

文章编号: 1000-324X(2007)01-0065-05

低温燃烧合成 Al_2O_3 - LaPO_4 复合粉体及其陶瓷性能研究

龚国良^{1,2}, 张宝林¹, 李文兰¹, 庄汉锐¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所结构陶瓷工程研究中心, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 LaPO_4 和柠檬酸为原料, 采用低温燃烧方法合成 Al_2O_3 - LaPO_4 复合粉体. 在相同热压烧结条件下, ALC50(采用燃烧法合成的复合粉体) 相对密度比 ALM50(采用球磨混合的复合粉体) 提高 2.5%, 达到 98.5%. 断口形貌分析显示 ALC50 中晶粒 (平均 $0.56\mu\text{m}$) 明显比 ALM50 中晶粒 (平均 $1.74\mu\text{m}$) 细化. ALC50 的强度、韧性分别比 ALM50 增加 11.1%、11.2%, 而硬度基本相同. 由于弱界面的增加, ALC50 钻孔速率比 ALM50 提高近 50%.

关键词: 燃烧合成; Al_2O_3 - LaPO_4 复合粉体; 力学性能; 加工性能

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Low-temperature Combustion Synthesis of Al_2O_3 - LaPO_4 Composite Powders and the Properties of the Composite

GONG Guo-Liang^{1,2}, ZHANG Bao-Lin¹, LI Wen-Lan¹, ZHUANG Han-Rui¹

(1. Structural Ceramics Engineering Center of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Al_2O_3 - LaPO_4 composite powders were synthesized by low-temperature combustion synthesis using $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, LaPO_4 and citric acid as raw materials. The relative density of hot-pressed ALC50(prepared by combustion-synthesized powders) was 98.5% and improved 2.5% in comparison with ALM50 (prepared by ball-milling of powders mixtures). It is shown that the average grain size of ALC50($0.56\mu\text{m}$) is much smaller than that of ALM50 ($1.74\mu\text{m}$). The bending strength and fracture toughness of ALC50 are respectively increased by 11.1% and 11.2% while the hardness of ALC50 is almost the same. The drilling rate of ALC50 increases by approximately 50% as compared with that of ALM50 due to the increasement of weak interface.

Key words combustion synthesis; Al_2O_3 - LaPO_4 composite powders; mechanical properties; machinability

1 引言

Al_2O_3 陶瓷具有耐高温、耐腐蚀、抗氧化性、绝缘性好等优点, 在工程领域得到广泛的应用. 然而, Al_2O_3 陶瓷化学键结合强, 导致机械加工困难、成本高昂. 稀土磷酸盐 LaPO_4 熔点高, 与 Al_2O_3 复合高温稳定性好, 在氧化性环境中到 1750°C 都不发生反应^[1]. Davis 等人发现 Al_2O_3 和 LaPO_4 属于弱界面结合, Al_2O_3 / LaPO_4 复合陶瓷具有可加

工性^[2], 以使用硬质合金刀具加工而不需使用昂贵的金刚石刀具. 因此, Al_2O_3 / LaPO_4 复合陶瓷作为高温可加工陶瓷有很大的研究价值.

Al_2O_3 / LaPO_4 复合陶瓷的加工性来自于 LaPO_4 自身可加工以及 Al_2O_3 和 LaPO_4 之间的弱界面结合^[2]. 目前, Al_2O_3 / LaPO_4 复合陶瓷的制备过程一般是先机械混合 Al_2O_3 和 LaPO_4 粉体, 然后烧结得到复合陶瓷^[3~5]. 由于机械混合方法难以使 LaPO_4 粉体分散均匀, 使得陶瓷的加工性能并不理想, 而

收稿日期: 2006-02-13, 收到修改稿日期: 2006-06-07

作者简介: 龚国良 (1977-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 张宝林. E-mail: blzhang@mail.sic.ac.cn

柠檬酸低温燃烧法得到的复合粉体组分均匀、晶粒细,广泛地用于氧化物超细或纳米粉体的制备^[6~9],但是用于合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LaPO}_4$ 复合粉体的工作还很少有报道. 本工作以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 LaPO_4 和柠檬酸为原料,采用低温燃烧方法合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LaPO}_4$ 复合粉体;同时采用机械混合法得到复合粉体,比较了两种工艺制备的复合粉体烧结性能以及烧结后陶瓷的力学性能以及加工性能差异.

