

Fabrication of Calcia/Yttria Composites and Its Properties

Chengwan Cui, Dexin Zhang, Danbin Jia, Wenbin Dai*, Jingkun Yu

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning
Email: daiwb@smm.neu.edu.cn

Received: Jan. 6th, 2017; accepted: Jan. 19th, 2017; published: Jan. 22nd, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The main purpose of this paper is to investigate the differences in the microstructure and properties of the composites resulting from the content of calcium oxide addition and sintering system. The results showed that the sintering condition of yttrium oxide was promoted with calcium oxide addition. At the same time, calcium oxide also improves the densification condition at low temperature. It is further found that 1 mol% calcium oxide can significantly promote the sintering condition. However, the sintering process will not be improved with the increase of calcium oxide content or sintering time. In this process, calcium oxide dissolved in yttrium oxide and calcium oxide precipitates on the grain boundary when the calcium oxide addition is over 6.5 mol%.

Keywords

Y₂O₃, CaO, Preparation, Property

氧化钙/氧化钇复合材料制备与性能

崔成万, 张德新, 贾丹彬, 戴文斌*, 于景坤

东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳
Email: daiwb@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2017年1月6日; 录用日期: 2017年1月19日; 发布日期: 2017年1月22日

*通讯作者。

文章引用: 崔成万, 张德新, 贾丹彬, 戴文斌, 于景坤. 氧化钙/氧化钇复合材料制备与性能[J]. 材料科学, 2017, 7(1): 124-133. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.71016>

摘要

本文主要研究添加氧化钙至氧化钇基体中制备复合陶瓷, 考察不同含量的氧化钙以及烧结制度对复合材料的显微结构及性能的影响。结果表明, 通过添加氧化钙, 可以促进氧化钇的烧结, 并且在较低的温度下实现烧结体的致密化。氧化钙添加量为1 mol%即可显著促进烧结, 但继续增加氧化钙含量或延长烧结时间不会进一步促进烧结, 试样中氧化钙固溶于氧化钇中, 添加量超过6.5 mol%时, 有氧化钙在晶界处析出。

关键词

氧化钇, 氧化钙, 制备, 性能

1. 引言

钇是人类发现的第一个稀土元素, 其位于元素周期表IIIB族, 原子量为88.9。在自然界中钇与其他重稀土元素总是共生在一起。我国不但拥有储量居世界第一的内蒙白云鄂博轻稀土矿山, 还拥有南岭地区我国特有的重稀土资源。我国氧化钇工业储量达22万吨, 占世界总储量51万吨的43%, 也居世界首位。

氧化钇是固体电解质和精密陶瓷的优良稳定剂, 其为白色略带黄色粉末。密度为 5.01 g/cm^3 , 不溶于水和碱, 溶于酸。熔点为 2410°C , 介电常数为12-20 [1]。随着稀土应用研究的广泛和深入发展, 氧化钇作为一种重要的稀土氧化物原料, 在新材料特别是功能材料研究方面, 其重要性日渐突现[2]。随着高科技的发展, 稀土氧化钇粉末在航空、航天、原子能和材料等工业的应用中已显示出优异的性能。氧化钇具有高温稳定性, 是一种重要的陶瓷材料, 同时也是荧光粉中应用较多的稀土氧化物之一。氧化钇颗粒的超细化能显著提高产品的性能, 其弥散在合金中可得到超耐热合金, 用超细化氧化钇稳定的氧化锆粉末可烧结成高强度高韧性的陶瓷, 用于刀具和机械零件。同时, 它还能显著提高彩电的图像质量, 提高荧光灯的发光效率, 延长使用寿命等[3]。

然而氧化钇陶瓷也存在抗震性差等缺点, 由于复合材料可以提高材料原本的性能, 为弥补氧化钇陶瓷的缺点提供了一个新的思路。复合材料是由两种或多种材料组成的新材料, 具有悠久的历史。随着生产技术不断发展, 复合材料发展十分迅速, 近代复合材料的代表是木质胶合板与纤维帘线增强橡胶轮胎, 胶合通过木材叠层提高材料强度和刚度, 改善木材各向异性和变形特性, 而帘线加入则增强橡胶强度和耐磨特性[4] [5] [6]。

氧化钙资源丰富, 价格低廉, 耐高温性好。许多研究者发现, 添加适量的氧化钙的陶瓷, 其性能会得到很大的改善。易帅[7]等人发现, 向氧化铝陶瓷中添加氧化钙, 可以增加氧化铝陶瓷的气孔率, 并且促进陶瓷的烧结, 提高陶瓷材料的机械性能, 此外, 当氧化钙添加量为2%时, 氧化铝陶瓷的抗折强度达到最大值297 MPa。陈常连[8]等人研究发现, 添加氧化钙的硅酸锆陶瓷, 其体积密度和抗折强度均发生一定程度的变化。

