利用燃烧反应快速升温方法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷

李彬^{①②}, 项铭禹^①, 包晗^①, 张金咏^①, 王为民^①, 傅正义^{①*}

① 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;

② School of Natural Science, Sun Moon University, Chungnam 336-708, South Korea

* 联系人, E-mail: zyfu@whut.edu.cn

2014-05-13 收稿, 2014-09-28 接受

国家自然科学基金(51161140399)和科技部国际合作项目(S2010GR0771)资助

摘要 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)共晶陶瓷具有优异的热力学稳定性,被认为是超高温强氧化性环境下长期工作的候选材料之一。已报道的共晶陶瓷制备方法均依赖复杂的高温设备。本文采用了一种新的燃烧反应快速升温方法熔化和制备共晶陶瓷,具有升温速度快(可达 $2000^\circ\text{C}/\text{min}$)、温度高、冷却速率快、设备简单等特点。研究了利用该方法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷的微观结构和性能。结果表明制备的共晶陶瓷含有 Al_2O_3 和YAG相,两相耦合生长,相界面匹配良好,没有杂相存在;微观组织除具有典型的“象形文字(CS, Chinese script)”结构外,还得到特殊的形貌,并分析了微观结构形成的机理。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷硬度为20.52 GPa,断裂韧性为 $2.64 \text{ MPa m}^{1/2}$,裂纹以穿晶断裂方式扩展。共晶陶瓷经过 1500°C 处理20 h后,样品无失重、也无明显结构变化,具有较好的高温结构稳定性。

关键词

燃烧反应
快速升温
共晶陶瓷
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$
共晶结构

氧化铝基共晶陶瓷能够在接近熔点的高温氧化环境下保持良好的力学性能与结构稳定性,是一类重要的高温结构材料,有望替代镍基高温合金制造航空发动机涡轮叶片^[1~4]。目前报道的氧化铝基共晶体系主要有4类^[3,4]: (1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (REAG, RE为稀土元素,下同); (2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$ (REAP); (3) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$; (4) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAG}/\text{ZrO}_2$ 。其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 体系具有不规则网络状共晶结构,在高温下仍具有接近室温的力学性能,是典型的氧化铝基二元共晶体系,得到了最广泛的研究^[5~8]。近年来,对氧化铝基共晶陶瓷的报道主要集中于新型快速制备技术、原料组分和凝固条件对共晶结构与力学性能的影响等方面。苏海军等人^[9~11]利用激光定向凝固技术制备了致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 等共晶陶瓷并进行了研究; Fu等人^[12]研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶体系熔体从不同温度冷却与得到的共晶形貌的关系; Zhao等人^[13]和Liu等人^[14]分别以超重力场辅助燃烧

合成技术进行了共晶陶瓷的制备。

目前报道的氧化铝基共晶陶瓷制备技术对设备要求普遍较高。本文采用燃烧反应作为热源来实现 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷的快速制备,具有设备简单、周期短、能耗低等优点,是一种共晶陶瓷快速制备新技术。一些特定的反应物之间能够发生剧烈的燃烧反应,燃烧反应速度快而且燃烧温度高。根据燃烧体系的选取,其升温速率可超过 $2000^\circ\text{C}/\text{min}$,反应温度可以超过 3000°C ,数分钟内反应即可结束并降至室温。利用燃烧反应的制备技术已经在纳米晶陶瓷的快速致密化方面展现出很大潜力^[15,16]。利用Ti与C的燃烧反应将共晶组分的原料熔化,并随反应冷却凝固,同时对所制备材料的物相组成、显微形貌和部分力学性能进行了研究与探讨。

1 实验

共晶陶瓷原料为高纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体(99.99%)和

引用格式: 李彬, 项铭禹, 包晗, 等. 利用燃烧反应快速升温方法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷. 科学通报, 2015, 60: 322–327

Li B, Xiang M Y, Bao H, et al. Fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramics utilizing a fast combustion reaction heating method (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 322–327, doi: 10.1360/N972014-00450

