

# Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复相材料的制备与性能

Preparation and Performance of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Multiphase Material

王榕林, 王志发, 王瑞生, 卜景龙, 李如椿, 陈永强

(河北理工大学材料学院, 河北 唐山 063009)

WANG Rong-lin, WANG Zhi-fa, WANG Rui-sheng,

BU Jing-long, LI Ru-chun, CHEN Yong-qiang

(Material Institute, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, Hebei, China)

**摘要:** 以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 为主要原料, 以 MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为稳定剂, 经 1500℃×2h 烧结可制得低热膨胀系数的 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复相材料。实验发现: 随试样中 ZrO<sub>2</sub> 含量的提高或随 ZrO<sub>2</sub> 稳定程度的提高, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> 材料的 RT~1000℃ 热膨胀系数逐步降低, 这与材料复合热膨胀系数的常规相悖。ATZ-5 试样的抗弯强度为 39.15 MPa, 吸水率为 3.28%, 热膨胀系数为  $4.46 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 其抗热震性能优良, 可承受的热震温差是 P-ZrO<sub>2</sub> 试样的 1.62 倍。

**关键词:** Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>; ZrO<sub>2</sub>; 直接合成; 热膨胀; 抗热震

**中图分类号:** TQ 175    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2005)05-0038-04

**Abstract:** The Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> multiphase material was prepared at 1500℃×2h with  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> as raw materials and with MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as stability additives. The results show that thermal expansion coefficient of the sample at RT~1000℃ decreases gradually with increase of ZrO<sub>2</sub> amount or the stability degree of ZrO<sub>2</sub> in samples. This is different from behavior of ordinary multiphase material. The sample of ATZ-5 with bending strength of 39.15 MPa, water suction rate of 3.28% and thermal expansion coefficient of  $4.46 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  has excellent performance of thermal shock resistance and can resist 1.62 times thermal shock temperature interval of P-ZrO<sub>2</sub>.

**Key words:** aluminum titanate; zirconia; original synthesis; thermal expansion; thermal shock resistance

ZrO<sub>2</sub> 是一种耐高温(熔点 2715℃)、耐腐蚀的无机非金属材料, 广泛应用于高温材料、发动机、电热体、传感器等领域, 有关 ZrO<sub>2</sub> 材料的制备、复相改性及应用是近年来材料科学应用研究的重点领域之一<sup>[1-7]</sup>。由于非稳定的单斜相氧化锆 N-ZrO<sub>2</sub> 在加热和冷却过程中发生晶型转变时伴随较大的体积变化, 稳定氧化锆 S-ZrO<sub>2</sub> 的热膨胀系数  $\alpha$  高达  $(8 \sim 10) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。因此由氧化锆制备的定径水口高温材料用于具有温度急变及 1650℃ 高温的钢铁冶金连铸作业过程时, 其抗热震性能及使用寿命较低。

钛酸铝 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 的熔点高(1860℃)、热膨胀系数  $\alpha$  低,  $\alpha < 1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 是一种低热膨胀耐高温的高抗热震性能材料, 可耐受 1650℃ 钢水的冲刷侵蚀<sup>[8]</sup>。20 世纪 90 年代日本开发了电熔 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> (以下简称 ATZ) 材料<sup>[9]</sup>, 应用于冶金钢包的滑板水口, 室温 RT~1000℃ 的热膨胀系数为  $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 但该材料须经严格退火工艺才可制得。本实验的目的是集

成 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 的优良性能, 采用复合稳定剂及烧结法制备具有较低热膨胀系数、抗热震性能优良的 ATZ 复相材料, 为 ATZ 新材料的开发应用提供实验研究基础。

## 1 实验过程

### 1.1 原料与配方

采用烧结法制备 ATZ 材料, 可采用预合成钛酸铝与氧化锆为原料的预合成法, 以及采用氧化铝、氧化钛、氧化锆为原料的直接合成法。本实验采用工艺简单的直接合成法制备 ATZ 材料。

实验用主要原料为 TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> (采用非稳定 N-ZrO<sub>2</sub>、部分稳定 P-ZrO<sub>2</sub>、全稳定 S-ZrO<sub>2</sub> 三种形态加入); 以 SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为钛酸铝合成的稳定剂。主要原料的特性见表 1, ATZ 试样的配方组成见表 2。

