text{C}$  热压 1h 可以接近理论密度, 达到致密烧结. 这一温度同单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的烧结温度相近, 表明 YAG 的加入对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的烧结温度影响不大.

### 3.3 力学性能

测定烧结体的常温力学性能, 结果列于表 1.

表 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5vol%YAG 复相陶瓷的常温力学性能

Table 1 Mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5vol%YAG composites at room temperature

Hot-press temperature/ $^\circ\text{C}$	1500		1650	
Processing	Ball-mixing	Precipitation	Ball-mixing	Precipitation
Bending strength/MPa	$432 \pm 140$	$485 \pm 28$	$111 \pm 14$	$284 \pm 4$
Fracture toughness/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	$4.2 \pm 0.6$	$4.2 \pm 0.5$	$3.5 \pm 0.4$	$4.0 \pm 0.1$

从表中可以看出: 经过  $1500^\circ\text{C}$  热压烧结, 采用球磨粉和非均相沉淀粉制备的样品常温力学性能是相近的, 都高于一般的热压  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷 (抗弯强度  $350\text{MPa}$ , 断裂韧性  $3.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )<sup>[6]</sup>, 表明 YAG 颗粒对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷具有增韧补强作用. 但球磨粉制备的样品的抗弯强度和断裂韧性数据的分散性明显大于非均相沉淀粉制备的样品, 说明非均相沉淀粉获得的材料具有更好的均匀性. 随着热压温度的提高, 两种制粉方法获得的材料的力学性能都降低, 但球磨粉获得的样品的力学性能降低得更为显著. 这主要同球磨粉获得的样品晶粒异常长大有关. 如图 5 所示, 从  $1650^\circ\text{C}$  热压烧结样品断口 SEM 照片中可以看到, 球磨粉制备样品 (图 5(a)) 的晶粒明显大于非均相沉淀粉制备的样品 (图 5(b)), 而且尺寸不一. 由于球磨法制粉受容器体积的限制, 难于采用调节 pH 值等方法获得均匀分散的粉料, 在以后的烧结过程中, 由于 YAG 粉分布得不均匀, 许多  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒生长没有受到第二相颗粒的抑制, 在较高的烧结温度发生晶粒异常长大, 使材料的力学性能显著降低. 而非均相沉淀法所获得的粉料, 由

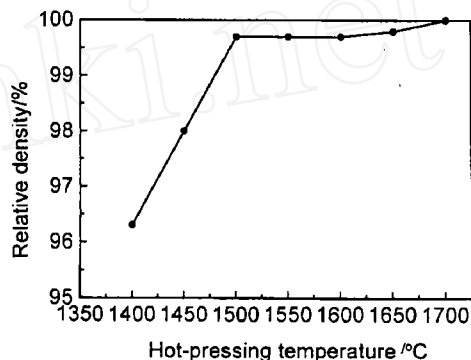


图 4 烧结体的相对密度与热压温度的关系

Fig. 4 Relationship between relative density and hot-pressing temperature

于可以先调节均匀分散的 YAG 悬浮液, 再通过沉淀获得 YAG 均匀分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合粉体, 在烧结过程中, YAG 可以起到阻碍  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒生长的作用. 因而, 尽管在  $1650^\circ\text{C}$  热压烧结后, 两种样品因晶粒长大而力学性能降低, 但因非均相沉淀制粉获得的样品 YAG 分布均匀, 晶粒明显小于球磨制粉样品, 力学性能也相对较高.

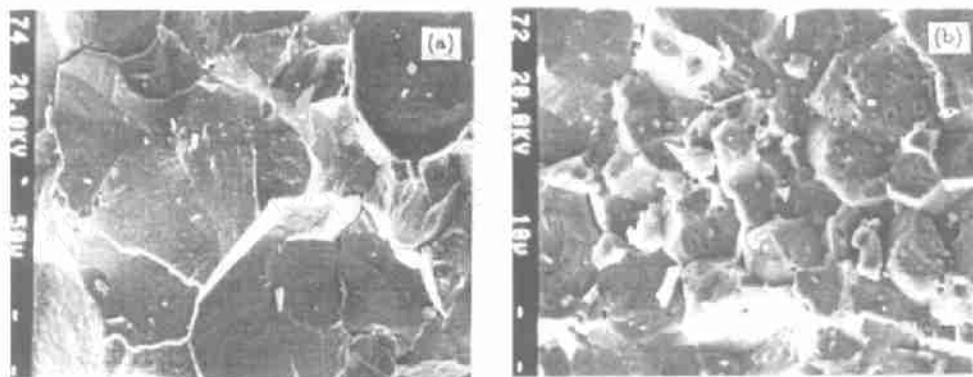


图 5  $1650^\circ\text{C}$  热压烧结样品断口 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrograph of fracture surface of samples hot-pressed at  $1650^\circ\text{C}$

