

文章编号: 1000-324X(2002)03-0566-05

Sol-Gel 法制备新型多晶钇 - 铝石榴石纤维

路清梅, 董文生, 王浩静, 王心葵

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

摘 要: 采用溶胶 - 凝胶法, 以硝酸钇、铝片和水为原料, 在酸的催化作用下经过一系列复杂的水解、缩聚反应制备出一种钇氧铝溶胶, 向该溶胶中加入适当的水溶性高分子聚合物, 经浓缩、纺丝及 900°C 高温后处理可得到直径均匀的新型多晶钇 - 铝石榴石纤维。

关 键 词: 溶胶 - 凝胶法; 钇 - 铝石榴石纤维

中图分类号: TQ 343 **文献标识码:** A

1 引言

陶瓷纤维由于具有耐高温、抗氧化及高的力学性能, 可用作绝热耐火材料、金属及树脂基结构增强材料、催化剂载体以及气体净化材料等, 在冶金、能源、航空航天及汽车工业等领域得到了广泛应用。但随着科技的发展, 不仅对先进复合材料的耐高温性能提出了越来越高的要求, 同时也需要材料具有其它方面的优异性能如高温强度及抗蠕变性能等, 而长期使用温度在 1200°C 以上时, 现有商品化的陶瓷纤维均不能同时满足这些要求。因此, 开发研制新型耐高温纤维势在必行。

多晶钇 - 铝石榴石纤维 (YAG fiber) 是二十世纪九十年代发展起来的一种新型耐高温无机纤维, 其结构式为 $Y_3Al_5O_{12}$ 。研究表明, 钇 - 铝石榴石纤维在高温下 (>1000°C) 不仅具有高强度、抗氧化和抗蠕变性能, 在 25~1400°C 范围内, 还具有恒定的断裂应力, 可广泛用作绝热耐火材料和结构增强材料^[1~3], 尤其是在高温下的抗蠕变性能, 研究认为它的抗蠕变性能仅次于单晶氧化铝纤维^[4]。

目前, 国外一些公司和大学进行了钇 - 铝石榴石纤维的制备工作, 但大多存在制备方法繁琐或晶化温度高等问题^[5,6], 而在我国, 有关钇 - 铝石榴石纤维的研究工作未见报道。本文首次采用溶胶 - 凝胶法, 以无机钇盐和铝片为原料, 水作溶剂, 在酸性催化剂作用下经过一系列复杂的水解、聚合反应, 一步制备出纤维前驱胶体, 然后经纺丝、后处理等步骤制备出多晶钇 - 铝石榴石纤维。该制备方法不仅成本较低, 操作简单, 而且可在较低的温度下形成纯相多晶钇 - 铝石榴石, 是一种极具潜力的钇 - 铝石榴石纤维的新型制备方法。

2 实验部分

2.1 钇 - 铝石榴石纤维纺丝原液的制备

收稿日期: 2001-04-12, 收到修改稿日期: 2001-06-04

基金项目: 国家自然科学基金 (59902010)

作者简介: 路清梅 (1974-), 女, 博士研究生。

首先将硝酸钇溶解在一定量的蒸馏水中配制成溶液,然后将冰醋酸以适当的比例加入到硝酸钇溶液中,充分搅拌使之均匀混合后再加入适量的金属铝片.将该体系于 80~100°C 下加热、回流,待溶液中钇铝摩尔比达到 3:5 时,立即减压抽滤以抑制反应的进一步进行.过滤后即可得到无色透明稳定的钇氧铝溶胶.本实验中原料的比例为: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:Al:HAc=1:2:0.56$ (mol ratio).

向制得的胶体中加入 1% 重量(以 YAG 为基准计)的聚氧化乙烯助纺剂(分子量 46 万),然后于 50~60°C 温度下加热浓缩,直至室温下粘度达到 5 个泊数左右,即得到具有适宜流变性能、适合纺丝的纤维纺丝原液.

2.2 纺丝和后处理工艺

将纺丝原液倒入液料罐进行干式喷吹纺丝,喷丝头为直径 0.4mm 的针头,纤维直径通过调节液压、气压及环境温度、湿度来控制.为减少纤维表面缺陷,一般控制凝胶纤维的直径在 2~5 μm .凝胶纤维需经低温干燥和高温相变等步骤才能最终转变成多晶 YAG 纤维.根据 TG/DTA 曲线分析设定处理条件^[7].实验中具体热处理工艺为:空气气氛下以 1.5°C/min 升温至 200°C,然后以 0.3ml/min 加入预热的水蒸气至 380°C 并恒温 20min.将经过水热处理的纤维冷却到室温,再在马弗炉中不同高温下焙烧 2~6h 制成.