2 实验

以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_3PO_4 为原料合成 LaPO_4 粉体,具体工艺参见文献 [10]. Al_2O_3 和 LaPO_4 粉体的形貌见图 1. 把 LaPO_4 和 Al_2O_3 按质量比 1:1 球磨混合,干燥、过筛后得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50wt}\%\text{LaPO}_4$ 复合粉体,把粉体压成试样,记为 ALM50.

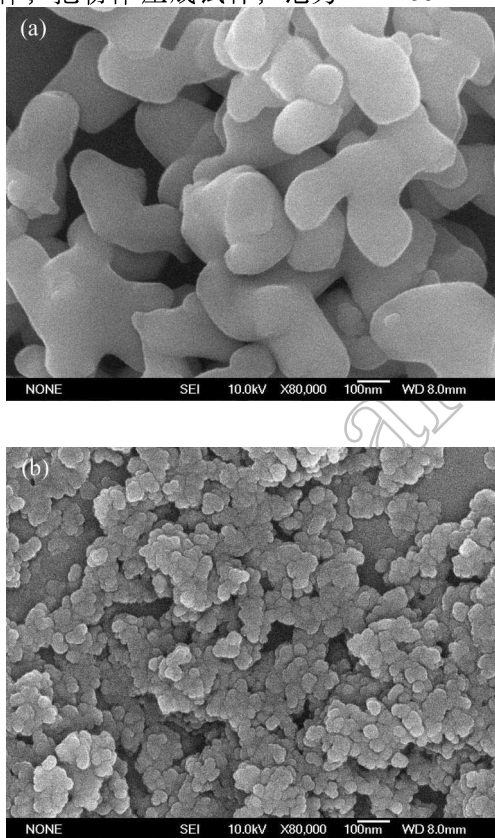


图 1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) 和 LaPO_4 (b) 粉体的 SEM 照片
Fig. 1 SEM micrographs of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) and LaPO_4 (b) powders

把 LaPO_4 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和柠檬酸溶于水,为加速 LaPO_4 溶解可加入少量 HNO_3 ^[11]. 原料按最终生成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50wt}\%\text{LaPO}_4$ 复合粉体来配比. 待溶液澄清后,加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调整溶液的 pH 值到 7,然后加热、搅拌溶液直到生成凝胶无法搅动. 使用电子 pH 计测定 pH 值 (pHSJ3B, 上海精科雷磁),使用电磁

加热搅拌器控制温度在 80°C 左右. 把制备的凝胶在 120°C 干燥得到干凝胶,然后干凝胶在空气中点燃后得到疏松粉末. 把燃烧产物碾碎后,加入 AlF_3 添加剂同时使用高纯氧化铝球磨处理,然后在不同温度下煅烧 1h. AlF_3 可以和 Al_2O_3 形成气态的中间化合物 AlOF ,加快过渡型氧化铝向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变过程的物质扩散和传输^[12];高纯氧化铝球磨产生的细晶氧化铝作为相变成核的晶种,也可以促进相变^[13]. 把 1200°C 煅烧后复合粉体压成试样,记为 ALC50.

把 ALM50 和 ALC50 在 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$, 20MPa 单向压力下热压烧结,比较不同工艺制备的复合粉体的烧结性能;对 1500°C 热压烧结的 ALM50 和 ALC50 的力学性能和加工性能进行比较.

复合粉体的相组成分析采用 D/MAX-2550V X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$),形貌观察采 JEM200CX 高分辨分析透射电子显微镜;ALM50 和 ALC50 热压烧结后密度测定采用 Archimedes 法,抗弯强度 (σ_f) 测试在英制 Instron1195 万能材料试验机上进行,硬度、断裂韧性在日制 AKASHI(AVK-A) 显微硬度仪上进行;加工性能在 Z4006 仪表钻床上进行,使用 $\phi 1.5\text{mm}$ 硬质合金钻头,主轴钻速 1500r/min,垂直钻头施加 19.6N 作用力.

