

Effect of Additives on the Microstructure of Yttria Ceramics

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

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

Received: Dec. 20th, 2016; accepted: Jan. 6th, 2017; published: Jan. 9th, 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

To investigate the effect of the kind and concentration of additives on the grain growth of Y_2O_3 , different kinds of additives solutions were dropped on the surface of Y_2O_3 samples and immersed in gradient, and then the samples were sintered at $1600^\circ C$ in present work. The results showed that in the sample added with calcium nitrate solution, abnormal grain growth was obtained and the Y_2O_3 grains were remarkably coarsened. In the sample with cerium nitrate solution, uniform and fine Y_2O_3 grains were observed and pores were seldom in the matrix. Hence, the application of dropping method can save the experimental cost and improve the efficiency of the experiment.

Keywords

Y_2O_3 , Additive, Microstructure

添加剂对氧化钇陶瓷显微结构的影响

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

*通讯作者。

文章引用: 崔成万, 张德新, 贾丹彬, 戴文斌, 于景坤. 添加剂对氧化钇陶瓷显微结构的影响[J]. 材料科学, 2017, 7(1): 32-38. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.71005>

收稿日期：2016年12月20日；录用日期：2017年1月6日；发布日期：2017年1月9日

摘要

本论文通过在氧化钇试样表面滴加添加剂溶液使添加剂浓度在试样内呈梯度变化，然后将试样于1600℃下烧结以研究添加剂种类及添加剂的浓度对氧化钇晶粒生长的影响。结果发现滴加有硝酸钙的氧化钇试样中存在晶粒异长长大现象，氧化钇晶粒粗大。滴加有硝酸铈的氧化钇试样中氧化钇晶粒均匀，细小，气孔较少。因此，采用滴加的方式可以节约实验成本，提高实验效率。

关键词

氧化钇，添加剂，微观结构

1. 引言

由于氧化钇具有优异的耐热、耐腐蚀以及导电特性，是一种很具有应用前景的陶瓷材料[1]，但由于其较差的抗热震性能限制了它的广泛应用。研究表明，陶瓷材料的力学、化学和物理等性能在很大程度上由其显微结构决定的。而材料的显微结构往往取决于材料的组成和加工工艺[2]。因此显微结构的研究对无机非金属材料工艺具有重要的意义[3]。

改善陶瓷的显微结构和性能的常用方法之一是引入添加剂[4]，如果把显微结构控制在达到材料性能所需的状态，就能直接得到所需要的材料。例如在氧化铝陶瓷制备中，某些添加剂与氧化铝在晶界形成固溶体薄层，起到钉扎作用，阻碍晶界的移动而细化晶粒，有利于材料性能的改善；又如近来，有报道称通过在氧化铝引入添加剂，在氧化铝陶瓷中原位生成片晶，起到类似晶须对材料强韧化的作用，片晶分布均匀，与基体物理、化学相容性好，大大提高了材料的力学性能；再如，通过加入添加剂和预埋晶种可以获得织构化的显微结构。氧化铝烧结后期出现的异常晶粒长大，也可以叫做二次晶粒长大或者不连续晶粒生长，指的是部分大晶粒成核后，借着吞并细小晶粒的、无应变的基质成长成具有各向异性、晶粒尺寸达到几十甚至几百个微米的晶粒生长过程。通常这种晶粒也被叫做板状晶粒、片状晶粒。通过控制这些晶粒尺寸、控制晶粒各向异性的长径比大小以及在基体中的含量，可以提高氧化铝陶瓷的断裂韧性，达到增韧的目的，Cahoon 和 Christensen [5]最早研究了片状晶粒生长动力学。他们在纯氧化铝陶瓷中发现了晶粒尺寸比较一致的这样的晶粒，而且它们是在基体将要达到最终致密度的时候突然出现的。同时发现，烧结温度对板晶的形成影响甚微。掺入某些杂质也能使氧化铝晶粒生长成板状晶粒，但随着掺杂量的增多，基体会出现更多的等轴状晶粒。

