

Al₂O₃/ZrO₂ 复合粉体的制备及表征

朱冬冬, 贾建峰, 马中辉, 孙洪巍, 胡行, 杨德林

(郑州大学 物理工程学院 河南 郑州 450001)

摘要: 以 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 为前躯体, NH₃·H₂O 为沉淀剂, 用共沉淀法制备出了 Al:Zr 不同摩尔比的复合粉体, 在不同温度下煅烧, 利用 TG-DSC、XRD、SEM 分别对粉体进行表征, 并由谢乐公式算出粉体粒度. 结果表明相同煅烧温度下复合粉体的粒度随氧化锆含量的增加而增长, 复合粉体中 t-ZrO₂ 的存在不仅受煅烧温度的影响而且受 Al:Zr 摩尔比的制约.

关键词: 共沉淀; Al₂O₃/ZrO₂; 复合粉体

中图分类号: O 469

文献标识码: A

文章编号: 1671-6841(2010)02-0091-04

0 引言

纳米复相陶瓷材料比单一相陶瓷材料具有更好的耐高温、高硬度、高韧性、耐腐蚀等优良性能, 因此成为近年来国内外结构陶瓷领域的一个研究热点^[1]. 氧化铝陶瓷是一种被广泛应用的结构陶瓷材料, 氧化锆是一种非常好的氧化铝陶瓷烧结添加剂. 将氧化锆粒子沉积在氧化铝基体中, 形成第二相用来增韧氧化铝陶瓷能够制备出高性能的陶瓷材料. 制备氧化锆增韧氧化铝陶瓷的关键在于制备出理想的氧化锆增韧氧化铝粉体, 即粒度小、粒度分布窄、室温下相结构为四方相的氧化锆-氧化铝粉体^[2].

制备复合粉体的方法很多, 较简单、常用的是将不同种类的粉体采用机械球磨混合, 但是这种方法制得的粉体难以得到理想的分散状态, 给材料的成型和烧结造成了相当的困难, 影响了材料力学性能的提高^[3]. 为了改进复相陶瓷粉体的化学均相特性, 人们尝试采用气相混合物或不同种类阳离子的液相混合物作为前躯体制备复合粉体^[4-5], 如 CVD 法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]等, 但是这些方法制备过程中条件要求苛刻、制备工艺复杂、成本较高, 很难进行大批量的工业生产. 而共沉淀法既能得到良好的分散粉体, 在实验条件上又是比较容易控制的一种方法. 本文采用氨水共沉淀法制备出了 Al₂O₃/ZrO₂ 复合粉体, 并研究了 Al:Zr 不同配比对粉体粒度大小和粒度分布的影响.

1 实验

1.1 粉体制备

将分析纯的 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 按表 1 所示的比例用去离子水分别配制成 0.15 mol/L 的混合溶液, 并加入适量的 PEG400 和 PEG6000 做为分散剂. 将氨水稀释到 1.0 mol/L 并以 5 mL/min 的速度滴入混合溶液中做为沉淀剂, 沉淀过程在磁力搅拌器上完成, 并控制凝胶的 pH 值使其在沉淀过程完成后为 9.0 左右. 得到的凝胶经过 12 h 陈化后多次水洗、醇洗, 洗后的凝胶在 100 °C 的烘箱内干燥后, 用玛瑙研钵反复研磨, 然后分别在 800 °C、1 100 °C、1 200 °C、1 300 °C 的温度下煅烧, 得到复合粉体.

表 1 试样配比

Tab.1 The sample ratio

样品编号	Al:Zr 摩尔比
A1	8:1
A2	4:1
A3	2:1
A4	1:1
A5	1:2

收稿日期: 2009-09-05

作者简介: 朱冬冬(1981-), 女, 硕士研究生, 主要从事复合陶瓷材料粉体研究, E-mail: zhudongdong607@163.com; 通讯联系人: 杨德林(1959-), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事陶瓷材料研究, E-mail: dlyang@zzu.edu.cn.

1.2 粉体表征

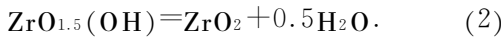
在 SETARAM LabsysTM 型热分析仪上进行干凝胶的热重-差热(TG-DSC)分析;将不同温度下煅烧的粉体在 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪上分析其物相. 复合粉体的晶粒粒度可以根据 XRD 数据中的半高宽并利用谢乐公式计算得到. 即 $D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$ D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长, 为 0.154 056 nm; θ 为布拉格衍射角; B 为积分半高宽(在计算中应转化为弧度), B_M 为实测宽度与仪器宽化 B_S 之差, 即 $B = B_M - B_S$. 通过 SEM 观察粉体微观形貌.