3 结果和讨论

3.1 复合粉体的反应机理

Al^{3+} 、 La^{3+} 和柠檬酸发生络合反应形成相应的柠檬酸金属盐, PO_4^{3-} 可能和 NH_4^+ 结合形成磷酸铵盐. 柠檬酸金属盐在燃烧反应过程中可能得到相应的氧化物 Al_2O_3 和 La_2O_3 ^[14],磷酸铵盐转变成 H_3PO_4 ^[15]. La_2O_3 、 Al_2O_3 和 H_3PO_4 可发生以下化学反应:



而从我们实验结果的复合粉体在 1200°C 煅烧后的物相分析来看(图 2),主要是 LaPO_4 和 Al_2O_3 ,还有少量的 AlPO_4 和 LaAlO_3 ,这表明在燃烧反应中 (1) 占有主要优势. 这个结果也可以从标准状态下化学反应的吉布斯自由能变化值 ($\Delta_r G_m^\circ$) 来得到说明: $\Delta_r G_m^\circ(1) = -3127\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\circ(2) = -38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\circ(3) = -2857\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,由 $\Delta_r G_m^\circ$ 计算结果可得 $\Delta_r G_m^\circ(1) < \Delta_r G_m^\circ(3) < \Delta_r G_m^\circ(2)$, $\Delta_r G_m^\circ$ 越小的反应从热力学上来看反应趋势越大,因此在燃烧反应中

LaPO_4 生成反应占优势.

图 2 是燃烧法合成的粉体及其在不同温度下煅烧后的 XRD 图谱, 从中可以看到燃烧合成得到的粉体是非晶态; 1000°C 煅烧 1h 后, 出现非晶相的 Al_2O_3 和 LaPO_4 ; 在 1200°C 煅烧后, LaPO_4 基本晶化完全, 而 Al_2O_3 仍然显示非晶态背景, 这是因为 La^{3+} 可以固溶到 Al_2O_3 晶格中, 从而阻止过渡型的 Al_2O_3 转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[16]. 把燃烧后的粉体用高纯氧化铝球磨同时加入 AlF_3 相变助剂, 然后在 1200°C 煅烧, 可以发现非晶相 Al_2O_3 基本转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 从图中还可以看到少量的 AlPO_4 和 LaAlO_3 生成.

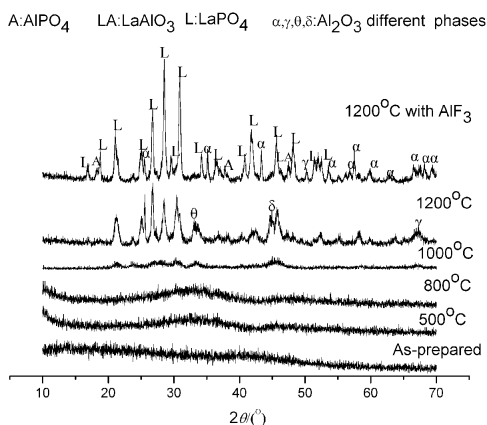


图 2 燃烧合成的粉体在不同温度下煅烧后的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of combustion-synthesized powders calcined at different temperatures

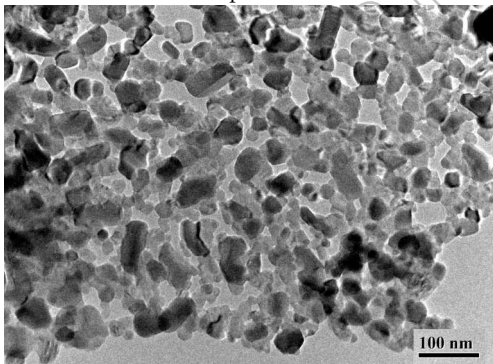


图 3 燃烧合成的粉体在 1200°C 煅烧后的 TEM 照片
Fig. 3 TEM micrograph of combustion-synthesized powders calcined at 1200°C

3.2 复合粉体形貌

低温燃烧合成的粉体在 1200°C 煅烧 1h 后的形貌见图 3. 从图中可以看到晶粒细小, 大约在 40nm 左右. 但图中粉体看起来轮廓不是很明显, 这有两方面的原因: 一方面 LaPO_4 粉体的烧结温度较低, 在 1300°C 无压烧结就可以达到 98% 致密度^[10], 1200°C 煅烧会导致复合粉体中 LaPO_4 粒子部分烧结; 另一方面低温燃烧法生成的 Al_2O_3 粉体较细,

1200°C 附近也会发生部分烧结.