因此, 本文以氧化钇材料为基体, 考察不同氧化钙、氧化钇配比及烧结制度制成的复合材料的显微结构及性能。并探讨其形成机理。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

本实验采用的原料为分析纯试剂硝酸钙含量($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \geq 99.00\%$), 市售 Y_2O_3 粉(纯度为99%)。

2.2. 实验步骤

将实验原料及分析纯试剂 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按表 1 所示配比, 置入 3000 ml 烧杯中, 加去离子水到 2400 ml 处, 使用搅拌机搅拌 1 h, 然后向烧杯中滴加氨水, 调节 pH 值到 11 以上(使 Ca^{2+} 充分沉淀析出), 再搅拌 30 min。搅拌之后将烧杯置于平稳处, 待澄清。当沉淀物几乎都沉淀到烧杯底部时, 将上层清液倒出。然后装入适量水搅拌 30 min, 再放澄清, 当沉淀物几乎都沉淀到烧杯底部时, 再将上层清液倒出。重复几次, 直到闻不到烧杯中有氨水味为止。最后将上层清液倒出, 把烧杯放入恒温干燥箱中烘干($100^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$)。待样品烘干后, 将其放入煅烧炉中, 在 1000°C 下煅烧 1 h。之后空冷, 将样品装袋。采用金属模成型工艺, 试验压力 25 MPa, 保压 3 min, 已成型试样进行冷等静压, 压力 100 MPa, 保压 10 min。采用烧结工艺如表 2:

2.3. 性能检测与表征

采用 Archimedes 原理测定烧结体的显气孔率和体积密度(实验中采用的液体为煤油), 利用日本理学(Rigaku)公司生产的 PW3040/60 型 X 射线自动衍射仪(XRD)测定试样的物相组成, 利用日本岛津公司(Shimadzu)生产的 SSX-550 型扫描电镜(SEM)观察试样显微结构, 利用硬度测试仪测定硬度。

3. 结果与讨论

3.1. 复合材料显气孔率和密度的分析

3.1.1. 烧结温度对显气孔率和体积密度影响

实验将 G1、G4、G8 三个配比的陶瓷分别进行在不同温度下进行烧结, 测量复合材料的显气孔率和体积密度, 并做出曲线, 如图 1~3 所示。由图可见, 当烧结温度小于 1500°C , 随着烧结温度的提高, 3 种配比的复合材料的显气孔率和体积密度均急剧变化, 烧结温度超过 1500°C 时, 材料的显气孔率和体积密度变化甚小, G4、G8 的显气孔率和体积密度几乎不变。可见烧结温度的提高能够促进 $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 坯体烧结, 体积密度增大, 显气孔率降低, 致密度得到提高, 当烧结温度高于 1500°C 后, 影响不明显。

Table 1. Chemical compositions of samples, mol%

表 1. 试样的原料配比, mol%

试样	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Y_2O_3
G1	0	100
G2	0.3	99.7
G3	0.6	99.4
G4	1.0	99.0
G5	2.9	97.1
G6	4.8	95.2
G7	6.5	93.5
G8	9.1	90.9

Table 2. Sintering condition of samples

表 2. 试样烧结条件

烧结温度, $^\circ\text{C}$		保温时间, h	
1300	-	3	-
1500	1	3	5
1600	1	3	5

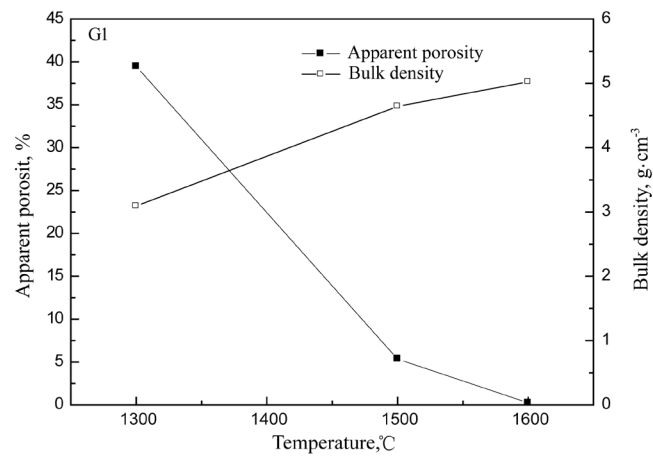


Figure 1. Apparent porosity and bulk density of the G1 CaO/Y₂O₃ samples sintered at different temperature for 3 h