2 结果与讨论

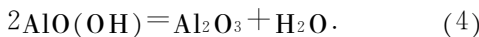
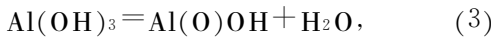
2.1 热分析

图 1 所示是样品 A³ 干凝胶的 TG-DSC 曲线. 由 DSC 曲线可以知道在 85~310 °C 温度范围内有一个宽范围的吸热峰在 110 °C, 一个尖锐的放热峰在 270 °C, 一个尖锐的吸热峰在 305 °C. 在更高温度 320 °C, 400 °C, 810 °C 分别有一个很小并且非常缓慢的放热峰. 由 TG 曲线分析知在 85~200 °C 干凝胶失重约 14.8%, 200~280 °C 失重约 3.7%, 而 280~310 °C 有一个急剧的失重约 9.3%, 310 °C 后失重约为 7.4%.

这些热量和重量的变化可以解释为: 110 °C 的吸热峰是由于凝胶中残存的乙醇、水和微孔中的吸附水逸出所引起的, 在这个过程中理论失重为 13%, 与实验中观察的 14.8% 基本符合; 270 °C 的放热峰是由 Zr(OH)₄ 向 ZrO₂ 转变以及无定形 ZrO₂ 向 t-ZrO₂ 晶型的转变所引起的, Zr(OH)₄ 向 ZrO₂ 转变反应如下:



由(1)和(2)可知理论上这个转变过程失重为 4%, 这与实验所测的 3.7% 基本符合. 280~500 °C 之间的吸热峰和放热峰是因为 Al(OH)₃ 和 AlO(OH) 向 γ -Al₂O₃ 的转变, 其反应为:



实验中观察到的这个过程的失重是 16.7%, 与理论上的 15% 很接近. 之所以在这个过程中既有吸热峰又有放热峰是因为 AlO(OH) 并没有直接转变为 γ -Al₂O₃, 而是由 AlO(OH) 先转变为无定形的 Al₂O₃, 再由这些无定形态转变为 γ -Al₂O₃^[8]. 至于更高温度的放热峰是由 ZrO₂ 晶型的转变所引起的.

2.2 XRD 分析

图 2~4 是不同配比的样品在不同温度下的 XRD 图谱. 由图中可以看到在 800 °C 可测到较宽的 t-ZrO₂ 衍射峰, 对于图 2 的样品 A1, 当温度达到 1 100 °C 时有少量的 m-ZrO₂ 出现, 此后随着温度的升高仍然有 m-ZrO₂, 但是依然是以 t-ZrO₂ 为主; 对于样品 A³(图 3), 当温度达到 1 100 °C 时有较多 m-ZrO₂ 出现, 并随着温度的升高而逐渐增多; 而对图 4 所示的样品 A⁵ 来说, 当温度为 1 100 °C 时仍然为 t-ZrO₂, 但当温度升到 1 200 °C 时几乎全部转化为 m-ZrO₂. 可以看到随着温度的升高 t-ZrO₂ 向 m-ZrO₂ 转变, 并且 ZrO₂ 含量的增加并不利于在高温下 t-ZrO₂ 的保持. 从图 2 中可以知道, 在 800 °C 和 1 100 °C 时 Al₂O₃ 是以 γ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃ 的形式存在, 当温度升到 1 200 °C 时几乎全部转化为 α -Al₂O₃. 样品 A1 在 1 200 °C 可以得到 α -Al₂O₃ 和 t-ZrO₂ 共存的复合粉体, 随着 ZrO₂ 含量的增加, t-ZrO₂ 迅速向 m-ZrO₂ 转变, 就很难得到 α -Al₂O₃ 和 t-ZrO₂ 共存的复合粉体. 根据谢乐公式计算出 A1, A2, A³, A4, A5 样品的粒度分别为 30.316 nm, 36.215 nm, 42.514 nm, 47.769 nm, 49.019 nm, 即随着 ZrO₂ 含量的增加, 粉体的粒度逐步增加.