(a) Ball-mixing; (b) Heterogeneous precipitation

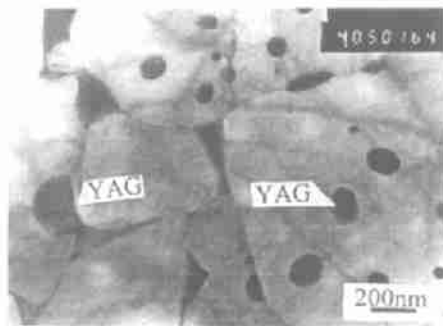


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合陶瓷的 TEM 照片

Fig. 6 TEM micrograph of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG composite

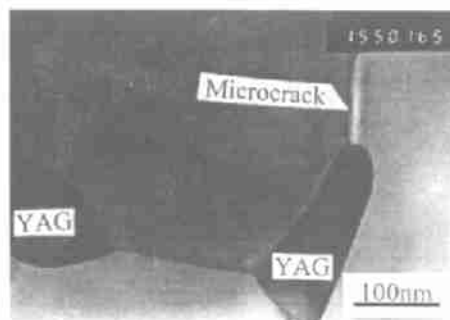


图 7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合陶瓷中的微裂纹

Fig. 7 Microcrack in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG composite

### 3.4 显微结构

通过 TEM 观察非均相沉淀制粉获得样品的显微结构, 如图 6 所示. 从照片中可以看出, YAG 颗粒均匀地分布于材料中, 大部分位于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒内, 小部分尺寸较大的 YAG 颗粒位于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶界上, 这表明通过非均相沉淀制粉可以获得 YAG 均匀分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复相陶瓷. 在通过 TEM 观察时, 经常可以看到在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /YAG 的界面上存在微裂纹, 如图 7 所示, 微裂纹增韧是陶瓷中的一条重要增韧途径<sup>[7]</sup>, 这似乎可以认为是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复相陶瓷力学性能相对单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷较高的原因. 但由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 YAG 的热膨胀系数相近, 很难用热膨胀系数失配来解释微裂纹的形成, 因而需要对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合陶瓷的增韧补强

机理进行深入研究.

#### 4 结论

1. 通过调节 pH 值和超声分散获得 YAG 均匀分散的水悬浮液.
2. 通过非均相沉淀, 获得 YAG 均匀分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG 复合粉体. 在  $1500^\circ\text{C}$  热压 1h 得到致密烧结体, YAG 的加入对烧结温度的影响不大.
3. 非均相沉淀制粉获得样品的常温力学性能高于一般单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷, 抗弯强度为 485 MPa, 断裂韧性为  $4.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 数据的重复性明显好于球磨制粉获得的样品.
4. YAG 颗粒均匀地分布于整个材料中, 大部分位于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒内, 少部分位于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶界上. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /YAG 界面上可以观察到微裂纹的存在.

#### 参考文献:

- [1] Parthasarathy T A, Mah T, Keller K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (7): 1756-1759.
- [2] Corman G S. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1991, **12** (9): 1745-1766.
- [3] Matson L E, Hay R S, Mah T. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1990, **11** (7): 995-1003.
- [4] Wang H Z, Gao L, Gui L H, Guo J K. *NanoStructured Materials*. 1998, **10** (6): 947-953.
- [5] 王宏志, 高 濂, 归林华等 (WANG Hong-Zhi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (5): 671-674.
- [6] Niihara K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1991, **99** (10): 974-982.
- [7] 张国军, 金宗哲. 硅酸盐学报, 1994, **22** (3): 259-269.

### Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG Composite by the Heterogeneous Precipitation Method

WANG Hong-Zhi, GAO Lian, LI Wei-Qun

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Zeta potential of YAG powder was measured, and well-dispersed YAG aqueous suspension could be obtained through regulating pH value.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG composite powder containing uniformly distributed YAG was prepared by using the heterogeneous precipitation method. Sintered bodies were gotten by hot-pressing, and addition of YAG influenced little on sintering temperature. Bending strength and fracture toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5vol%YAG composite were 485MPa and  $4.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  respectively. Both were higher than those of monolithic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics, and the reliability of values was also better than that of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics. Through TEM observation, it could be seen that YAG particles were uniformly distributed throughout materials. It indicated that  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG composite with good YAG dispersion could be obtained by using the heterogeneous precipitation method.

**Key words** YAG;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; powder; precipitation; composite