

Effect of Y_2O_3 on Microstructure and Hardness of Honeycomb Ceramics

Min-sheng Yuan¹, Qi-bin Liu^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, China, 550003)

(2. Guizhou Key Laboratory for Microstructure and Strength of Materials, Guiyang, China, 550003)

E-mail: yuan.minsheng@163.com

Abstract: To improve the sintering quality and microstructure as well as properties of the honeycomb ceramics, honeycomb ceramics doped with different Y_2O_3 contents were fabricated by traditional solid ceramic technique. The microstructure, density and hardness of the samples were investigated by SEM, Archimedes principle and HV hardness tester. The results show that with the increasement of the Y_2O_3 content, the grain size of the samples decreases, the density and hardness increases gradually. When Y_2O_3 content is up to 0.07 wt. %, the grain size becomes finest. The greatest value of density and the hardness is 93.01% and Hv289.52 respectively. When the Y_2O_3 content is up to 0.10 wt. %, the grain size of the samples conversely becomes much coarse, the density and the hardness decreases.

Keywords: Honeycomb ceramics; Y_2O_3 ; microstructure; density; hardness

稀土氧化物 Y_2O_3 对蜂窝状陶瓷显微组织和硬度的影响

袁敏生¹, 刘其斌^{1,2}

(1. 贵州大学蔡家关校区材料与冶金学院, 中国, 贵阳, 550003)

(2. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 中国, 贵阳, 550003)

E-mail: yuan.minsheng@163.com

摘要: 为了改善蜂窝状陶瓷的烧结质量以及组织和性能, 采用传统固相陶瓷工艺制备了含 Y_2O_3 的蜂窝状陶瓷。利用 SEM、阿基米德排水法和维氏硬度计对烧结体的显微组织、致密度和硬度进行了研究, 结果表明, 随着 Y_2O_3 添加量的增加, 蜂窝状陶瓷的晶粒尺寸逐渐变细小、致密度和硬度逐渐增加。当 Y_2O_3 添加量为 0.07 wt.% 时, 晶粒尺寸达到最细, 致密度和硬度分别达到最大值 93.01% 和 Hv289.52。当 Y_2O_3 添加量为 0.1 wt.% 时, 晶粒尺寸反而变粗, 致密度和硬度反而下降。

关键词: 蜂窝状陶瓷; Y_2O_3 ; 显微组织; 致密度; 硬度

1 前言

人们很早就注意到了添加剂在改善蜂窝状陶瓷烧结中的作用^[1], 并进行了大量研究。Horn 等人^[2]研究了 TiO_2 对蜂窝状陶瓷烧结性和显微组织的影响, 结果表明, 随着 TiO_2 添加量和烧结温度由低至高, 试样存

在着晶体正常生长、各向异性生长和异常长大三种情况。而 Erkalfa 等^[3-4]的研究表明, 尽管 MnO_2 与 TiO_2 具有相同的晶体结构, 但 MnO_2 却没有促进蜂窝状陶瓷的各向异性生长现象。 MgO 被普遍认为是蜂窝状陶瓷很好的晶粒生长抑制剂和显微结构稳定剂^[5-6], 从而改善其抗热震性。黄良钊等^[7-10]研究表明, 在氧化铝中加入少量 Y_2O_3 可抑制晶粒长大, 进而改善烧结质量。另外, 由于 Y^{3+} 的半径相对铝离子要大得多, Y_2O_3 在多晶 Al_2O_3 中的固溶度极低, 仅为 300×10^{-6} ^[11-12], 因此 Y_2O_3 主要存在于蜂窝状陶瓷的晶界上, 降低了 Al^{3+} 晶界迁移速率, 抑制了晶粒长大, 从而形成致密

基金项目: 贵州省科技厅工业攻关项目(黔科合 GY 字[2009]3051), [2009]筑科工合同字第 1-065 号

作者简介: 袁敏生 (1985-), 男, 贵州兴义人, 硕士研究生, 研究方向为功能陶瓷。

导师简介: 刘其斌 (1965-), 男, 贵州玉屏人, 工学博士, 教授, 长期从事激光加工的教学和科研工作, 在国内外刊物上发表论文 40 余篇, 获贵州省科技进步三等奖 2 项, 国家发明专利授权 7 项, 出版专著 1 部。