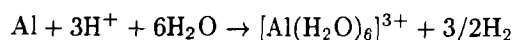
2.3 分析测试方法

采用原子吸收光谱(Atom Scan 16, TJA Cooperation, USA)监测反应进行程度,即溶液中 Y、Al 元素的含量;TG/DTA 分析仪(Universal V2.5H TA Instruments)考察凝胶纤维分解情况,升温速率为 10°C/min,空气气氛;使用 X 射线衍射仪(Rigaku Denki Co.Ltd., Tokyo)测定不同温度和时间下纤维的结晶状况;扫描电子显微镜(JSM-35CF)观察不同条件下纤维样品的形貌;并使用 AGS-50NG(SHIMADZU)型单纤维拉强仪测定纤维室温下的抗张强度.

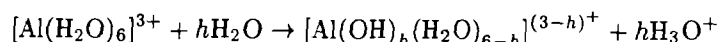
3 结果和讨论

3.1 钇氧铝溶胶的制备

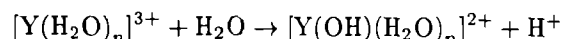
钇氧铝溶胶的制备实质上是一个极为复杂的水解、缩聚反应过程.由于起始反应溶液 pH=1~2,表现为强酸性,因此反应的初始阶段首先是金属铝表面在 H^+ 的作用下解离生成 Al^{3+} :



在 pH<3 时,铝片不断溶解形成水合铝离子释放到溶液中.随着反应的进行, H^+ 不断被消耗,溶液 pH 值升高,促使生成的 Al^{3+} 与 OH^- 结合生成各种水解产物:



当 pH 值较高时, $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ 在水溶液中也发生微弱的水解^[8]:



这些水解产物再进一步发生缩聚反应,最终形成含 -Y-O-Al- 的无机高分子聚合物.但由于无机化合物水解-缩聚过程的复杂性,其详细的聚合机理有待进一步考察.

在溶胶的制备过程中,原料、溶剂、催化剂种类和含量以及反应温度、反应时间等都对胶体性能特别是胶体的稳定性产生影响,各参数的影响将另文讨论.采用本实验的制备条件可制得稳定透明的钇铝溶胶.

3.2 凝胶纤维的热分析

图 1、2 分别为溶胶-凝胶法制备的凝胶纤维在空气中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 1000°C 得到的热分析曲线.由图 1 可以看出,凝胶纤维的分解过程主要发生在 450°C 以下,尤其在 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 之间;DTA 曲线中 135°C 左右的吸热峰对应于凝胶纤维中物理吸附水的脱除; $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 之间的放热峰可能与凝胶纤维中醋酸根、硝酸根离子及 PEO 的分解、氧化及分解产物形成无定型 YAG 的复杂反应有关,在此过程中发生约 25% 的失重,伴随有大量黄色浓烟放出;另外,DTA 曲线上在 933°C 有一强放热峰,推断为钇-铝石榴石晶相的形成所致,此结论由 XRD 谱图得到了印证.

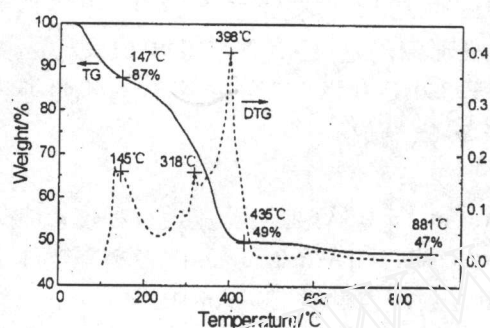


图 1 凝胶纤维的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of YAG precursor fibers

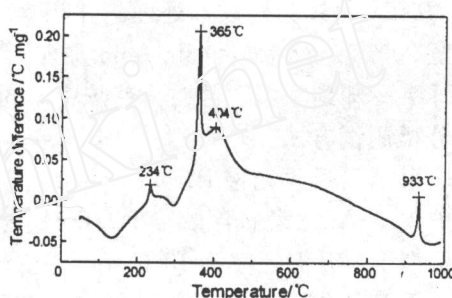


图 2 凝胶纤维的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve of YAG precursor fibers