图 1. 保温 3 h G1 CaO/Y₂O₃ 复合材料的显气孔率和体积密度

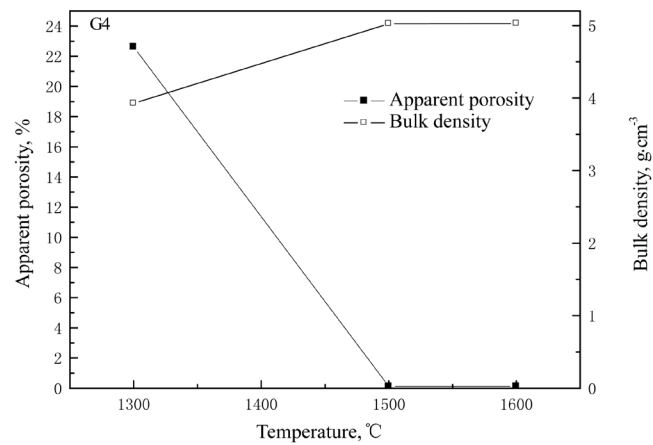


Figure 2. Apparent porosity and bulk density of the G4 CaO/Y₂O₃ samples sintered at different temperature for 3 h

图 2. 保温 3 h G4 CaO/Y₂O₃ 复合材料的显气孔率和体积密度

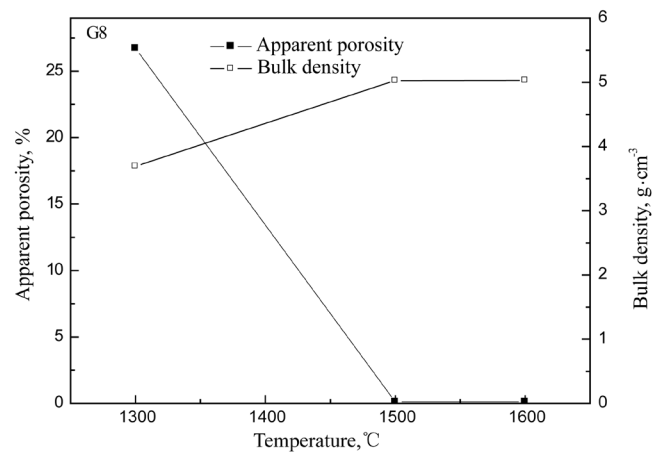


Figure 3. Apparent porosity and bulk density of the G8CaO/Y₂O₃ samples sintered at different temperature for 3 h

图 3. 保温 3 h G8CaO/Y₂O₃ 复合材料的显气孔率和体积密度

3.1.2. 添加剂含量对显气孔率的影响

图 4~6 分别展示了如表 1 所示的 8 个不同 $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 配比的原料在不同烧结温度、保温时间的陶瓷的显气孔率。可以看出, 添加少量的 CaO 后, 试样烧结后显气孔率明显降低, 但之后显气孔率随着 CaO 的添加量的增加, 并没有得到明显得到改善。对比 1600°C 保温 3 h 与 1500°C 保温 3 h 的试样显气孔率, 可以发现添加有氧化钙的试样的显气孔率随着烧结温度的提高, 变化明显, 在对比 1600°C 保温 3 h 与 1600°C 保温 5 h 的试样显气孔率, 同样可以看到, 随着保温时间的增加, 试样的显气孔率变化不大。这些现象说明添加少量 CaO 就可以改善 Y_2O_3 的烧结, 有利于提高试样的致密化的性能, 同时可以得出添加剂的引入, 可以降低烧结温度, 可以通过引入添加剂来实现在较低的温度下, 完成素坯的烧结。这里试样 G3、G4 表现出较低的显气孔率, 试样致密度很好。

3.2. 复合材料物相组成分析

图 7 为 $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合材料在 1600°C 烧结保温 3 h, X 射线衍射图谱, 由图可以看出, 衍射谱线均为 Y_2O_3 特征衍射峰, 未检测到 CaO 的衍射特征峰, 这有可能是由于 CaO 完全固溶于 Y_2O_3 中, 但从 $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的相图中可知, 在 1600°C 时 CaO 在 Y_2O_3 中的固溶度很小, 虽然 CaO 的添加量高达 9.1 mol%, 烧结后的试样中除了 Y_2O_3 , 其它物相的峰值未被发现。这可能是 CaO 的 K 值小于 Y_2O_3 的 K 值的一半所致, 使析出的 CaO 未被检测到; 或者是 Y_2O_3 与 CaO 生成的化合物的量较少而使添加 CaO 对 Y_2O_3 的物相组成没有明显的影响。上述情况在 1000°C 烧结, 保温 3 h, 烧结体对应的粉体也表现出同样的情况。