因此，本文采用在试样表面滴加添加剂饱和溶液的方法，研究添加剂对氧化钇陶瓷显微结构的影响。从而改善性能，提高其使用寿命，制作良好的制品。该方法与传统分组配比方法相比具有省时、省力、节约实验成本等优点，是研究添加剂对陶瓷显微结构及性能的影响的非常可行办法。

2. 实验

2.1. 实验原料

实验用原料为市售 Y_2O_3 粉(纯度为 99%)。本实验用的添加剂均为分析纯试剂，包括 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 。

2.2. 实验过程

2.2.1. 试样成型

具体流程如下：用电子天平称 Y_2O_3 粉末 6 g，采用模压成形，将称量好的粉末置于模具腔体中，通过边振打边添加粉料使模具填充均匀。受压前粉末高度不要超过腔体高度的 2/3，由油压千斤顶由上向下施加压力。施加压力 25 MPa，保持压力 3 min。压成试样的尺寸为：直径 $\Phi 20$ mm，厚度 4 mm~5 mm 的圆柱型坯体。其模具如图 1 所示。

将初成型试样装入胶套模具，进行冷等静压，压力 100 MPa，保持压力 10 min。其示意图如图 2 所示。

2.2.2. 添加剂滴加

将硝酸盐溶于去离子水中，制成硝酸盐饱和溶液。将制成的氧化钇试样置于恒温场内(温度 120°C) 如图 3 所示。

使用滴管在试样表面滴加硝酸盐溶液，由于温度高于 100°C ，溶液很快蒸发，硝酸盐侵入试样内部，至上而下形成浓度梯度，如示意 4 所示。

本实验各试样的滴加硝酸盐种类如表 1 所示。

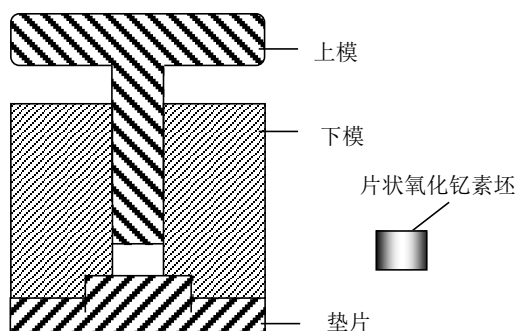


Figure 1. Schematic of metal mold

图 1. 金属模具的示意图

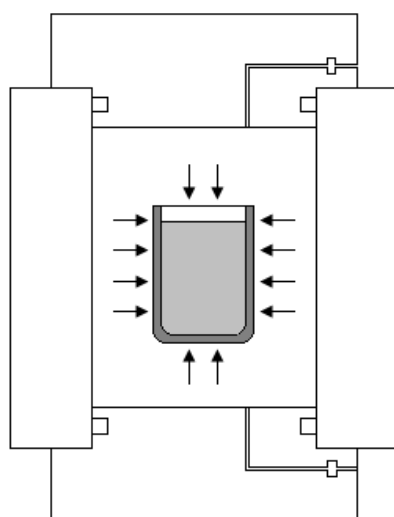


Figure 2. Schematic of cold isostatic pressing

图 2. 冷等静压的示意图

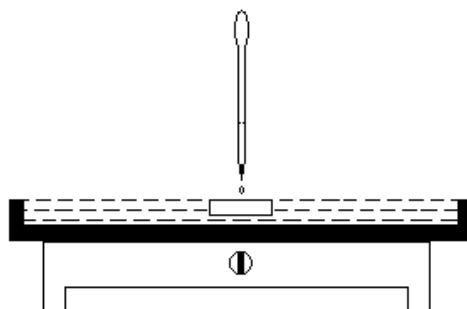


Figure 3. Schematic of drop method
图 3. 试样添加剂滴加示意图

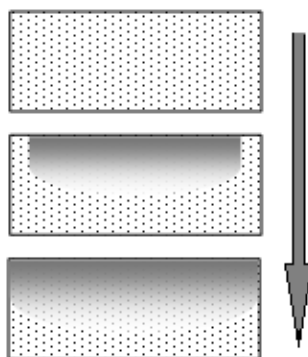


Figure 4. Schematic of concentration gradient
图 4. 试样浓度梯度示意图

Table 1. Chemical reagent for dropping