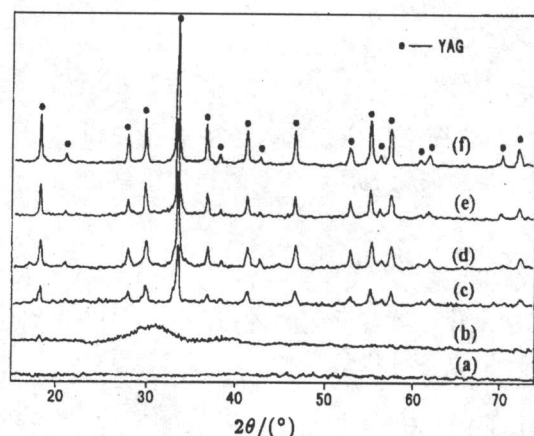


图 3 不同条件下纤维的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of fibers treated at different conditions

(a) Gelling fibers; (b) 800°C , 2h; (c) 900°C , 2h; (d) 900°C , 6h; (e) 1200°C , 2h; (f) 1400°C , 2h

3.3 XRD和 SEM 分析

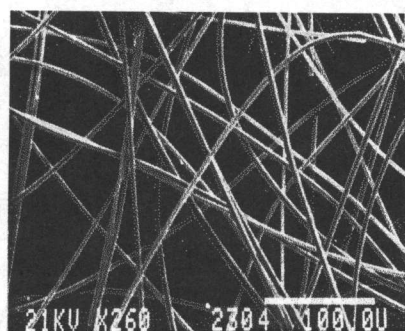


图 4 凝胶纤维的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM photograph of gel-fibers

3.3.1 XRD分析

图 3 为未经热处理的凝胶纤维和不同温度下焙烧后的纤维的 XRD 衍射谱图. 可以看出, 在 800°C 焙烧过的纤维基本保持无定形态, 但晶相的生成已经开始. 当温度升高到 900°C 时, YAG 晶相的特征峰完全出现, 说明大量晶相已经形成, 这与 DTA 在 933°C 的放热结晶峰相对应, 但由于 DTA 测试的升温速率过快, 使晶化温度偏高. 随着温度的继续升高, 当达到 1200°C 时, 晶相衍射峰显著增强, 进一步说明了 YAG 晶相的生成. 并且, 即使当温度升高至 1400°C , 除衍射峰的增强外没有显示其它物种晶相的存在. 因此, XRD 分析证明了本方法可在 900°C 较低的温度下制备出多晶 YAG 纤维, 而且没有其它中间产物的生成.