3.3 复合粉体烧结性能研究

图 4 为在 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 热压烧结 1h 的 ALC50(采用燃烧法合成的复合粉体) 和 ALM50(采用球磨混

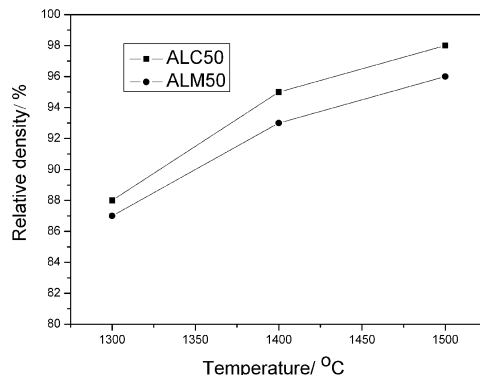


图 4 ALC50 和 ALM50 的相对密度与烧结温度的关系

Fig. 4 Effects of sintering temperature on the relative density of ALC50 and ALM50

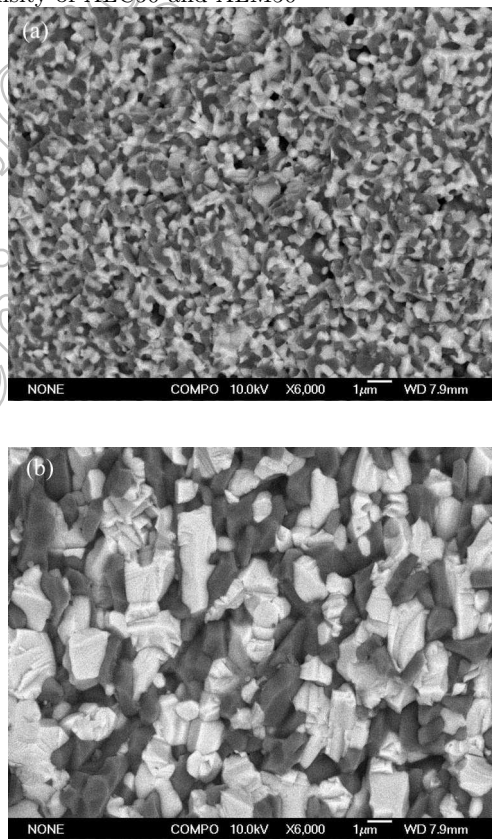


图 5 ALC50(a) 和 ALM50(b) 的断面 SEM 照片
Fig. 5 SEM micrographs of fractured surface of ALC50(a) and ALM50(b)

合的复合粉体) 的相对密度. 从图中可以看出, 在相同的烧结条件下, ALC50 的相对密度更高, 说明燃烧合成的复合粉体具有更高的烧结活性, 燃烧合成的粉体的晶粒更细可能是主要原因. ALC50 在 1500°C 热压烧结 1h, 相对密度达到 98.5%, 比 ALM50 提高了 2.5%. 从 ALC50 和 ALM50(图 5) 的

表 1 1500°C 热压条件下烧结 ALC50 和 ALM50 的性能
Table 1 Properties of ALC50 and ALM50 hot-pressed at 1500°C

Sample	ALM50	ALC50
Phase	Al ₂ O ₃ , LaPO ₄	Al ₂ O ₃ , LaPO ₄ AlPO ₄ , LaAlO ₃ (minor phases)
Grain size/ μm	1.74	0.56
Relative density/%	96	98.5
Bending strength/MPa	211 \pm 18	235 \pm 21
Hardness H_v /GPa	10.11 \pm 0.56	10.35 \pm 0.15
Fracture toughness/MPa·m ^{1/2}	2.65 \pm 0.14	2.96 \pm 0.10

断面形貌来看, ALC50 中晶粒 (平均 0.56 μm) 比 ALM50 中晶粒 (平均 1.74 μm) 明显更细,说明 LaPO₄ 分散更均匀,使得 LaPO₄ 与 Al₂O₃ 两相互相限制生长的作用增强。

3.4 力学性能

表 1 显示了在 1500°C 热压烧结条件下, ALC50 和 ALM50 试样的力学性能: ALC50 的硬度和 ALM50 基本相同,强度、断裂韧性分别提高 11.1%、11.2%。根据脆性材料的断裂理论,基体晶粒变小可以增强材料的强度。从断面形貌 (图 5) 看 ALC50 中 Al₂O₃ 晶粒变细, LaPO₄ 大晶粒明显很少,这有利于提高复合材料的强度,同时相对密度也提高了 2.5%,因而强度比 ALM50 有提高。

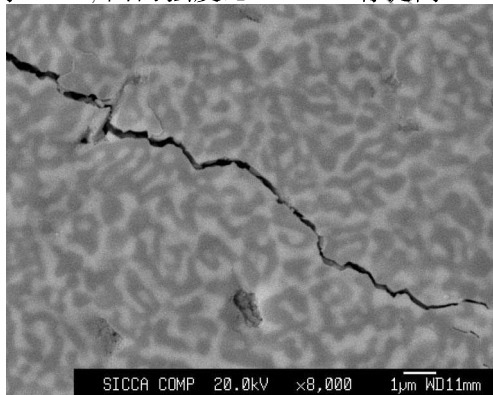


图 6 ALC50 的裂纹扩展 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of the crack propagation of ALC50