上述这些现象是因为: 当含有少量 ZrO₂ 时, Al₂O₃ 粉体均匀弥散在 ZrO₂ 粉体颗粒周围, 使 ZrO₂ 粉体互相接触的数量减少, 限制了 ZrO₂ 的直接接触长大, 使 ZrO₂ 颗粒变小; 同时在冷却过程中均匀弥散在 ZrO₂

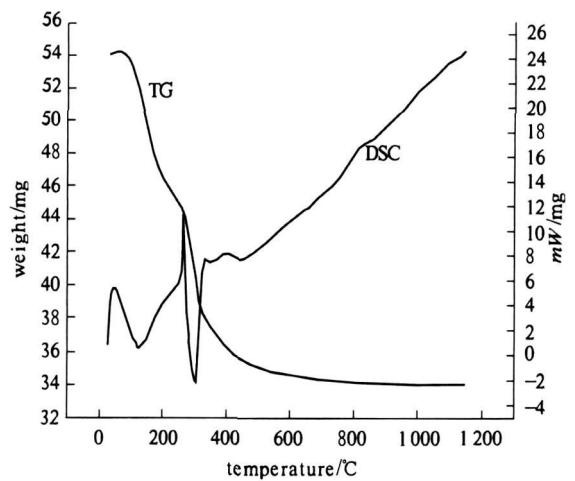


图 1 A³ 干凝胶的 TG-DSC 曲线
Fig. 1 TG-DSC plot for A³ precursor powders in air

颗粒周围的 Al₂O₃ 粉体对 ZrO₂ 产生压应力, 使 t→m 相变受到抑制, 进而使 t-ZrO₂ 保留下来; 由于相互作用, 在 Al₂O₃ 对 ZrO₂ 产生压应力的同时, ZrO₂ 对 Al₂O₃ 的长大也产生了一定的阻碍作用. 但是随着煅烧温度的升高, ZrO₂ 颗粒迅速长大, 抑制 ZrO₂ 相变所需要的力超出了 Al₂O₃ 对 ZrO₂ 的约束力, 发生 t→m 相变颗粒增多^[9].

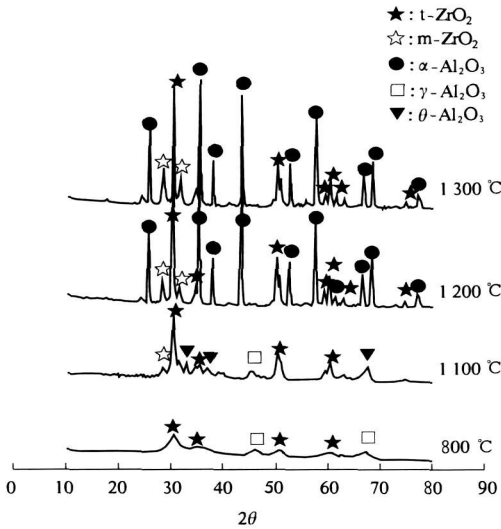


图 2 不同温度下 A1 粉体的 XRD 谱
Fig. 2 XRD of A1 calcined at different temperatures

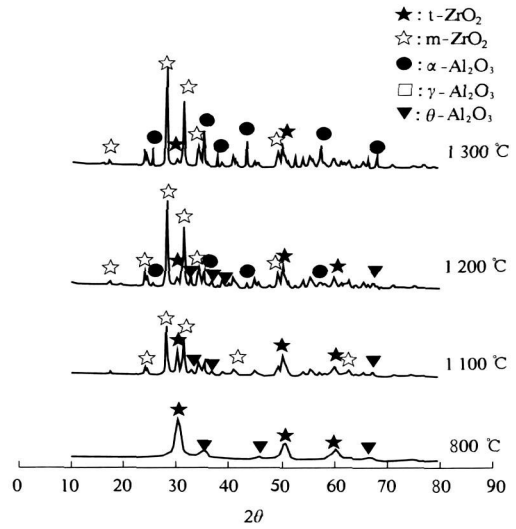


图 3 不同温度下 A3 粉体的 XRD 谱
Fig. 3 XRD of A3 calcined at different temperatures

2.3 SEM 结果分析

图 5 给出了样品 A1 在不同温度煅烧下的 SEM 结果. 由图 5 可以看出 800 °C 煅烧下的样品 A1 仍然具有与胶体类似的结构, 几乎整体连成一片; 当温度升高到 1 100 °C 胶体结构基本瓦解, 可以看出是慢慢向球形过渡的; 温度达到 1 200 °C 时试样的显微结构基本上是呈均匀的球形结构, 由 SEM 图片可以看出此时的粉体粒度分布均匀且在 30~50 nm 之间; 温度继续升高到 1 300 °C, 粉体突然长大并开始向烧结体转变.