Y₂O₃粉体(99.99%)。依据图1所示的Al₂O₃-Y₂O₃平衡相图,按摩尔比81.6:18.4的共晶组成进行配料,将混合粉体以乙醇为研磨介质混合12 h,旋转蒸发干燥后以8 MPa压制成直径10 mm的圆片,之后在冷等静压机中以200 MPa进行二次压制,处理后的坯体装入石墨坩锅中。

利用Ti和C的燃烧反应(Ti+C→TiC)产生的热量熔化Al₂O₃与Y₂O₃的混合粉体。燃烧反应用Ti粉(99.5%)和碳黑(99%)以摩尔比1:1进行配料,混合12 h,压制成直径50 mm,厚度35 mm的坯体,压制时将装有共晶陶瓷生坯的石墨坩锅置于坯体中间位置,为避免石墨坩锅被压坏,压力控制在10 MPa以下。燃烧反应装置如图2所示^[15],反应坯体装在1个钢制模具中,用干燥的沙子填充坯体与模具之间的空隙,实验开始时向钨丝线圈通入80 A的大电流,产生的电阻热瞬间引发燃烧反应。反应过程中的温度由WRe5/26型热电偶测量,测得的时间-温度曲线如图3所示。

采用日本理学D/Max-RB型X射线衍射仪(XRD)分析共晶陶瓷的晶相组成,日本日立S3200N型扫描电子显微镜(SEM)观察材料的微观形貌并通过其自带能谱仪(EDS)进行微区半定量元素分析,日本电子

图3 燃烧反应时间-温度关系曲线

Figure 3 The temperature curve depending on time

JEM-2010型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察Al₂O₃与YAG的相界面并通过其自带EDS进行微区半定量元素分析。采用美国Wolpert 430SVD型维氏硬度计测定材料的维氏硬度并根据式(1)计算断裂韧性 K_{IC} ^[17,18]。

$$K_{IC}=0.0154(E/H_V)^{1/2}P/C^{3/2}, \quad (1)$$

其中, E 为材料的杨氏模量, H_V 为材料的维氏硬度, P 为测量硬度时的载荷, C 为裂纹长度,取Al₂O₃/YAG共晶陶瓷的理论值345.2 GPa^[9]。

2 结果与讨论

燃烧反应开始后燃烧波由上向下快速推进,将坩锅中的共晶陶瓷坯体加热熔融,并在30 s内达到最高温度后开始自然冷却(图3),坩锅中的熔体随温度下降凝固,得到共晶陶瓷材料,整个过程在数分钟之内完成。所得共晶陶瓷的表面由于熔体表面张力作用而有一定曲率,未发现与石墨坩锅黏附。

图4为垂直于燃烧波传播方向上Al₂O₃/YAG共晶陶瓷横截面的XRD图谱。结果显示,图谱中只有Al₂O₃和YAG两相,Al₂O₃(116)晶面和YAG(420)晶面存在明显取向,表明在凝固过程中该方向上Al₂O₃(116)晶面和YAG(420)晶面上发生了择优生长。

图5(a)为Al₂O₃/YAG共晶陶瓷抛光表面显微形貌。结合EDS分析可知颜色较深相为Al₂O₃,较浅相为YAG,两相相互交织、紧密相连。Al₂O₃和YAG的熔化熵 ΔS_f 分别为5.74R(48 J/mol)和14.72R(122 J/mol), R 为气体常数。根据Jackson-Hunt理论^[19], $\Delta S_f > 5R$ 的晶体倾向于小平面生长,Al₂O₃/YAG共晶陶瓷是典型的小平面-小平面的非规则共晶,需要更大的动力学生长过冷度^[20]。燃烧反应结束后,Al₂O₃/Y₂O₃熔体随反应坯体在室温下快速冷却,产生较大动力学生

图1 Al₂O₃-Y₂O₃体系相图

Figure 1 Phase diagram of Al₂O₃-Y₂O₃

图2 燃烧反应装置装配示意图

Figure 2 Schematic representation of experiment process

图4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷横截面的 XRD 图谱

Figure 4 XRD pattern of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramics

图5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷的非规则共晶形貌。(a) 抛光表面；(b) 在空气气氛下经 1500°C 处理 20 h 后的表面

Figure 5 Typical microstructures of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectics. (a) The cross-section; (b) the etched surface at 1500°C for 20 h

长过冷度以满足小平面-小平面的成核与生长。在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶凝固过程中，其中一相晶体在析出时会不断将另一相的原子排向周围的液相中，使液相浓度发生改变，促进另一相在第一相周围析出，两相互交织缠绕耦合生长，界面紧密相连，形成致密的三维共晶网络结构(图5)，该结构又被称为“象形文字(CS, Chinese script)”结构。从图5(b)可观察到，在空气条件下 1500°C 处理 20 h 后的共晶陶瓷表面晶体发

生了轻微粗化，但共晶间距基本与热处理前一致。同时，共晶陶瓷经过此高温处理后，样品无失重。由于共晶陶瓷的相界面在凝固中原位生成，两相原子紧密排列，与烧结材料中的晶界不同，其相界面在高温下不易发生扩散，能够保持相对稳定。从图6的 HRTEM 图像中可以观察到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 相界面匹配良好。

实验测得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷的维氏硬度最高达 20.52 GPa，高于 Waku 等人^[21]的报道(15~16 GPa)。根据裂纹长度计算得到共晶陶瓷的断裂韧性为 $2.64 \text{ MPa m}^{1/2}$ ，略高于 Yang 等人^[22]的报道(约 $2 \text{ MPa m}^{1/2}$)。由图7(a)和(b)观察到共晶陶瓷的裂纹主要发生穿晶断裂，基本不沿晶界扩展，而同组分热压烧结的样品则发生沿晶断裂。这是因为共晶陶瓷的两相从熔体中析出，其相界面在原子尺度上原位结合，结合力较强，同时共晶陶瓷凝固时产生的残余应力集聚在晶体内；烧结陶瓷的晶界由2个颗粒表面经传质作用形成，结合力较弱；裂纹会沿结合力弱的路径扩展，于是产生了上述结果。

图8是在样品中观察到的接近规则共晶的特殊形貌，(a)~(d)分别为复杂规则共晶、棒状共晶、三角-圆棒状共晶和波纹状共晶，(d)和(e)是不同共晶形貌相互转化的边界区域。其中图8(a)和(b)与 Su 等人^[2]用改进的电子束浮区熔炼技术制得的形貌类似，而在其他 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷研究中未见报道。Su 等人^[2]认为这种现象主要由凝固时快速的晶体生长速率和小平面相的分枝引起，并与一些小平面-非小平面共晶体系形貌相似，表明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 体系存在不规则共

图6 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷的相界面

Figure 6 Typical grain boundary between Al_2O_3 and YAG phases

图7 测量维氏硬度时 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷的表面压痕(a)与裂纹(b). 内插图为同组分热压烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 陶瓷在同样实验条件下的裂纹
Figure 7 Indentation (a) on surface applied by hardness testing machine and the crack (b) propagation across the center. The inset of (b) is the crack in hot-press sample

晶生长向规则共晶生长的转变. Minford等人^[23]认为, 形成纤维状、棒状和层片状共晶形貌与单位体积内相界面面积有关. 综合看来, 导致出现图8中的共晶形貌可能有2个原因: (1) 本实验所用的燃烧反应温度高, 升温快, 共晶陶瓷原料熔化后温度继续上升, 高温下组分的挥发使熔体组成发生少许改变; (2) 降温过程导致熔体局部的冷却速率过快和凝固界面的曲率变化也可能使小平面相的生长变得不再稳定, 从而产生弱小平面或非小平面相生长倾向, 得到了接近规则共晶的组织.