表 1 主要原料的特性

Table 1 Characteristic of primary materials

Material	Primary component (mass fraction)	Granularity/mm
TiO <sub>2</sub>	> 95%	< 0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 98%	< 0.01
ZrO <sub>2</sub>	> 95%	< 0.15

表 2 试样的配方组成 (质量分数/%)

Table 2 Composition of samples (mass fraction/%)

Sample	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N-ZrO <sub>2</sub>	P-ZrO <sub>2</sub>	S-ZrO <sub>2</sub>
ATZ-1	32.23	26.50	9.09	2.09	0	30.09	-	-
ATZ-2	22.93	18.85	6.46	1.49	0	50.26	-	-
ATZ-3	13.86	11.36	3.90	0.90	0	69.98	-	-
ATZ-4	29.39	24.15	-	8.13	8.14	30.19	-	-
ATZ-5	29.39	24.15	-	8.13	8.14	-	30.19	-
ATZ-6	29.39	24.15	-	8.13	8.14	-	-	30.19

1.2 坯料制备

配料料采用 QM-ISP 球磨机粉磨, 研磨介质为刚玉球, 外加 PAA 助磨剂 0.2% (干料重), 湿法粉磨时间 2~4h。料浆烘干后加入 0.2% (质量分数) 浓度的 PVA 结合剂, 混合均匀后困置 6h。

1.3 成型与干燥

试样成型采用 YE-30 液压式压力机, 成型压强

为 60MPa, 试样尺寸为 52mm×10mm×10mm。成型后试样在烘箱中干燥, 干燥温度为 90℃, 干燥时间为 8h。

1.4 烧成

采用 KSX 型节能式快速升温电炉烧成试样。电炉升温过程控制为: 室温~800℃, 30℃/min; 800~1200℃, 5℃/min; 1200~1500℃, 8℃/min; 1500℃保温 2h。

1.5 试样的性能测定

对烧后各试样进行热膨胀率及热膨胀系数测定; 对部分试样进行 XRD, SEM 分析以及抗热震性能测定。

2 实验结果与讨论

2.1 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 含量对 ATZ 热膨胀特性的影响

表 3 列出 ATZ 各试样以及经 1500℃×2h 烧结后的钛酸铝试样 AT-1(稳定剂为 MgO, SiO<sub>2</sub>) 和 AT-2(稳定剂为 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 加热过程(RT~1000℃)的热膨胀系数。不同稳定态氧化锆 N-ZrO<sub>2</sub>, P-ZrO<sub>2</sub>, S-ZrO<sub>2</sub> 的试样热膨胀系数α分别为 7.25, 7.24, 10.32。对 ATZ-2 试样进行的 XRD 分析表明其物相主成分为 N-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>。

表 3 试样的热膨胀系数

Table 3 Thermal expansion coefficient of samples

Sample	ATZ-1	ATZ-2	ATZ-3	AT-1	AT-2	ATZ-4	ATZ-5	ATZ-6
α/(×10 <sup>-6</sup> ·℃ <sup>-1</sup> ) at RT~1000℃	0.41	-0.94	-1.36	0.82	2.67	5.65	4.46	3.56

由表 3 可知, 与试样 N-ZrO<sub>2</sub> 的热膨胀系数相比, 试样 ATZ-1, ATZ-2, ATZ-3 的热膨胀系数均明显偏低。随 ATZ-1, ATZ-2, ATZ-3 试样中低热膨胀系数 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 含量的减小、高热膨胀系数 N-ZrO<sub>2</sub> 含量的增加, 各试样的热膨胀系数反而逐步减小。这与 Turner 提出的多相陶瓷材料复合体热膨胀系数公式<sup>[10]</sup> 计算结果的变化趋势恰好相反, 此种情况可能与 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 对 N-ZrO<sub>2</sub> 相变的影响有关。

对 1500℃×2h 烧结后的钛酸铝 AT-1, AT-2 及 N-ZrO<sub>2</sub> 试样在 400~1300℃加热过程的热膨胀率测定结果示于图 1。由图 1 可见, AT-1, AT-2 试样加热过程的热膨胀呈现稳步缓慢的增大变化。而 N-ZrO<sub>2</sub> 试样在 1100℃左右产生 m-ZrO<sub>2</sub>→t-ZrO<sub>2</sub> 的相变, 曲线表现出相变的收缩急变特征。

因此, 表 3 所示 ATZ-1, ATZ-2, ATZ-3 试样在 RT~1000℃的平均热膨胀系数, 与单纯的 AT-1 和 N-ZrO<sub>2</sub> 按各组分含量以 Turner 公式计算的热膨胀系数

