

文章编号: 1000-324X(2003)01-0109-06

## 层片状 $\text{LaPO}_4$ 陶瓷的力学性能与显微结构

王瑞刚, 潘伟, 蒋蒙宁, 陈健, 罗永明, 曹珍珠

(清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 利用无压、热压、放电等离子三种烧结方法制备了高密度、层片状的  $\text{LaPO}_4$  陶瓷. 测定、表征了三种烧结路线合成  $\text{LaPO}_4$  陶瓷的致密化程度、织构行为及基本力学性能. 同时, 基于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{LaPO}_4$  相之间可形成弱结合界面, 无压烧结制备了可用硬质合金钢钻头钻孔的 40wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{LaPO}_4$  可加工复合材料.

**关键词:**  $\text{LaPO}_4$ ; 力学性能; 显微结构; 可加工陶瓷

**中图分类号:** TB 321 **文献标识码:** A

### 1 引言

合适的纤维与基体之间界面相 (fiber coating) 的选择是连续纤维补强陶瓷基复合材料 (Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composite) 实现补强、增韧 (非失效性断裂) 的材料性能的关键<sup>[1]</sup>. 图1为纤维补强增韧陶瓷基复合材料界面示意图. 界面结合太强, 对强度有贡献但无增韧效果, 材料呈脆性断裂特征. 而弱结合界面有利于纤维发生滑动、拔出, 能有效提高纤维的增韧效果. 层片状的石墨 (C) 和六方氮化硼 (h-BN) 是最常用的纤维涂敷材料<sup>[2,3]</sup>. 但高温易被氧化的特性限制了它们的使用<sup>[4]</sup>. 近年来, J. B. Davis 和 D. B. Marshall<sup>[5]</sup> 研究表明:  $\text{LaPO}_4$  是适合高温使用 (熔点:  $2070\pm 20^\circ\text{C}$ ) 的氧化物纤维涂层材料, 同时它与单晶氧化铝、YAG 等不发生化学作用 ( $<1650^\circ\text{C}$ ) 而形成弱界面, 这有利于纤维的滑移、拔出进而提高复合材料的断裂韧性. 另外, 有报道称  $\text{LaPO}_4$  陶瓷具备室温塑性变形能力<sup>[6]</sup>, 同样有利于材料的增韧.

基于这种思路,  $\text{LaPO}_4$  可被用于添加到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等氧化物陶瓷基体相中形成弱的界面来制备可加工陶瓷. 复合材料断裂过程中这种弱界面成为裂纹偏转、界面滑移优先产生的地方, 最终达到消耗能量、钝化裂纹、避免材料的宏观断裂, 提高了材料的断裂韧性和可加工性能. 但目前国内外还没有有关各种烧结方法制备的  $\text{LaPO}_4$  陶瓷的烧结行为、力学性能、显微结构的研究报道. 本研究利用无压烧结、热压烧结、放电等离子烧结制备了  $\text{LaPO}_4$  陶瓷, 同时研究了它们的致密化程度、织构行为、力学性能和显微结构, 并成功设计、制备了可加工  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{LaPO}_4$  复合材料.