表 1. 试样滴加硝酸盐分类

试样编号	D1	D2	D3	D4	D5
滴加硝酸盐种类	硝酸钙	硝酸铈	硝酸钆	硝酸钙硝酸铬	硝酸铈硝酸钙硝酸镧

2.2.3. 试样烧结

本实验采用常压烧结。将成型后的素坯装入氧化铝坩埚，放入高温重烧炉中，进行素坯烧结。本实验采用升温速度设置为以 160 min 的升至炉温为 1000℃，再以 3℃/min 的速度升温至 1300℃，2℃/min 的速度升温至 1500℃，1℃/min 的速度升温至 1600℃，1600℃保温 5 h，其升温曲线示意图如图 5 所示。通过烧结后，硝酸盐分解，而形成氧化物。

2.3. 试样表征

将试样的纵切面抛光至 0.5 μm 后，使用超声波清洗器进行清洗，然后进行热侵蚀，本实验热侵温度制定为 1300℃，保温时间 1 h。

利用光学显微镜观察试样抛光面，进行显微结构分析。

3. 结果与讨论

滴加添加剂后，添加剂会渗透入氧化钇试样里面，从而形成一个浓度梯度，烧成时因为不同的位置所含有的添加剂量的不同，晶粒的生长情况也随之有不同的变化。

图 6 为滴加硝酸钙的氧化钇烧结体抛光面光学显微镜照片。添加剂由上而下侵入到试样内部，随着

侵入的深度不同，添加剂浓度逐渐减少，在照片上表现为图片上部滴加有硝酸钙的氧化钇陶瓷晶粒生长情况，逐渐过渡到下部的没有侵入硝酸钙的氧化钇陶瓷晶粒生长结构。上部的晶粒粗大，存在晶粒异常长大现象，下部晶粒细小，为等轴状晶粒结构。晶粒的异常长大，对材料性能的影响，将做进一步研究。

图 7 为滴加硝酸铈的氧化钇烧结体抛光面光学显微镜照片。从图中可以看出，晶粒相对均匀、细小、气孔较少。其形成机理及烧结性能有待进一步研究。

图 8 为滴加硝酸钆的氧化钇烧结体抛光面光学显微镜照片。从图中可以看出，晶粒相对均匀，烧结比较致密，晶粒尺寸为 $10\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ ，晶粒中存在气孔。

图 9 为滴加硝酸钙和硝酸铬的氧化钇烧结体抛光面光学显微镜图片。图中表现为较好的显微结构变化，晶粒尺寸自上而下呈梯度变变小，滴加硝酸盐浓度高的部位晶粒生长粗大，其中大的晶粒尺寸大约 $10\ \mu\text{m}$ 以上，而下部晶粒发育较小，不足 $1\ \mu\text{m}$ 。可见滴加的添加剂促进了晶粒长大。

图 10 为滴加硝酸钙/硝酸铈/硝酸镧的氧化钇陶瓷显微结构，从图中可看出晶粒生长较好、晶粒尺寸为 $10\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ ，晶粒内存在气孔。