3.3. 复合材料显微结构分析

为考察烧结制度对试样的显微结构的影响, 对试样 G6 进行了光学显微镜检测, 如图 8 所示。

图 8(a) 是 1500°C 烧结 5 h 的照片, 图 8(b) 是 1600°C 烧结 5 h 的照片, 由图可见, 1500°C 烧结 5 h 时, 晶粒尺寸为 $10\ \mu\text{m}$ 左右, 1600°C 烧结 5 h 时, 晶粒尺寸为 $70\ \mu\text{m}$ 左右, 可见烧结温度的提高促进试样烧结。

为进一步考察试样的烧结性能及显微结构, 对 CaO 不同添加量的试样进行 SEM 检测。

图 9 为分别添加 CaO 含量为 0 mol%、0.3 mol%、1.0 mol%、6.5 mol% 和 9.1 mol% 所制得的 $\text{CaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合材料的扫描电镜照片。氧化钙添加量为 0 mol% 的氧化钇 SEM 显示, 颗粒分布相对均匀, 其晶粒尺寸大概为 $3\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 。另外, 试样中分布着气孔, 表现出陶瓷材料的共有的特点, 气孔分布在晶界, 少数气孔分布在晶粒内, 这是由于在烧结过程中试样中气孔随着晶界移动, 对晶粒生长存在一定的阻碍作用, 当晶粒的生长速度大于气孔的移动时, 气孔就被包围在晶粒中。

图 10(b) 为 1600°C 烧结 5 h 添加 0.3 mol% 氧化钙试样的微观结构和形貌, 他的晶粒大小不均匀, 存在异常长大的晶粒, 其晶粒尺寸超过 $5\ \mu\text{m}$, 有的其尺寸约为 $2\ \mu\text{m}$, 试样中气孔率明显降低, 烧结致密性好, 这与试样气孔率曲线相符。通过在晶界处打点进行 X 射线衍射分析, 如图 10(b) 所示, 在试样中未发现氧化钙的特征衍射峰, 均为氧化钇的特征衍射谱线, 这与前面的物相分析相符, 进一步说明氧化钙完全固溶在氧化钇中, 没有氧化钙析出。

1600°C 烧结 5 h 添加 1 mol% 氧化钙试样的微观结构与相同条件下纯氧化钇试样的差别不大, 晶粒完整均匀, 图中晶粒组织内为氧化钇基体, 而氧化钙的组织没有明显的体现。如图 10(c) 所示。

由添加氧化钙含量为 6.5 mol% 和 9.1 mol% 所制得氧化钇/氧化钙复合材料扫描电镜照片可见, 晶粒发生了明显的异常长大, 气孔存在晶粒内, 晶界处相对较少, 气孔较添加量为 1 mol% 更多, 晶粒尺寸分布不均匀, 这可能是由于氧化钙的加入, 由于固溶不均, 引起部分晶粒的界面能升高, 促使其快速生长, 而小的晶粒是由于生长初期, 界面能低, 生长速度缓慢, 生长空间被大的晶粒所占, 未能发育长大。在

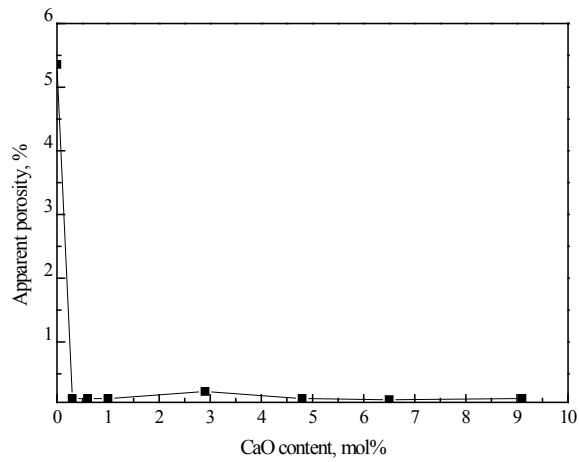


Figure 4. The relationship between apparent porosity and CaO content at 1500°C for 3 h

图 4. 1500°C保温 3 h 试样的显气孔率与 CaO 含量的关系

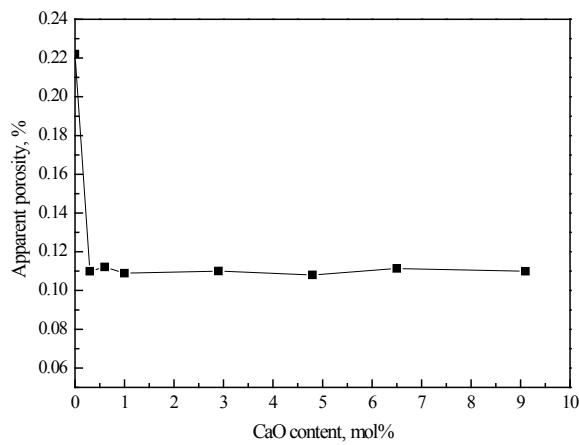


Figure 5. The relationship between apparent porosity and CaO content at 1600°C for 3 h