收稿日期: 2002-01-04, 收到修改稿日期: 2002-03-08

作者简介: 王瑞刚 (1973-), 男, 博士研究生. E-mail: rgwang99@mails.tsinghua.edu.cn

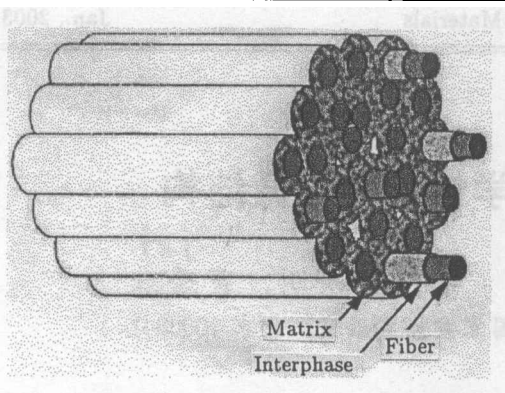


图 1 纤维增韧陶瓷基复合材料界面示意图

Fig. 1 Interface illustration of fiber reinforced ceramic matrix composite

结果表明产物为纯的  $\text{LaPO}_4$  (monazite-type) 晶相. 然后粉料装入塑料球磨罐中, 以无水乙醇为溶剂 (研磨介质为玛瑙球) 球磨 24h. 利用旋转蒸发仪 (R-201, 重庆) 烘干粉体后, 过 100 目筛制成  $\text{LaPO}_4$  粉体.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为重庆氧化铝粉体厂生产的平均粒径为  $0.25\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$  相含量 >95%). 根据前期实验结果<sup>[7]</sup> 及参考文献 [6],  $\text{LaPO}_4$  粉体分别使用无压烧结 ( $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ , Nabertherm, Germany)、热压烧结 ( $1450^\circ\text{C}/2\text{h}$ , 压力 25MPa, 日本富士电波株式会社制造 High-multi 5000 多用途高温炉)、放电等离子烧结 ( $1350^\circ\text{C}/3\text{min}$ , 压力 25MPa, Dr Sinter 1020 SPS, Sumitomo Coal Mining Co., Japan) 制备成  $\text{LaPO}_4$  陶瓷.

## 2.2 材料性能测试

烧结试样经过机械加工、抛光后, 利用排水法 (Archimedes method) 测定密度. 然后进行弹性模量, 硬度, 抗弯强度等力学性能的测量. 使用三点弯曲法在日本岛津 AG-2000G 型电子万能试验机测定材料的抗弯强度和弹性模量, 试条尺寸为  $4\text{mm}\times 3\text{mm}\times 36\text{mm}$ , 跨距为 30mm, 加载速度为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ . 用 HV-10A 型硬度计测试材料的维氏硬度. 利用 X 射线衍射仪 (Model Automated D/Max RB, Japan) 和 SEM-450 扫描电子显微镜 (Hitachi, SEM-450, Japan)、LEO-1530 (Model SEM LEO1530, Germany) 场发射扫描电子显微镜分析材料物相及观察显微结构. 同时根据相同的工艺无压烧结制备 40wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  复合材料, 并用合金钢钻头对材料进行可加工性能的表征. 利用体式光学显微镜 (Olympus SZ×12 DF PLFL, Japan) 观察材料钻孔后的形貌.

## 3 结果和讨论

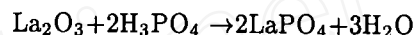
### 3.1 烧结密度与材料织构

表 1 为不同烧结路线 (无压烧结、热压烧结、放电等离子烧结) 制备  $\text{LaPO}_4$  陶瓷的烧结工艺、致密化程度和晶粒尺寸. 由表可知, 热压烧结 (热压烧结、放电等离子烧结) 温度比无压烧结低  $150\sim 350^\circ\text{C}$  且烧结时间短, 而致密化程度却高. 通常层片状材料在热压过程中会发生定向生长而表现出明显的织构现象<sup>[8]</sup>. 故本实验中将热压烧结试样平行和垂直热压烧结方向的 XRD 结果与煅烧的粉体和无压烧结试样的 XRD 结果进行比较, 以 (200) 与 (012) 的峰面积的比例来表征热压烧结对材料的织构的影响. 图 2 为热压烧结  $\text{LaPO}_4$  陶瓷不同方向的 XRD 结果, 同时给出了自由生长的煅烧的  $\text{LaPO}_4$  粉体和无压烧结的  $\text{LaPO}_4$  陶瓷

## 2 实验过程

### 2.1 粉体合成与烧结

实验用  $\text{LaPO}_4$  原料为实验室自制. 按 La:P 为 1:1 将  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $0.2\mu\text{m}$ , 纯度 >99.9%, 北京有色金属冶金总院) 缓慢加入稀释的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水浴溶液中, 大量的白色不溶物立即生成, 反应方程式如下:



反应产物用去离子水冲洗至过滤液 pH 接近 7.  $\text{LaPO}_4$  粉体在  $1000^\circ\text{C}$  煅烧 2h, XRD

的 XRD 结果. 煅烧的 LaPO<sub>4</sub> 粉体和无压烧结的 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷的 (200) 和 (012) 峰面积的比例分别为 0.6370 和 0.7232, 而热压烧结的 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷平行和垂直热压方向峰面积的比例分别为 0.4116 和 1.8680, 故热压烧结 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷存在明显的织构.

### 3.2 力学性能

表 2 列出了无压烧结、热压烧结、放电等离子烧结制备的 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷典型的力学性能. 值得注意的是纯 LaPO<sub>4</sub> 的硬度较低 (Hv: 4.48~5.2 GPa), 与工程可加工陶瓷硬度 (Mica glass-ceramic<sup>[9]</sup>: 3 GPa; Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub><sup>[10]</sup>: 4~5 GPa) 类似. 硬度是表征材料加工性能的重要标志, 一般来说, 硬度越低, 材料的加工性能越好.