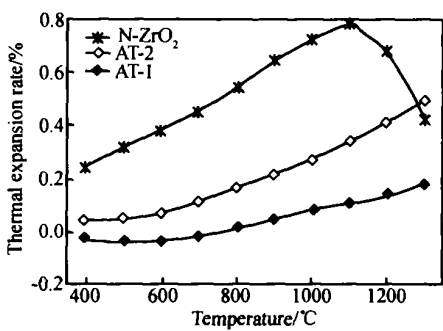


图 1 AT 试样和 N-ZrO<sub>2</sub> 试样的热膨胀率

Fig. 1 Thermal expansion rate of AT and N-ZrO<sub>2</sub> samples

有很大的差别, 即 ATZ-1, ATZ-2, ATZ-3 试样呈现出随试样中 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 含量的减少, 其热膨胀系数不增反降的变化。

2.2 氧化锆稳定状态对 ATZ 热膨胀特性的影响

由表 3 和图 1 又知, 与稳定剂为 MgO, SiO<sub>2</sub> 的钛酸铝试样 AT-1 相比, 以 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为稳定剂的钛酸

铝试样 AT-2 的热膨胀系数较大, 表明  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  合成量低,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的稳定作用较差。即使如此, 采用  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为稳定剂的试样 ATZ-4, ATZ-5, ATZ-6 的热膨胀系数, 仍然比试样  $\text{N-ZrO}_2$ ,  $\text{P-ZrO}_2$ ,  $\text{S-ZrO}_2$  明显降低。

ATZ 试样中的  $\text{N-ZrO}_2$ ,  $\text{P-ZrO}_2$ ,  $\text{S-ZrO}_2$  对试样热膨胀系数的影响, 呈现随氧化锆稳定程度的提高、热膨胀系数降低的趋势, 这种情况与 ATZ-4, ATZ-5, ATZ-6 的热膨胀系数变化趋势以及按 Turner 公式的计算结果均具有较大的背离。其原因首先是  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的稳定作用较差, ATZ-4 试样中的低热膨胀系数  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  数量少; 其次是 ATZ-4 试样自高温冷却过程中, 部分  $\text{t-ZrO}_2$  相被基体约束而存留至室温状态; 再次是稳定剂  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  也可能参与了氧化锆的稳定作用。而 ATZ-6 试样热膨胀系数较低, 其配料中是采用  $\text{S-ZrO}_2$ , 稳定剂  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$  主要参与了试样中  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的稳定, 试样的  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  含量多。ATZ-5 试样是采用  $\text{P-ZrO}_2$  配料的, 其热膨胀系数居于二者之间。

2.3 ATZ 试样的物理性能

对 ATZ 各试样进行了抗弯强度  $\sigma_b$  及吸水率  $W_a$  的测定, 测定结果见表 4, 为便于比较各试样的物理性能, 将 ATZ 各试样  $\text{RT} \sim 1000^\circ\text{C}$  的热膨胀系数  $\alpha$  也列于表 4 中。

表 4 试样的物理性能

Table 4 Physical characteristic of samples

Sample	$\sigma_b / \text{MPa}$	$W_a / \%$	$\alpha / (\times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
ATZ 1	17.23	11.58	0.41
ATZ 2	20.52	9.94	- 0.94
ATZ 3	28.31	3.89	- 1.36
ATZ 4	30.24	3.65	5.65
ATZ 5	39.15	3.28	4.46
ATZ 6	35.80	3.56	3.56

综合考虑各试样的吸水率、抗弯强度、热膨胀系数及应用的可行性, 较理想的试样是 ATZ-5, 其抗弯强度为  $39.15\text{MPa}$ , 吸水率为  $3.28\%$ , 热膨胀系数为  $4.46 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , 与日本的电熔 ATZ 材料的热膨胀系数  $4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  接近。

2.4 ATZ 材料的抗热震性能

陶瓷材料自高温快速冷却过程中, 材料表面迅速降温至室温, 材料表面所受热应力为张应力  $\sigma_t$ ,  $\sigma_t$  与材料的热膨胀系数  $\alpha$ 、弹性模量  $E$ 、材料内部与表面的温差  $(T_w - T_s)$  等成正比, 即:

$$\sigma_t = \frac{E\alpha(T_w - T_s)}{1 - \mu}$$

泊松比  $\mu$  对  $\sigma_t$  影响小。当  $\sigma_t >$  材料的抗张强度  $\sigma$  时, 材料就易发生热震断裂。由上式可知, 减小材料的热膨胀系数  $\alpha$ , 可以提高材料经受的热震温差  $T_w - T_s$ 。