图 5. 1600°C保温 3 h 试样的显气孔率与 CaO 含量的关系

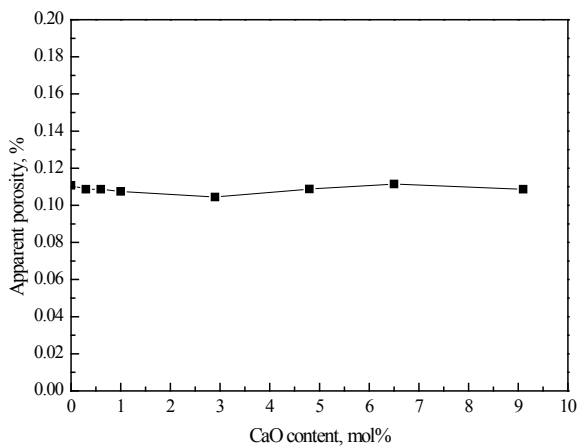


Figure 6. The relationship between apparent porosity CaO content at 1600°C for 5 h

图 6. 1600°C保温 5 h 试样的气孔率与 CaO 含量的关系

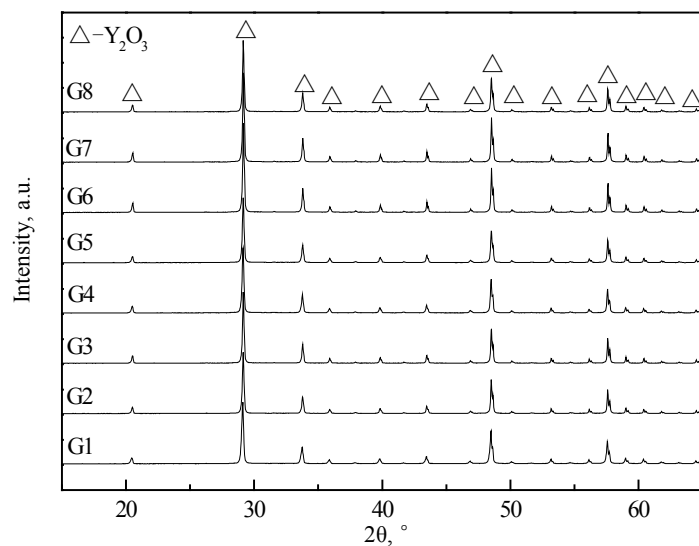


Figure 7. XRD patterns of the different CaO content samples heated at 1600°C for 3 h

图 7. 1600°C保温 3 h 不同 CaO 含量的氧化钙/氧化钇试样 X 射线衍射图谱

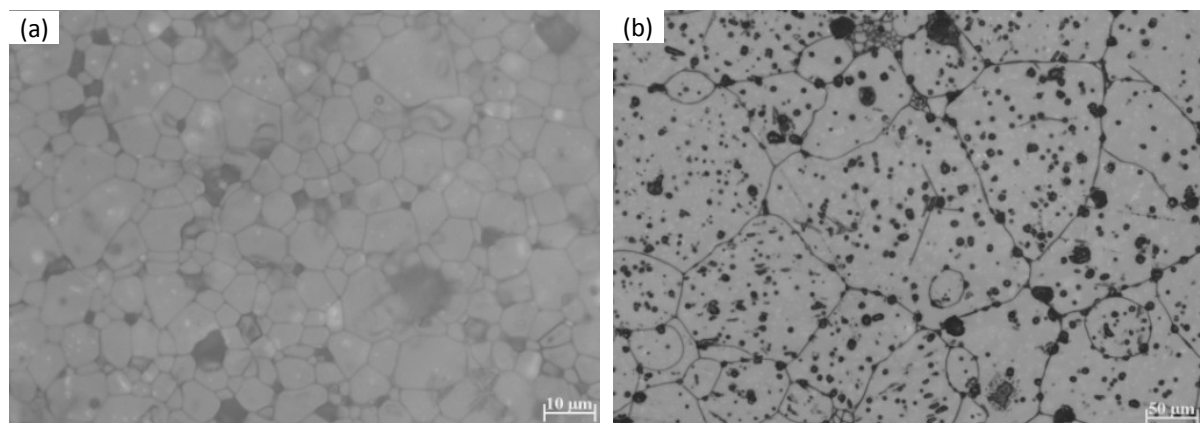
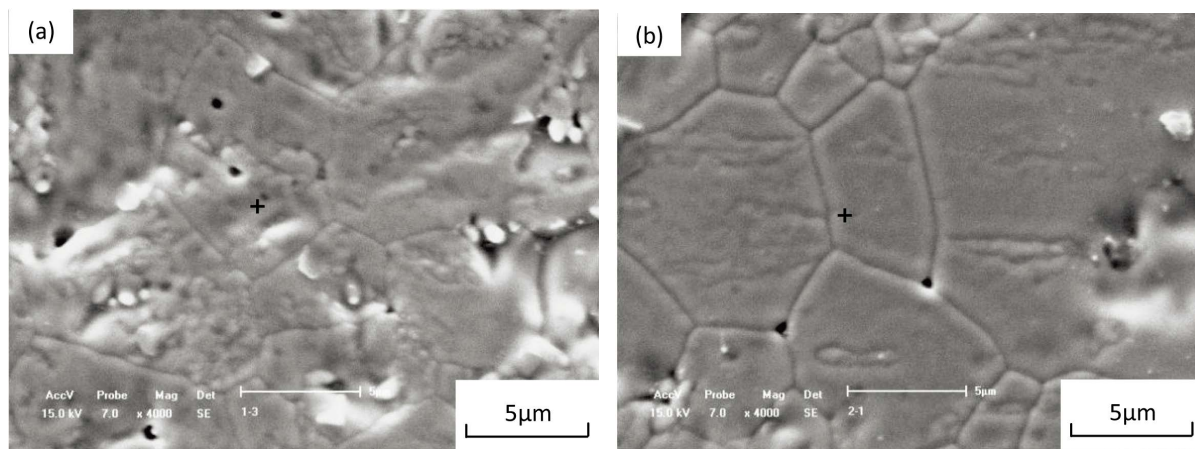