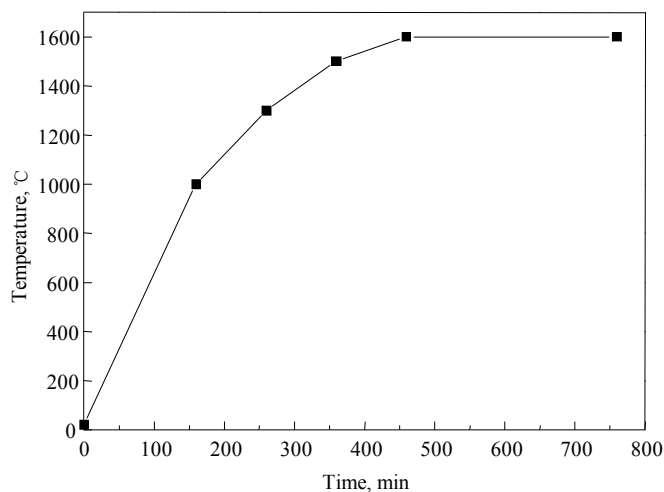


Figure 5. Schematic of sintering schedule of samples heated at 1600°C for 5 h

图 5. 1600°C 保温 5 h 试样的烧结制度曲线

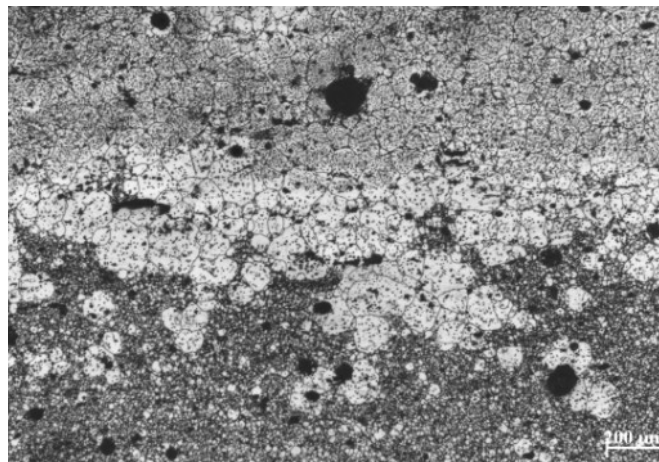


Figure 6. Microstructure of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -dropped sample

图 6. 滴加硝酸钙的氧化钇试样的光学显微照片

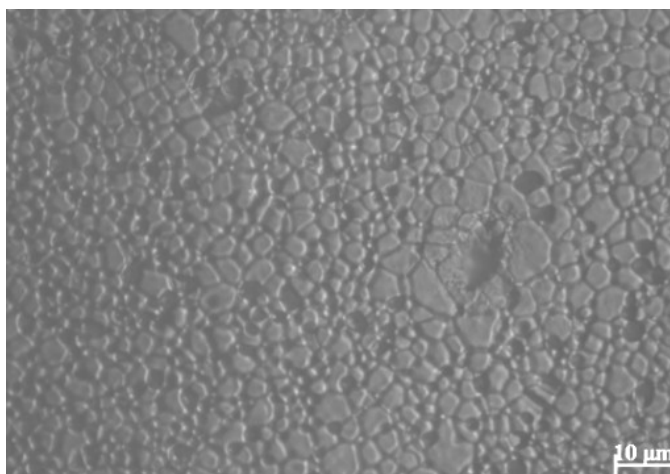


Figure 7. Microstructure of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -dropped sample
图 7. 滴加硝酸铈的氧化钇试样的光学显微照片

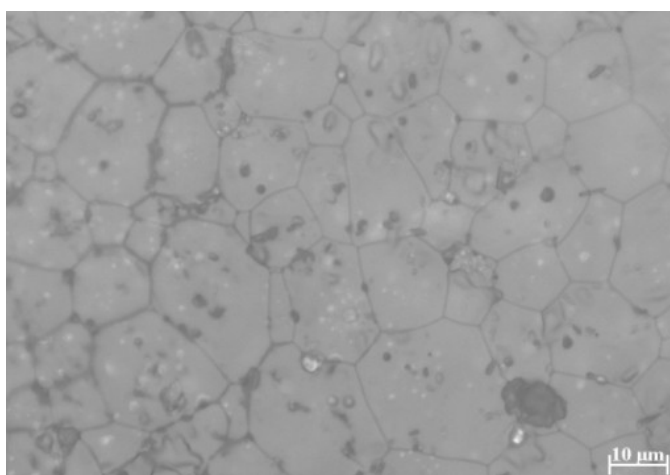


Figure 8. Microstructure of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -dropped sample
图 8. 滴加硝酸钕的氧化钇试样光学显微照片