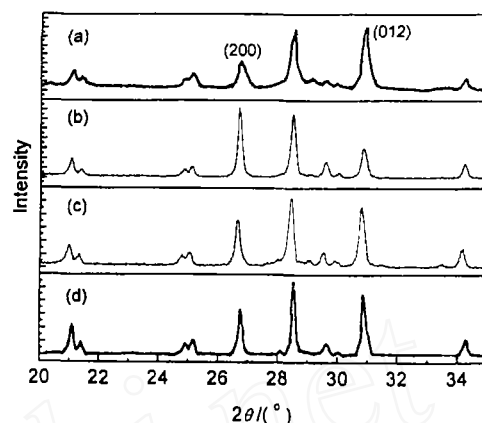


图 2 煅烧 LaPO<sub>4</sub> 粉体及无压、热压烧结 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷的 XRD 结果

Fig. 2 XRD patterns of LaPO<sub>4</sub> ceramics by different sintering and processing methods

(a) || HP direction; (b) ⊥ HP direction; (c) By pressureless sintering (d) Calcined LaPO<sub>4</sub> powders

表 1 三种方法烧结 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷的烧结制度及材料的致密化程度

Table 1 Densities and processing conditions of LaPO<sub>4</sub> ceramics

Sintering route	Sintering temperature/°C	Density/g·cm <sup>-3</sup>	Grain size/μm
Pressureless sintering	1600°C/2h	4.94(97.4%)	1~3
Hot pressing sintering	1450°C/2h	5.01(98.6%)	>3
Spark plasma sintering	1350°C/3min	5.11	>3

表 2 三种方法烧结 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷的力学性能

Table 2 Typical properties for layered LaPO<sub>4</sub> ceramics by different sintering methods

	Sintering system	Bending strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Hardness/GPa
Spark plasma sintering	1350°C/3min	130.18	—	5.2
Hot-pressing	1450°C/2h	136.77	209.04	4.48
Pressureless sintering	1600°C/2h	101.82	99.62	4.86

### 3.3 显微结构

图 3(a) 为液相法合成的 LaPO<sub>4</sub> 粉体在 1200°C 煅烧 2h 后的粉体形貌, 等轴状颗粒拥有光滑的表面. 图 3(b)、(c)、(d) 分别为无压烧结、热压烧结、放电等离子烧结 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷的断口形貌. 从无压烧结 LaPO<sub>4</sub> 陶瓷气孔中可以观察到: 光滑的晶粒断裂后表现为层片状结构. 晶粒断裂模式都为穿晶断裂, 说明晶粒 (内部为层片状结构) 的强度较晶界强度低. 显微结构与 XRD 结果一致, 片层状 LaPO<sub>4</sub> 在热压烧结过程中发生定向生长, 生长方向垂直于热压方向, 即存在明显的织构现象. 正是由于 LaPO<sub>4</sub> 的这种层片状结构, 使得材料在加工过程中产生的微裂纹可沿着 LaPO<sub>4</sub> 层片方向偏转、扩展, 使得裂纹尖端钝化, 这样可以避免材料灾难性宏观断裂.