Figure 8. Microstructure images of the samples heated ((a) 1500°C × 5 h; (b) 1600°C × 5 h)

图 8. 1600°C保温 5 h 试样的光学显微镜照片((a) 1500°C × 5 h; (b) 1600°C × 5 h)



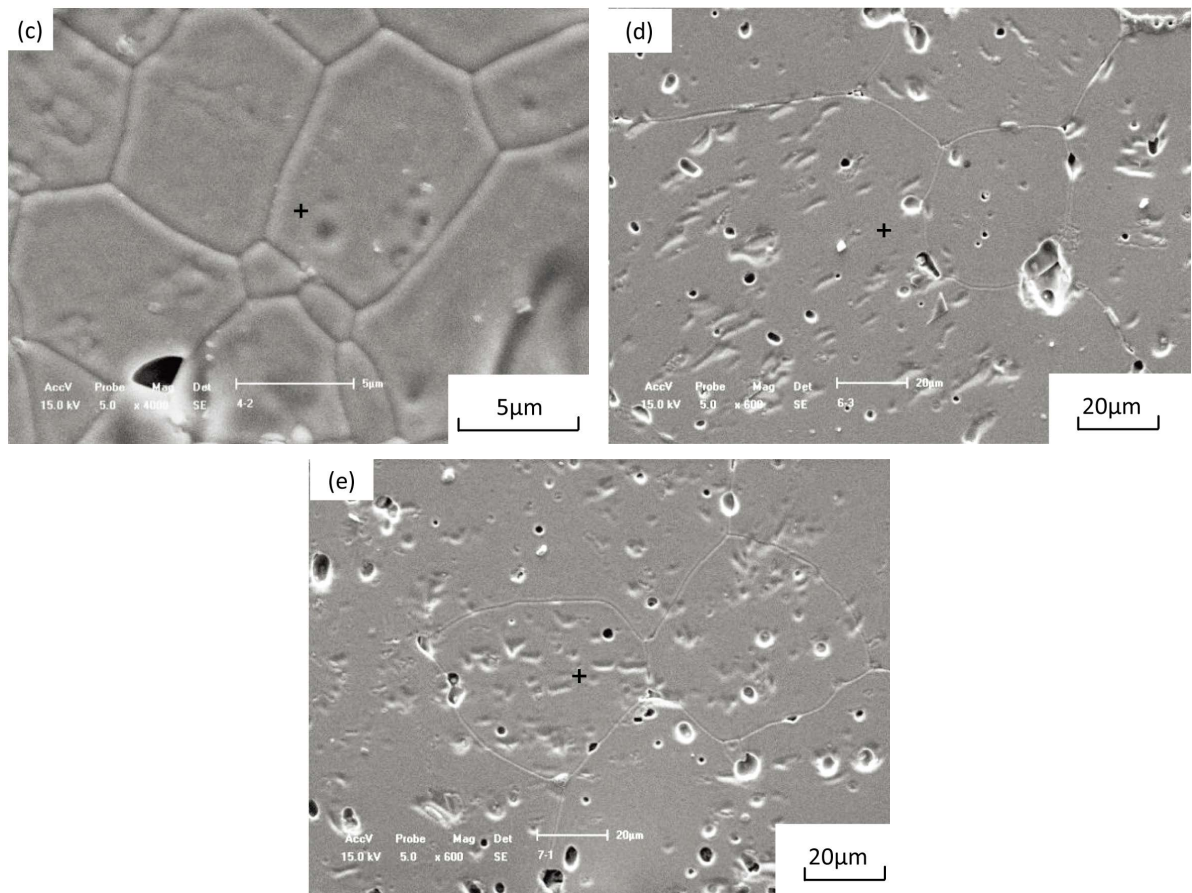


Figure 9. SEM images of the samples with different CaO content and heated at 1600°C for 5 h ((a) 0 mol%; (b) 0.3 mol%; (c) 1.0 mol%; (d) 6.5 mol%; (e) 9.1 mol%)

图 9. 1600°C保温 5 h 不同 CaO 含量试样的扫描电镜照片

对晶界处打点进行 X 射线衍射分析，如图 10(d)和图 10(e)所示，可见存在氧化钙的特征衍射峰，未固溶的氧化钙在晶界处析出。

3.4. 复合材料力学性能分析

图 11 为没有添加 CaO 的试样，其硬度为 7.17 GPa，而添加有 CaO 的复合材料的硬度值小于 Y_2O_3 烧结体的硬度。可见随着 CaO 含量的增加会使得试样的硬度呈下降趋势，但试样 CaO 含量为 9.1 mol% 时硬度的增大。

结合试样的显微结构可知，随 CaO 添加量的增加，试样的晶粒尺寸由 $3\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ 增大到 $30\ \mu\text{m}$ ，甚至更大，结合硬度与晶粒尺寸关系可见随着晶粒尺寸的增大，试样的硬度下降，这是由于晶粒的异常长大的，更多的气孔留在晶粒中，从而降低了试样的硬度值，对与试样 CaO 含量为 9.1 mol% 时硬度的增大，是因为该试样的晶粒尺寸有相对上一试样来说，并没有长大。上述结果符合材料的硬度与晶粒大小的关系。

4. 结论

- 1) 随着烧结温度的提高，氧化钇素坯的显气孔率降低，试样的致密度也随之增加。
- 2) 通过添加氧化钙，可以促进氧化钇的烧结，在较低的温度下实现烧结体的致密化，氧化钙添加量