的显微组织。为了改善蜂窝状陶瓷的烧结质量，本文重点研究了稀土氧化物 Y_2O_3 对蜂窝状陶瓷的显微组织、致密度和硬度的影响。

2 实验材料及方法

2.1 实验材料

蜂窝状陶瓷的材料为：电子级 $\alpha-Al_2O_3$ （平均粒径为 $1.88\mu m$ ）、 TiO_2 、 MgO 、 SiO_2 。添加剂为 Y_2O_3 ，粒度为 $3\mu m$ 。

2.2 试验方法

$Al_2O_3: TiO_2-MgO-SiO_2=92:8$ （质量百分比），稀土氧化物 Y_2O_3 添加量分别为：0.00 wt. %，0.03 wt. %，0.05 wt. %，0.07 wt. %，0.10 wt. %，分别记为 A、B、C、D、E，以无水乙醇为分散剂，置于行星磨中，球料比取 1:10，转速为 720r/min，用高纯 Al_2O_3 罐及介质湿法球磨 12 小时，对粉体进行激光粒度分布测试，其平均粒径为 $1.02\mu m$ 。将粉体烘干后，加入粉体总质量 5% 的聚乙烯醇（溶液浓度为 10%，聚合度在 1500-1700 之间）作为粘结剂，手工均匀造粒，过 80 目筛取筛下料。成型时，依次称取一定量的粉料，在液压机上干压成型，压力为 60Mpa，坯体尺寸为 $\Phi 32.80mm \times 10mm$ 环形圆柱，蜂窝状孔的边长为 8mm。将坯体置于高温炉中以 $5^\circ C/min$ 的升温速率升至 $700^\circ C$ ，排胶 60 分钟，然后再升温至 $1500^\circ C$ ，保温 2 小时烧结。

用 JL-1155 型激光粒度分布测试仪（Laser Particle Analyzer）测试研磨后的粉体粒径，用阿基米德（Archimedes）排水法测量样品的致密度；用 JEOL JFC-1600 型镀金膜设备对坯体表面进行喷金处理。用 $10\mu m$ 的金刚石研磨膏对样品进行抛光处理，采用 JEOL JSE-649OLV 型扫描电镜（SEM）进行显微组织观察。用 HV-1000 显微硬度计进行显微硬度测试。

3 结果与讨论

3.1 Y_2O_3 添加量对蜂窝状陶瓷显微组织的影响

图 1 为试样在 $1500^\circ C$ 保温 2h 烧结后的断口扫描电镜照片，由图可知， Y_2O_3 添加量越高，促进晶粒细化的作用越明显。图 1a 为未掺杂 Y_2O_3 的蜂窝状陶瓷的 SEM 照片，从图可以看出，晶粒比较粗大；掺杂 0.03 wt. % Y_2O_3 后，由图 1b 可以看出，晶粒尺寸较图 1a 有明显减小；掺杂 0.05 wt. % Y_2O_3 后，由图 1c 可知，

晶粒尺寸较图 1b 小，但两者差别不是很明显。当 Y_2O_3 掺杂量增加到 0.07 wt. % 时，如图 1d 所示，晶粒尺寸较图 1c 明显细化。当 Y_2O_3 掺杂量增加到 0.10 wt. % 时，晶粒尺寸较图 1d 反而增加，但增加幅度不很明显。如图 1e 所示。

3.2 Y_2O_3 添加量对蜂窝状陶瓷致密度的影响

表 1 为 Y_2O_3 添加量对蜂窝状陶瓷致密度的影响结果，由表可以看出，与未添加 Y_2O_3 的蜂窝状陶瓷样品相比，掺杂不同含量 Y_2O_3 的样品致密度明显上升。随着 Y_2O_3 含量的增加，样品的致密度逐渐增加，当 Y_2O_3 含量为 0.07 wt. % 时，样品致密度达到最大值 93.01%；当 Y_2O_3 含量达到 0.1 wt. % 时，样品致密度反而下降。因为 Y_2O_3 的添加使氧化铝晶粒生长比较均