3 结论

本文采用钛粉和碳粉燃烧反应提供的快速升温条件制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷, 得到了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷典型的小平面-小平体系非规则共晶结构, 相界面在凝固过程中原位生成, 表现出较好的高温结构稳定性, 其裂纹扩展方式为穿晶断裂, 而热压烧结的相同组分陶瓷中裂纹沿晶界扩展. 凝固过程中

图8 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷中接近规则共晶的形貌. (a) 复杂规则共晶; (b) 棒状共晶; (c) 三角-圆棒状共晶; (d) 水波纹状共晶; (e) 棒状共晶向复杂规则共晶的转变; (f) 三角-圆棒状共晶向水波纹状共晶的转变
Figure 8 Regular eutectic growth morphologies observed in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic. (a) Complex regular eutectic structure; (b) rod eutectic structure; (c) rod-mix-triangle eutectic structure; (d) regular watermarked-like eutectic structure; (e) the transition of rod to complex-regular; (f) the transition of rod-mix-triangle to watermark-like

局部区域凝固条件的不稳定导致了共晶生长方式的变化, 得到了特殊的共晶形貌. 通过选用不同的

燃烧反应体系和温度条件, 预期此方法可以应用于其他共晶体系的制备.

参考文献

- 1 Waku Y. A new ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K. *Adv Mater*, 1998, 10: 615–617
- 2 Su H J, Zhang J, Deng Y F, et al. A modified preparation technique and characterization of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic *in situ* composites. *Scr Mater*, 2009, 60: 362–365
- 3 Yoshikawa A, Hasegawa K, Lee J H, et al. Phase identification of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$ (RE=Sm–Lu, Y) eutectics. *J Cryst Growth*, 2009, 218: 67–73
- 4 Orera V M, Peña J I, Oliete P B, et al. Growth of eutectic ceramic structures by directional solidification methods. *J Cryst Growth*, 2012, 360: 99–104
- 5 Waku Y, Nakagawa N, Ohtsubo H, et al. High temperature properties of unidirectionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ composites. *J Jpn Inst Met*, 1995, 59: 71–78
- 6 Mizutani Y, Yasuda H, Ohnaka I, et al. Coupled growth of unidirectionally solidified Al_2O_3 -YAG eutectic ceramics. *J Cryst Growth*, 2002, 244: 384–392
- 7 Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, et al. The creep and thermal stability characteristics of a unidirectionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic composite. *J Mater Sci*, 1998, 33: 4943–4951
- 8 Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, et al. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K. *Nature*, 1997, 389: 49–52
- 9 Su H J, Zhang J, Liu L, et al. Directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) eutectic ceramics *in-situ* composites by laser remelting (in Chinese). *Mater Sci Technol*, 2007, 15: 741–745 [苏海军, 张军, 刘林, 等. 激光区熔定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)共晶的组织与断裂韧性. *材料科学与工艺*, 2007, 15: 741–745]
- 10 Su H J, Zhang J, Ma W, et al. *In situ* fabrication of highly-dense $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ nanoeutectic composite ceramics by a modified laser surface processing. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34: 739–744
- 11 Su H J, Zhang J, Ren Q, et al. Laser zone remelting of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ bulk oxide *in situ* composite thermal emission ceramics: Influence of rapid solidification. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 544–550
- 12 Fu X, Chen G, Zu Y, et al. Microstructure refinement of melt-grown $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic composite by a new method: Melt superheating treatment. *Scr Mater*, 2013, 68: 731–734
- 13 Zhao Z, Zhang L, Song Y, et al. Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) eutectic ceramics preparing by self-pressing assisting combustion synthesis under high gravity. *Rare Metal Mat Eng*, 2011, 40: 203–206
- 14 Liu G, Wang Q, Li J. Preparation of Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 ceramic composites by high-gravity combustion synthesis. *Int J Refract Met Hard Mat*, 2013, 41: 622–626
- 15 Meng F C, Fu Z Y, Zhang J Y, et al. Rapid densification of nano-grained alumina by high temperature and pressure with a very high heating rate. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90: 1262–1264
- 16 Fu Z Y, Huang L, Zhang J, et al. Ultra-fast densification of CNTs reinforced alumina based on combustion reaction and quick pressing. *Sci China Tech Sci*, 2012, 55: 484–489
- 17 Anstis G R, Chantikul P, Lawn B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64: 533–538
- 18 Chantikul P, Anstis G R, Lawn B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64: 539–543
- 19 Jackson K A, Hunt J D. Binary eutectic solidification. *Trans Am Inst Min Metall Pet Eng*, 1966, 236: 843–852
- 20 Chernov A. Stability of faceted shapes. *J Cryst Growth*, 1974, 24: 11–31
- 21 Waku Y, Nakagawa N, Ohtsubo H, et al. Fracture and deformation behaviour of melt growth composites at very high temperatures. *J Mater Sci*, 2001, 36: 1585–1594
- 22 Yang J M, Jeng S M, Chang S. Fracture behavior of directionally solidified $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eutectic fiber. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79: 1218–1222
- 23 Minford W J, Bradt R C, Stubican V S. Crystallography and microstructure of directionally solidified oxide eutectics. *J Am Ceram Soc*, 1979, 62: 154–157

Fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramics utilizing a fast combustion reaction heating method

LI Bin^{1,2}, XIANG MingYu¹, BAO Han¹, ZHANG JinYong¹, WANG WeiMin¹ & FU ZhengYi¹

¹ State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

² School of Natural Science, Sun Moon University, Chungnam 336-708, South Korea

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) eutectic ceramics are considered to be candidate materials for use in high temperature and oxidizing environments owing to their remarkable thermodynamic stabilities. Many techniques have been used to prepare eutectic ceramics, including the Bridgman, edge-defined film-fed growth, micro-pulling-down, floating zone, and laser zone re-melting methods. However, these methods use complex high temperature equipment. In this work, simple equipment was used to achieve combustion reaction heating with the advantages of a high heating rate (2000°C/min), high temperature, and high cooling rate. Using this set-up we could melt and fabricate eutectic ceramics. The microstructure and physical properties of the obtained $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramics were studied. The eutectic ceramics consisted of Al_2O_3 and YAG phases. The two phases exhibited coupled growth with well-matched and clean phase boundaries. Several special morphologies were obtained besides the typical “Chinese script” microstructure, and their formation mechanisms are discussed. The Vickers hardness of the eutectic ceramics was 20.52 GPa, which is higher than that previously reported for any binary eutectic ceramic system. The fracture toughness was $2.64 \text{ MPa m}^{1/2}$, which is slightly higher than about $2 \text{ MPa m}^{1/2}$ previously reported. The crack propagated in a straight line from the indentation corner and did not deflect at the interface between the Al_2O_3 and YAG domains, compared with the intergranular fracture in the hot-pressed sample. This weak interaction of the crack path with the microstructure was induced by the absence of residual stress and the excellent bonding between the eutectic phases. Samples treated at 1500°C for 20 h exhibited no weight loss or obvious change in microstructure, indicating the high temperature stability of these eutectic ceramics.

combustion reaction, fast heating, eutectic ceramics, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, eutectic microstructure

doi: 10.1360/N972014-00450

· 科学新闻 ·

稀土顺丁橡胶科研成果实现工业化应用

北京化工大学吴一弦教授研究组致力于稀土催化剂、丁二烯可控配位聚合、聚合物结构与性能等研究,取得一系列研究成果与创新技术。基于该研究成果与创新技术,由中国石化北京燕山分公司与北京化工大学等共同开发了3万吨/年稀土顺丁橡胶工业成套技术,建成了中国石化第一套稀土顺丁橡胶的工业化生产装置,一次成功打通了装置全流程,生产的高性能稀土顺丁橡胶产品(牌号:BRNd40, BRNd50, BRNd60)的加工及应用性能与国际同类产品相当,为生产绿色轮胎提供了高性能合成橡胶基础材料。中国石油化工集团公司组织的专家鉴定委员会一致认为该项目所开发的3万吨/年稀土顺丁橡胶工业成套技术具有创新性和自主知识产权,整体技术达到了国际先进水平。在2014年12月10日召开的中国石化“十条龙”科技攻关工作会议上,3万吨/年稀土顺丁橡胶工业成套技术项目顺利“出龙”。

该项目是吴一弦教授研究组多年来坚持产学研用相结合,将基础研究创新成果与工业生产紧密结合的又一硕果。

(本刊讯)