在制备粉体的过程中为了减少粉体团聚的发生, 往未煅烧的胶体中加入了大分子的有机物, 这些有机物与胶体一起形成聚合物, 随着煅烧温度的升高聚合物逐渐瓦解, 粉体逐步向表面能小的球形过渡, 温度达到 1 200 °C 时基本上形成了粒度在 30~50 nm 之间均匀的球形粉体. 这种小粒径的纳米粉体表面能仍然很高, 极易烧结形成大颗粒 (以降低表面能), 在 1 300 °C 烧结现象已经发生. 可以看出纳米尺度粉体的煅烧温度范围非常小.

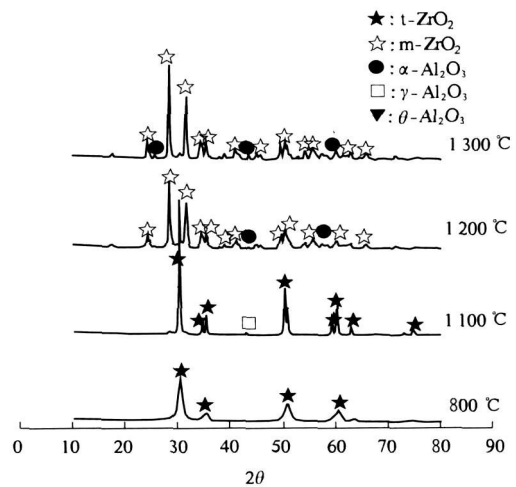


图 4 不同温度下 A5 粉体的 XRD 谱
Fig. 4 XRD of A5 calcined at different temperatures

3 结论

1) 以 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 和 ZrOCl₂ · 8H₂O 为前躯体, 用共沉淀法可以制备出粒径在 30~50 nm 之间分布均匀的复合粉体.

2) Al : Zr 的摩尔比不仅影响着粉体的粒度而且影响着 t-ZrO₂ 的存在, 当煅烧温度达到 1 200 °C 时, 随着 ZrO₂ 含量的增加 t-ZrO₂ 含量逐渐降低, 当 ZrO₂ 含量过多时无法得到 α-Al₂O₃ + t-ZrO₂ 共存的复合粉体.