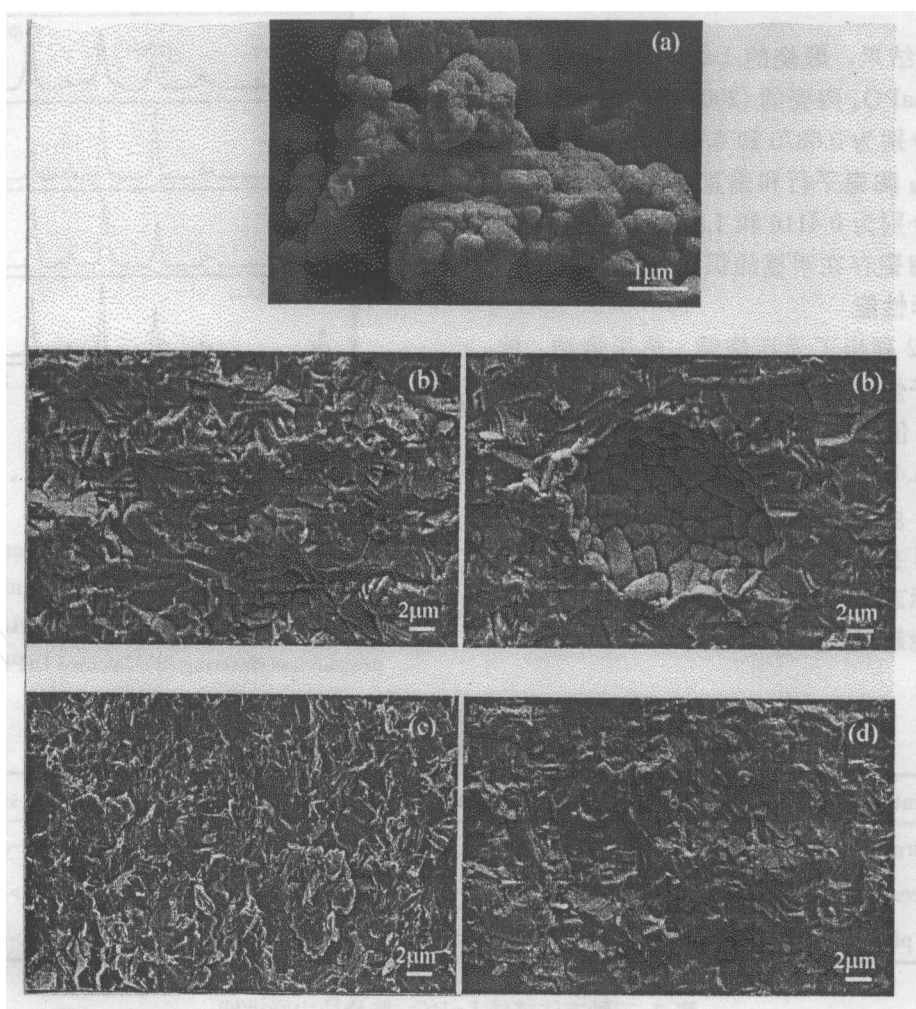


图 3 煅烧  $\text{LaPO}_4$  粉体形貌及无压、热压、放电等离子烧结  $\text{LaPO}_4$  陶瓷的断口形貌  
Fig. 3 Scanning electron micrographs of the calcined  $\text{LaPO}_4$  powders and sintered layered  $\text{LaPO}_4$  ceramics

(a) Calcined powders ( $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ ); (b) By pressureless sintering ( $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ ); (c) By spark plasma sintering ( $1350^\circ\text{C}/3\text{min}$ ); (d) By hot pressing ( $1450^\circ\text{C}/2\text{h}$ )

### 3.4 可加工 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ 复合材料的制备与表征

陶瓷材料在加工过程中,产生大量的表面微裂纹和亚表面微裂纹.在外在载荷作用下,这些微裂纹的蔓延程度是决定材料强度和破坏的主要因素,如何通过微结构设计使微裂纹在偏折、桥连过程消耗能量而最后消失,是可加工陶瓷组分设计通常采用的方法.从组分和微结构上设计可加工陶瓷,通常采用两种途径:将易于发生偏转、滑移的层片状材料或弱相材料与传统陶瓷复合;在陶瓷晶界上生成一种与原有晶粒弱结合的相.两种方法都是使陶瓷在切、磨、钻等机加工过程中产生的裂纹可沿着弱界面或弱界面相偏转、桥连,最终达到消耗能量、消除裂纹、避免材料的宏观断裂.实验中,通过向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体中添加片层状的  $\text{LaPO}_4$  相,在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶界上形成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  弱界面,使材料的可加工性能显著提高.

图 4 为用硬质合金钢钻头对 40wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  复合材料 (无压烧结,  $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) 钻孔后材料表面形貌图.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  复合材料加工性能的提高主要是由于微裂纹可沿着弱  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  界面偏转、桥连, 最终达到弱化裂纹、避免材料的宏观断裂. 图 5 为 40wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  复合材料断口显微结构的二次电子像和背散射电子像, 背散射像中白色的晶粒为  $\text{LaPO}_4$  相. 层片状  $\text{LaPO}_4$  均匀的分布在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒的周围, 晶粒断裂模式都为沿晶断裂, 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  界面是弱界面. 复合材料的维氏硬度为  $6.3\pm 0.45\text{GPa}$ , 远低于通常无压烧结纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的硬度 ( $12\sim 19\text{GPa}$ ), 同时也接近于工程可加工陶瓷的硬度 (Mica glass-ceramic:  $3\text{GPa}$ ;  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ :  $4\sim 5\text{GPa}$ ). 故层片状的  $\text{LaPO}_4$  可添加到氧化物陶瓷中, 与基体形成弱界面, 能有效提高复合材料的可加工性能.