影响硬度的因素有晶粒的大小、残余气孔 (气孔的大小、分布、位置)、相组成和相的含量、残余应力等^[17,18],其中晶粒大小是影响硬度的重要参数。从断面形貌 (图 5) 看虽然 ALC50 中晶粒比 ALM50 晶粒尺寸要小很多,致密度也要高 2.5%,但是硬度却基本没什么变化。我们分析认为,这是由于 ALC50 中 LaPO₄ 相分散比 ALM50 均匀,使得 Al₂O₃-LaPO₄ 弱界面增加,使硬度有降低趋势。

从裂纹扩展途径 (图 6) 来看, ALC50 中裂纹沿 Al₂O₃-LaPO₄ 界面绕过,而且在主裂纹附近出现分支裂纹,这样要增加消耗裂纹扩展能量,而在 ALM50 中这种现象不明显,因而 ALC50 的韧性比 ALM50 有增加。

3.5 加工性能

机械加工中在工件表面钻孔或扩大已有孔统称为孔加工。孔加工在机械加工中占有重要的地位,因此本实验参考 Davis^[2] 钻孔测试来比较 ALC50 和 ALM50 的加工性能。图 7 为 ALC50 钻孔表面 20 倍放大图,从图中可以看出孔表面光滑,没有开裂和崩口,说明 ALC50 可以使用硬质合金钻头进行孔加工。

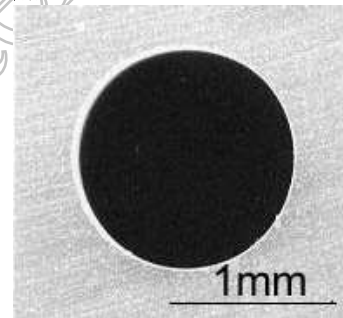


图 7 AL50 用硬质合金钻头所得加工孔

Fig. 7 Hole drilled in AL50 by using WC drill

图 8 为 ALC50 和 ALM50 在钻孔深度为 1、2、3mm 时,钻孔深度和钻孔速率关系。从图中可以看出 ALC50 和 ALM50 虽然硬度基本相同,但钻孔速率要明显更高。材料的去除可分为裂纹产生和裂纹扩展两过程,在外加应力的作用下,裂纹可以在结合弱的地方产生,然后沿弱界面扩展,当裂纹互相连接形成网络,位于网络中的晶粒就可以被去除^[19,20]。在 ALC50 和 ALM50 中,裂纹在 LaPO₄ 晶粒内和 Al₂O₃-LaPO₄ 之间的弱界面形成。当裂纹开始扩展时,遇到 Al₂O₃-LaPO₄ 界面和 LaPO₄ 晶粒时裂纹扩展较容易。当遇到 Al₂O₃-Al₂O₃ 界面,由于结合能更强,裂纹可能扩展不下去,出现钻不动

的现象; 如果提高加工应力, 可能出现较深的径向裂纹, 严重时样品开裂. ALC50 中由于 LaPO_4 分布相对均匀, Al_2O_3 - Al_2O_3 界面要少, 这样在较小的应力下裂纹可以扩展. 从图 6 可以看到, ALC50 中 Al_2O_3 晶粒基本上被 LaPO_4 晶粒包围, 试样中形成 LaPO_4 连接网络, 因而 ALC50 的钻孔速率要比 ALM50 快. 在本实验钻孔测试条件下, ALC50 钻孔深 1mm 时钻孔速率比 ALM50 高出 50%.

由于切削时刀具发生磨损, 钻孔速率会随孔加工进行而下降. 对于不同试样, 钻孔速率下降越快就说明刀具磨损越严重, 加工性能越差. 比较 ALC50 和 ALM50 试样, 在不同深度钻孔时的钻孔速率变化可以发现: ALC50 在钻孔深 3mm 时, 钻孔速率仍然可以达到 0.026mm/s, 表明 ALC50 在钻孔加工时, 对刀具的损伤较小; 而 ALM50 在钻孔深 2mm 后, 刀具的损伤严重, 钻孔不能进行下去. ALC50 试样比 ALM50 试样钻孔速率更快, 对刀具损伤要小, 说明了采用低温燃烧法合成复合粉体, 可以有效地提高样品加工性能.