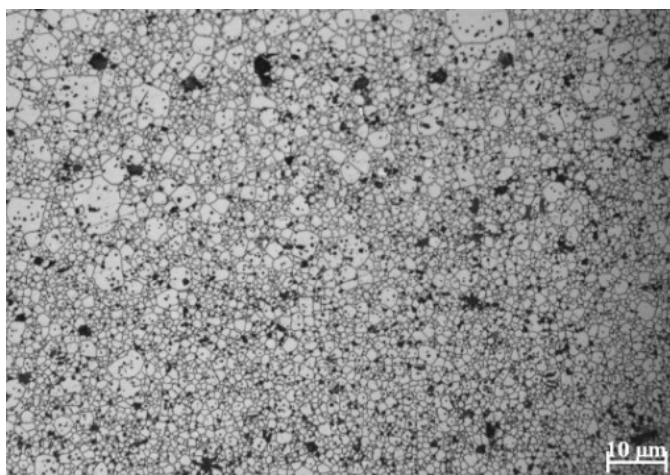


Figure 9. Microstructure of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -dropped sample
图 9. 滴加硝酸钙和硝酸铬的氧化钇试样的光学显微照片

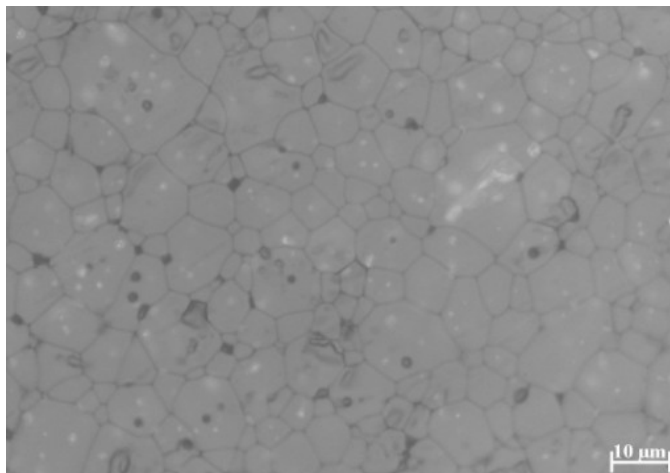


Figure 10. Microstructure of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -dropped sample

图 10. 滴加硝酸钙/硝酸铈/硝酸镧的氧化钇试样光学显微照片

4. 结论

本文实验通过在氧化钇试样表面滴加添加剂在 1600°C 下烧结, 使添加剂在氧化钇表面与内部呈梯度变化, 研究了不同添加剂对氧化钇晶粒生长影响, 及添加剂的浓度变化对氧化钇晶粒生长的作用。得出以下结论:

- 1) 滴加有硝酸钙的氧化钇坯体试样, 在烧结后, 存在晶粒异长长大现象。
- 2) 滴加有硝酸铈的氧化钇坯体试样, 在烧结后, 晶粒均匀, 细小, 气孔较少。
- 3) 采用滴加的方式可以节约实验成本, 提高实验效率。

参考文献 (References)

- [1] 晓哲. 稀土元素钇及其应用[J]. 稀土信息, 2005(8): 30-32.
- [2] 沈学涛, 李伟, 李克智. C/C-ZrC 复合材料的微观结构和力学性能研究[J]. 无机材料学报, 2015, 30(5): 459-466.
- [3] 符锡仁, 郭祝崑. 陶瓷的显微结构与性能 II. 陶瓷的显微结构对某些性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1982(1): 107-117.
- [4] 黄智勇, 刘学建, 黄莉萍, 等. 添加 Mg-Al-Si 体系烧结助剂的氮化硅陶瓷的无压烧结[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(2): 139-143.
- [5] Wei, Q., Sankar, J., Kelkar, A.D., *et al.* (1999) Microstructure Evolution Accompanying High Temperature; Uniaxial Tensile Creep of Self-Reinforced Silicon Nitride Ceramics. *Materials Science & Engineering A*, **272**, 380-388. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00497-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00497-9)

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