按此分析: ATZ-1, ATZ-2, ATZ-3 试样可承受的热震温差是  $\text{N-ZrO}_2$  试样原承受热震温差的 17 倍以上; 若热震温差恒定, 材料所受  $\sigma_t$  仅是原  $\text{N-ZrO}_2$  的 6% 以下。同样地, 试样 ATZ-4, ATZ-5, ATZ-6 可承受的热震温差是原  $\text{ZrO}_2$  试样的 1.3~ 2.9 倍, 材料所受  $\sigma_t$  是原  $\text{ZrO}_2$  试样的 35%~ 78%。

对 ATZ-5 试样的 SEM 分析见图 2。对 ATZ-5 试样与  $\text{N-ZrO}_2$ ,  $\text{P-ZrO}_2$ ,  $\text{S-ZrO}_2$  试样同时进行了抗热震性能测定, 测定结果示于表 5。

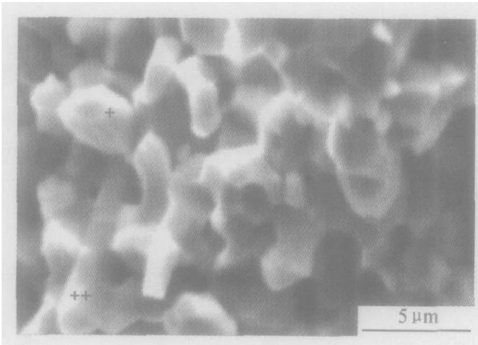


图 2 ATZ-5 试样的 SEM 显微结构

Fig. 2 SEM microstructure of ATZ-5 sample

抗热震性能测定方法是将试样在实验电炉中加热至  $1100^\circ\text{C}$ , 然后使之在  $20^\circ\text{C}$  室温空气中快速冷却, 考察试样经历 1 次、3 次、5 次循环加热冷却后的完好状态。

表 5 ATZ-5 与  $\text{ZrO}_2$  试样的抗热震性能

Table 5 Thermal shock resistance of ATZ-5

and  $\text{ZrO}_2$  samples

Thermal shock time (1100~ 20 $^\circ\text{C}$ in air)	1	3	5
ATZ-5	Crackless	Craze	Checks
$\text{N-ZrO}_2$	Fracture	-	-
$\text{P-ZrO}_2$	Fissure	Fracture	-
$\text{S-ZrO}_2$	Fissure	Rupture	-

按上述分析考虑, ATZ-5 试样可承受的热震温差是原  $\text{P-ZrO}_2$  试样承受热震温差的 1.62 倍; 或所受  $\sigma_t$  是原  $\text{P-ZrO}_2$  试样的 62%。

由表 5 可见, ATZ-5 试样的抗热震性能明显优于

N-ZrO<sub>2</sub>, P-ZrO<sub>2</sub>, S-ZrO<sub>2</sub> 试样,这与上述对试样承受热震温差及热应力的分析结果是一致的。由图 2 可见,氧化锆(标记为+)与钛酸铝(标记为++)的晶粒呈交错镶嵌结构,材料不易形成热震裂纹的扩展断裂,因而具有较高的抗弯强度、断裂能和抗热震性能。有望作为冶金连铸用氧化锆定径水口的更新材料。

3 结论

(1) 采用二氧化钛、α-氧化铝、氧化锆原料,以 SiO<sub>2</sub>-MgO, MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为复合添加剂,采用直接合成法可以制备出低热膨胀系数的 ATZ 材料。

(2) 随试样中 N-ZrO<sub>2</sub> 含量的提高或随着 ZrO<sub>2</sub> 稳定程度增加,ATZ 材料 RT~1000℃的热膨胀系数逐步降低,这与普通的多相材料热膨胀系数的计算结果相悖。

(3) 综合性能较为理想的 ATZ-5 试样,其抗弯强度为 39.15MPa,吸水率为 3.28%,热膨胀系数为 4.46×10<sup>-6</sup>/℃,抗热震性能优良,其能够承受的热震温差是原 P-ZrO<sub>2</sub> 试样的 1.62 倍。