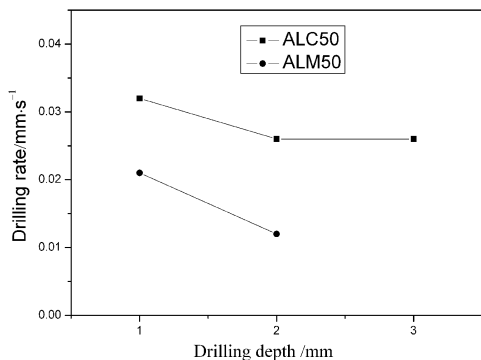


图 8 ALC50 和 ALM50 钻孔速率和钻孔深度关系
Fig. 8 Relationship of the drilling rate with the drilling depth for ALC50 and ALM50

4 结论

1. 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 LaPO_4 和柠檬酸为原料发生低温燃烧反应合成 Al_2O_3 - LaPO_4 复合粉体. 从物相分析来看, 产物中主要是 Al_2O_3 和 LaPO_4 , 及少量的 AlPO_4 和 LaAlO_3 . 这可能是因为反应物在燃烧反应过程中先生成 Al_2O_3 、 La_2O_3 和 H_3PO_4 , 然后 La_2O_3 和 H_3PO_4 发生反应生成 LaPO_4 , 与此同时 Al_2O_3 和 H_3PO_4 生成 AlPO_4 , Al_2O_3 和 La_2O_3 生成 LaAlO_3 . 化学反应吉布斯自由能变化值计算表明, 生成 LaPO_4 的反应更易进行, 因而产物中主要是 Al_2O_3 和 LaPO_4 .

2. 柠檬酸盐燃烧法合成的 Al_2O_3 / LaPO_4 复合粉体烧结性能要好于球磨混合的复合粉体, 热压烧结的 ALC50 相对密度为 98.5%, 比 ALM50 提高 2.5%.

3. ALC50 中晶粒 (平均 $0.56\mu\text{m}$) 和 ALM50 中晶粒 (平均 $1.74\mu\text{m}$) 相比, 明显细化; ALC50 的强度、韧性分别比 ALM50 增加 11.1%、11.2%, 硬度基本相同.

4. ALC50 试样的加工性能比 ALM50 试样有很大提高: 钻孔速率提高了近 50% 提高; 孔加工时, ALC50 对钻头损伤相对也更小.

参考文献

- [1] Marshall D B, Morgan P E D, Housley R M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (4): 951-956.
- [2] Davis J B, Marshall D B, Housley R M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (8): 2169-2175.
- [3] Min W, Miyahara D, Yokoi K, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**: 939-945.
- [4] Wang R G, Pan W, Chen J, et al. *Ceram. Int.*, 2003, **29**: 19-25.
- [5] Wang R G, Pan W, Chen J, et al. *Mater. Lett.*, 2002, **57**: 822-827.
- [6] 景茂祥, 沈湘黔, 沈裕军 (JING Mao-Xing, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (2): 289-294.
- [7] 宿新泰, 刘瑞泉 (SU Xin-Tai, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 229-233.
- [8] Choy J H, Han Y S. *Mater. Lett.*, 1997, **32**: 209-215.
- [9] Roy S, Sharma A D, Roy S N, et al. *Mater. Res. Soc.*, 1993, **8** (11): 2761-2766.
- [10] Rajesh K, Sivakumar B, Pillai P K, et al. *Mater. Lett.*, 2004, **58**: 1687-1691.
- [11] Guo Y, Woznicki P, Barkatt A. *J. Mater. Res.*, 1996, **11** (3): 639-649.
- [12] 吴义权. 氧化铝陶瓷显微结构设计及制备新途径研究. 硕士学位论文, 2001.
- [13] 刘 彤, 谢志鹏, 陆继伟, 等. 材料工程, 2001, **8**: 14-17.
- [14] Anderton D J, Sale F R. *Powder Metallurgy*, 1979, **1**: 14-21.
- [15] Gallini S, Jurado J R, Colomer M T. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 4154-4161.
- [16] Braun S, Appel L G, Zinner L B, et al. *Brit. Ceram. Trans.*, 1999, **98**: 77-80.
- [17] Rice R W, Wu C C, Borchelt F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (10): 2539-2553.
- [18] Krell A, Blank P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (4): 1118-1120.
- [19] Padture N P, Evans C J, Xu H H K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (1): 215-217.
- [20] Kasuga T, Terada M, Nogami M. *J. Mater. Res.*, 2001, **16** (3): 876-880.