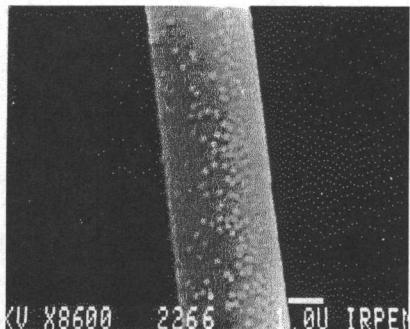


图 5 800°C 下焙烧 2h 后的纤维照片
Fig. 5 SEM photograph of fibers fired at 800°C for 2h

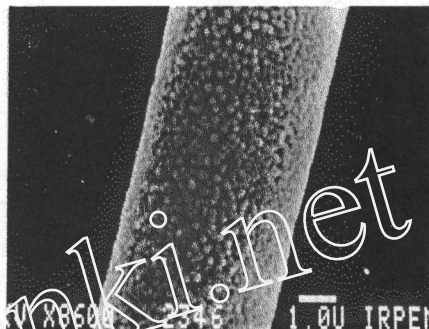


图 6 900°C 下焙烧 2h 后的纤维照片
Fig. 6 SEM photograph of fibers fired at 900°C for 2h

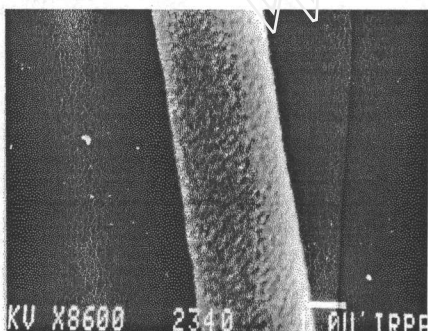


图 7 900°C 下焙烧 5h 后的纤维照片
Fig. 7 SEM photograph of fibers fired at 900°C for 2h

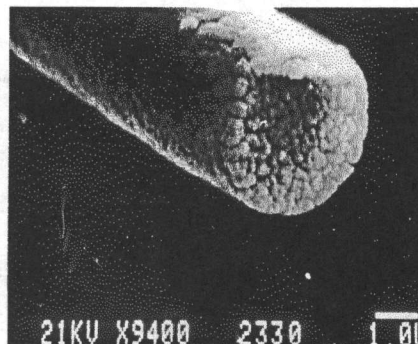


图 8 900°C 下焙烧 5h 后纤维的截面照片
Fig. 8 SEM photograph of fibers fired at 900°C for 2h

3.3.2 SEM分析

将纤维经过喷金处理后于扫描电子显微镜下可以清楚地观察到纤维形貌, 特别是高温焙烧后多晶 YAG 纤维的晶粒. 图 4~8 分别是凝胶纤维和不同温度处理后纤维样品的表面和截面形貌. 可以看到, 采用本方法制备出的纤维直径较为均匀, 一般在 $3\sim 8\mu\text{m}$ 之间, 并且纤维表面非常光滑. 纤维在 800°C 焙烧 2h 后的照片显示, 已经有 YAG 晶相形成, 晶粒大小比较均匀, 但没有完全形成; 而经过 900°C 焙烧 2h 后的纤维晶相基本形成, 但结构比较疏松, 容易造成应力中心使纤维性能降低; 适当延长恒温时间有利于晶相的生长, 促进材料结构的致密化, 提高纤维强度, 但恒温时间过长又会使晶粒过分长大, 当其大小接近纤

维尺寸时, 使纤维强度急剧下降. 实验研究表明, 当高温处理温度在 900°C 时, 恒温时间为 4~6h, 能够得到较为理想的结果. 下表是纤维在不同条件下焙烧后的抗张强度.

表 1 不同温度和时间下纤维的抗张强度

Table 1 Tensile strength of YAG fibers at different conditions

Sample	Temperature/°C	Time/h	Species	Tensile strength/MPa
1	500	2	Amorphous	—
2	800	2	Amorphous+YAG	654.78
3	900	2	YAG	935.66
4	900	4	YAG	1037.42
5	1000	2	YAG	842.57

4 结论

采用 sol-gel 方法, 以价廉易得的无机硝酸钇和铝片为主要原料, 可以一步制得稳定透明, 适合纺丝的钇氧化铝溶胶. 向该溶胶中加入水溶性高分子助纺剂, 再经浓缩、纺丝和后处理, 能够得到性能较好的新型多晶钇-铝石榴石纤维, 为钇-铝石榴石纤维的制备开辟了一条新路线.

参考文献

- [1] Corman G S. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1991, **12** (9-10): 1745-1766.
- [2] Parthasarathy T A, Mah T, Keller K. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1991, **12** (9-10): 1767-1773.
- [3] Keller K, Mah T, Parthasarathy T A. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1990, **11** (7-8): 1122-1133.
- [4] Parthasarathy T A, Mah T, Keller K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (7): 1756-1759.
- [5] Yin Liu, Zhi-Fan Zhang, John Halloran, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (3): 629-645.
- [6] Bruce H King, John W Halloran. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (8): 2141-2148.
- [7] Baes C F, Mesmer R E. *The Hydrolysis of Cations*; New York: Wiley, 1976. 129-146.

Preparation of New Polycrystalline Yttrium Aluminium Garnet Fibers by the Sol-Gel Method

LU Qing-Mei, DONG Wen-Sheng, WANG Hao-Jing, WANG Xin-Kui

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: A sol-gel process was used to synthesize YAG precursor sols by using $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Al pellets, water and acetic acid as raw materials. After a series of hydrolysis-condensation reaction, stable and transparent precursor sols were produced. An amount of water-soluble polymers of PEO were then added to the sols and polycrystalline yttrium aluminum garnet fibers were prepared after condensation, dry spinning and heat-treatment at 900°C.

Key words sol-gel method; polycrystalline YAG fibers