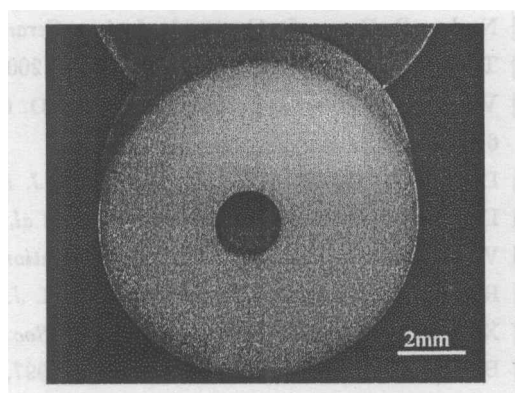


图 4 硬质合金钢钻头加工 40wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  复合材料孔的表面形貌

Fig. 4 Hole drilled in machinable 40wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  ceramic composite by using cemented carbide drills

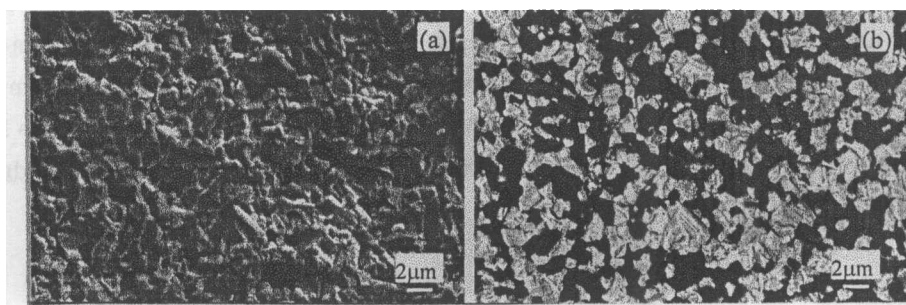


图 5 无压烧结可加工 40wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  复合材料的断口形貌

Fig. 5 Scanning electron micrographs of machinable 40wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  ceramic composite by pressureless sintering ( $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ )

(a) Second electron image; (b) Backscattered electron image

## 4 结论

通过无压烧结、热压烧结、放电等离子烧结制备了高密度的 ( $>97.4\%$  理论密度)  $\text{LaPO}_4$  陶瓷. 测定了三种烧结方法制备的  $\text{LaPO}_4$  陶瓷的基本力学性能. 显微结构观察发现,  $\text{LaPO}_4$  陶瓷晶粒断裂形貌为层片状结构, 热压烧结过程中存在明显的织构. 利用无压烧结方法制备了可用硬质合金钢钻头钻孔的 40wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$  复合材料, 这种材料的硬度为  $6.3\pm 0.45\text{GPa}$ .

## 参考文献

- [1] Marshall D B, Evans A G. *J. Am. Ceramc. Soc.*, 1985, **68** (5): 225-231.

- [2] Naslain R, Dugne O, Guette A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (10): 2482-2488.
- [3] Toyama N, Kishi T. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 2001, **109** (3): 244-247.
- [4] Viricelle J P, Goursat P, Bahloul-Hourlier D. *Composite Science and Technology*, 2001, **61** (4): 607-614.
- [5] Davis J B, Marshall D B, Morgan P E D. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 2421-2426.
- [6] Davis J B, Marshall D B, Housley R M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (8): 2169-2175.
- [7] Wang Ruigang, Pan Wei. *Ceramic International*, 2002, **29** (1): 19-25.
- [8] Ruh R, Donaldson K Y, Hasselman D P H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (10): 2887-2890.
- [9] Xu H H H, Jahanmir S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (2): 497-500.
- [10] Barsoum, Michel W. *Scripta Materialia*, 1997, **36** (5): 535-541.

## Mechanical Properties and Microstructure of Layered LaPO<sub>4</sub> Ceramics

WANG Rui-Gang, PAN Wei, JIANG Meng-Ning, CHEN Jian, LUO Yong-Ming, CAO Zhen-Zhu

(Department of Materials Science and Engineering, State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Dense and layered LaPO<sub>4</sub> ceramics were fabricated by using pressureless sintering, hot pressing and spark plasma sintering. Densification, texture and mechanical properties of LaPO<sub>4</sub> ceramics by different sintering routes were characterized. Based on the formation of weak interface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LaPO<sub>4</sub> phase, machinable 40wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LaPO<sub>4</sub> composite having a hardness of 6.3±0.45GPa, was fabricated and characterized by using cemented carbide drill.

**Key words** LaPO<sub>4</sub>; mechanical properties; microstructure; machinable ceramics