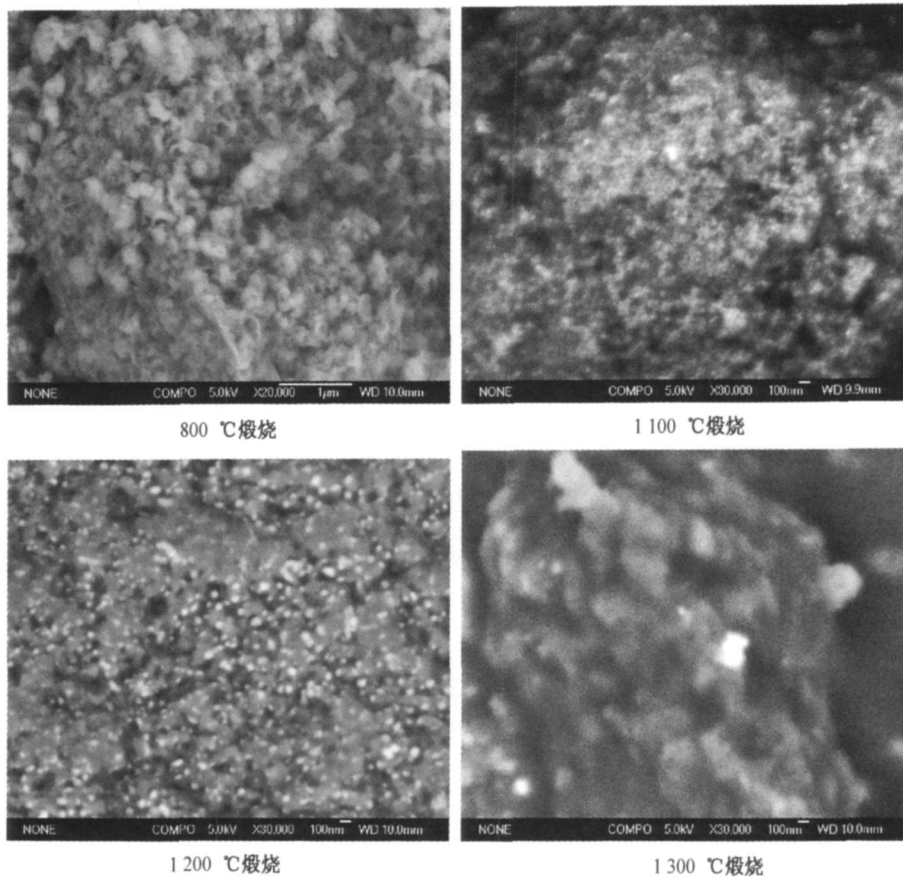


图5 不同煅烧温度下粉体的电镜扫描图片

Fig.5 SEM images of powders with different sinter temperatures

参考文献:

- [1] 俞建长. 核壳结构的氧化锆包裹氧化铝纳米复合粉体的制备研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1054-1057.
- [2] 王晶, 高宏, 邱竹贤. 氧化锆增韧的氧化铝纳米粉体的制备及性能研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2001(5): 38-42.
- [3] 陈国清, 张凯峰, 王国峰, 等. 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合粉体的制备及表征[J]. 材料科学与工艺, 2004, 12(1): 20-23.
- [4] Li W, Gao L. Nano $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ particles processing by heating of ethanol aqueous salt solutions [J]. *Ceramics International*, 2001, 27(5): 543-546.
- [5] 张俊宝, 雷廷权, 温广武, 等. 纳米 Si-B-O-N 陶瓷粉末的合成与表征[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(3): 230-232.
- [6] Hori S, Yoshimura M, Somiya S, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics prepared from CVD powders [J]. *Science and Technology of ZrO_2 II*, *Advanced in Ceramics*, 1998, 12: 794-797.
- [7] Sharma P K, Varadan V V, Varadan V K. A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with high surface area [J]. *J Euro Ceram Soc*, 2003, 23(5): 659-666.
- [8] Detasish S, Deek M, Sambarta R, et al. Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO_2 doped Al_2O_3 nanopowder [J]. *Ceramics International*, 2007, 33(7): 1275-1282.
- [9] 张莎莎, 陈沙鸥, 张永成, 等. 不同摩尔配比 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 复合粉体的物相[J]. 青岛大学学报: 自然科学版, 2007, 20(4): 45-49.

(下转第 119 页)

Biological Effects of Callus Formations in Rice Induced by N^+ Implantations

ZHAO Shuai-peng, HUANG Qun-ce, HUANG Ya-qin, JIA Hong-ru, QIN Guang-yong
(Henan Provincial Key Laboratory of Ions Beam Bio-engineering, Zhengzhou
University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Effects of germinations and callus formations of different genomic rice induced by three different dosages of N^+ implantations are observed and identified. The result shows that the influence of germinations of mature embryo caused by N^+ implantations is visible, and the different biological effects are correlative with the different dosages of N^+ implantations and the different genomes. Also, the inductive rate and the time exist distinct difference, and the different growth curve is found between dosages of ions beam implantations and inductive rates; and the inductions of autotetraploid is easier than relevant diploid. Therefore, the biological effects of callus formations induced by N^+ beam implantations are quite obvious.

Key words: callus; germinative rate; inductive rate; dosage

(上接第94页)

Preparation and Characterization of Al_2O_3/ZrO_2 Composite Powders

ZHU Dong-dong, JIA Jian-feng, MA Zhong-hui, SUN Hong-wei, HU Xing, YANG De-lin
(School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Using aluminum nitrate and zirconium oxychloride as precursors and ammonia as precipitator, Al_2O_3/ZrO_2 composite powders with different molar ratios of Al : Zr are synthesized with co-precipitation method and sintered with different temperature. The powders are characterized in terms of TG-DTA, XRD and SEM. The crystallite size of synthesized powders is determined using Scherrer's equation. The results show that granularity of composite powders increases with the zirconium oxide content, the existence of $t-ZrO_2$ is not only influenced by the calcining temperature, but also restricted by the molar ratios of Al : Zr.

Key words: co-precipitation; Al_2O_3/ZrO_2 ; composite powder