参考文献

[1] 王零森. 氧化锆陶瓷[J]. 陶瓷工程, 1997, 31(1): 40- 44.  
[2] SHIN YU-SEON. Experimental evaluation of toughening mecha-

nisms in alumina-zirconia composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 82(5): 1229- 1232.  
[3] LI Y, KHOR K A. Plasma spraying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrSiO<sub>4</sub> to form ZrO<sub>2</sub>-mullite composites [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1999, 14(5): 661- 677.  
[4] JEF VLEUGELS, OMER VAN DER BIEST. Development and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (Y-TZP) composites with TiB<sub>2</sub>, TiN, TiC, and TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 82(10): 2717- 2720.  
[5] 陈沙鸥, 郭小龙, 戚凭, 等. 纳米 SiC 颗粒对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体中 ZrO<sub>2</sub> 约束稳定的影响[J]. 材料工程, 2002, (7): 16- 19.  
[6] 翟华峰, 李建保, 张淑霞, 等. 原位选择性氮化法制备 t-ZrO<sub>2</sub>-TiN 复合粉料[J]. 材料工程, 2002, (1): 32- 35.  
[7] CERCHEZ L, CONSTANTINESCU S. Composite materials with ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> matrix and ZrO<sub>2</sub> containing ceramic fibres[J]. British Ceramic Transactions, 2001, 99(6): 260- 265.  
[8] 王志发, 张恩堂, 张玲. 钛酸铝坩埚的制备及抗热震机理[J]. 耐火材料, 1996, 30(2): 96- 98.  
[9] 宋作人. 氧化锆及其电熔复合耐火原料[J]. 耐火材料, 1998, 32(6): 352- 355.  
[10] 金格瑞 W D. 陶瓷导论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 610- 611.

基金项目: 河北省科技攻关计划项目(03212218)  
收稿日期: 2004-06-14; 修订日期: 2005-03-21  
作者简介: 王榕林(1964- ), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为高温结构材料, 联系地址: 河北省唐山市新华西道 46 号河北理工大学材料学院(063009)。

(上接第 37 页)

发生从大量的树枝状结构到层状结构的转变,但表面形貌存在局部粗大现象。

(2) 在 140N 载荷下,纳米铜颗粒的加入大幅度降低 t-SiO<sub>2</sub>/Ni 镀层的接触疲劳寿命。

(3) 失效分析表明,镀层寿命降低的原因是 t-Cu + t-SiO<sub>2</sub>/Ni 镀层的疲劳裂纹扩展驱动力达到最大,疲劳裂纹沿 t-Cu + t-SiO<sub>2</sub>/Ni 镀层的层间扩展,呈脆性断裂。

参考文献

[1] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999. 323- 337.  
[2] CLARKE R D. Dalic selective brush plating and anodising [J]. Adhesion & Adhesives, 1999, 19(2- 3): 205- 207.  
[3] DINI J W. Brush plating recent property data [J]. Metal Finishing, 1997, 95(6): 88- 93.  
[4] 徐建, 黄海, 史小强. 电刷镀技术在氧化锌电阻片成型模具修复中的应用[J]. 电瓷避雷器, 1999, 2: 40- 43.

[5] 张天顺, 李耀红, 张晶瑞. 电刷镀镍及镍磷非晶态合金镀层性能研究[J]. 电镀与环保, 1999, 19(1): 13- 16.  
[6] 吕钊钦, 聂成芳, 王乃钊. 电刷镀新技术研究与应用[J]. 机械工程材料, 1999, 23(3): 22- 25.  
[7] DIAZ J A, PASSARELLI M, BERRIOS J A, et al. Fatigue behavior of a 4340 steel coated with an electroless Ni-P deposit [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(1): 45- 56.  
[8] 黄燕滨. 刷镀层抗接触疲劳性能研究[D]. 北京: 装甲兵工程学院, 1987.  
[9] 华希俊, 陈嘉真. 金属基-陶瓷电刷镀复合镀层高温摩擦磨损性能研究[J]. 中国机械工程, 1995, 6(2): 51- 54.  
[10] O' REGAN S D, HABN G T, RUBIN C A. The driving force for model II crack growth under rolling contact [J]. Wear, 1985, 101: 333- 346.

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50235030)  
收稿日期: 2005-01-10; 修订日期: 2005-03-30  
作者简介: 蒋斌(1975- ), 男, 工学博士, 讲师, 博士后, 主要从事复合镀层和轻合金材料的研究, 联系地址: 重庆大学材料学院(400044)。