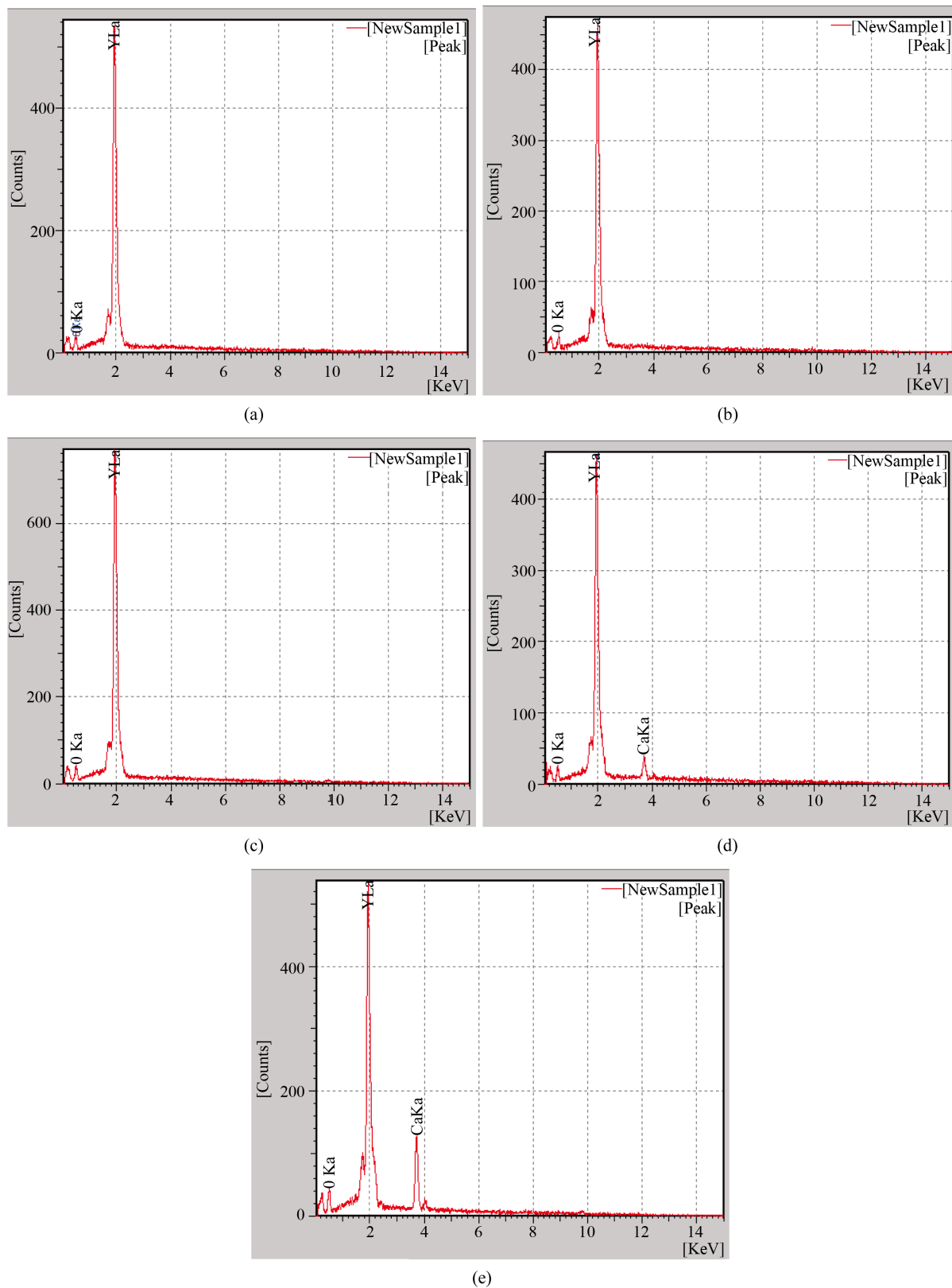


Figure 10. Related EDS results ((a) 0 mol%; (b) 0.3 mol%; (c) 1 mol%; (d) 6.5 mol%; (e) 9.1 mol%)
图 10. 各扫描电镜照片对应的能谱分析((a) 0 mol%; (b) 0.3 mol%; (c) 1 mol%; (d) 6.5 mol%; (e) 9.1 mol%)

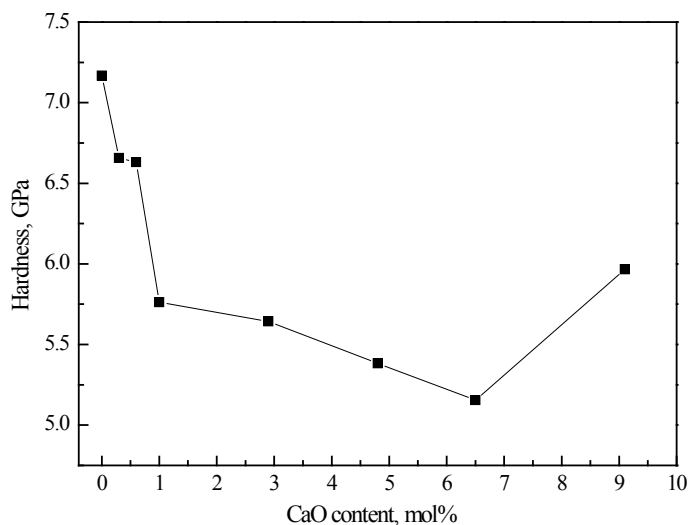


Figure 11. The relationship between hardness and CaO content at 1600°C for 5 h

图 11. 1600°C 保温 5 h 试样的硬度与 CaO 含量的关系

为 1 mol% 即可显著促进烧结, 但继续增加氧化钙含量或延长烧结时间不会进一步促进烧结, 试样中氧化钙固溶于氧化钇中, 添加量超过 6.5 mol% 时, 有氧化钙在晶界处析出。

3) 对于添加少量氧化钙的氧化钙/氧化钇复合材料, 1600°C 是比较适合的烧结温度。

4) 添加氧化钙能够促进晶粒的异常长大, 由于晶粒长大降低了氧化钙/氧化钇材料的硬度。

参考文献 (References)

- [1] 闻雷, 孙旭东. 碳酸盐先驱物制备 Y_2O_3 超细粉及透明陶瓷[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 166-169.
- [2] 王常珍. 固体电解质和化学传感器[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [3] 杜海燕, 刘家臣, 王惠, 等. Y_2O_3 加入方式对 Y-TZP 材料结构与性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6): 553-556.
- [4] 胡保全, 牛晋川. 先进复合材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [5] 王荣国, 武卫莉, 谷万里. 复合材料概论[M]. 哈尔滨: 工业大学出版社, 2015.
- [6] 施惠生. 材料概论[M]. 上海: 同济大学出版社, 2010, 13(1): 26.
- [7] 易帅, 项佳伟, 黄朝晖, 等. 氧化钙添加量对氧化铝陶瓷的物相、显微形貌和性能的影响[C]//全国高技术陶瓷学术年会. 2014.
- [8] 陈常连, 王宏全, 季家友, 等. 添加氧化钙的硅酸锆陶瓷的性能[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(11): 59-64.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org