Table 1. Density of the samples

表 1. 试样的致密度

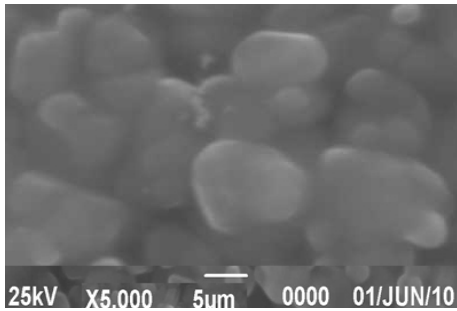
样品编号	A	B	C	D	E
致密度	80.36%	88.89%	90.51%	93.01%	87.55%

匀，小颗粒紧密依附在形核晶粒上长大，在晶粒逐渐长大过程中，晶界逐渐变少，使得气孔率减小，从而使烧体具有较高的致密度。随着 Y_2O_3 的添加量进一步增加到 0.10 wt. % 时，样品致密度反而有所下降。原因是样品中局部区域 Y^{3+} 浓度不均匀，在高温下烧结的过程中引起 Y^{3+} 在晶界处偏聚，由于有大量液相存在，其中较小的氧化铝颗粒表面活性较大，与长大的晶粒相比，小颗粒在液相中的溶解度要大很多，这些小颗粒在液相中溶解后依附在大晶粒上析晶，促进烧结过程中晶粒不断长大。同时，由于较多的液相包裹了氧化铝晶粒使得气孔被封闭而难以排出，造成晶粒间有气孔存在，导致样品的致密度降低。

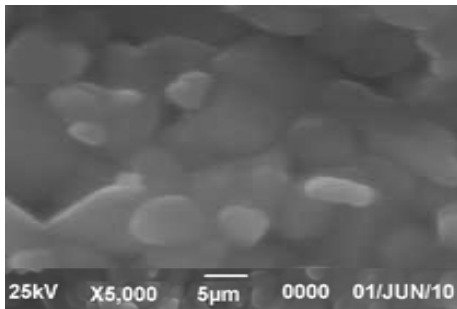
3.3 Y_2O_3 的添加量对蜂窝状陶瓷硬度的影响

图 2 为 Y_2O_3 添加量对蜂窝状陶瓷硬度的影响，由图可以看出，掺杂 Y_2O_3 的蜂窝状陶瓷的硬度比未掺杂样品的硬度要大得多。随着 Y_2O_3 含量的增加，蜂窝状陶瓷的硬度逐渐增加。当 Y_2O_3 添加量达到 0.07 wt. % 时，样品的硬度达到最大值 Hv289.52，如图 2 中 D 点所示；当 Y_2O_3 的添加量达到 0.1 wt. % 时，硬度反而有所下降，如图 2 中 E 点所示。这是由于在烧结中期，样品表面活化能随 Y_2O_3 含量的增加而增加， Y^{3+} 的添加促进了氧化铝晶粒均匀生长、减少了气孔、

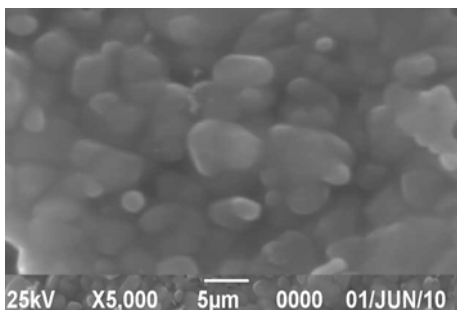
裂纹等缺陷,进一步促进烧结,使样品的致密度增大,从而显著提高了硬度。另一方面,添加稀土氧化物 Y_2O_3 ,会有少量 Y^{3+} 吸附在晶界,促进玻璃相的形成,也使玻璃相的强度得到提高,因此达到改善蜂窝状陶瓷力学性能的目的。当 Y_2O_3 含量增加到 0.10 wt.%,样品的局部硬度呈现减小趋势。这是由于 Y_2O_3 掺杂量过多后,在晶界处会有 Y^{3+} 的偏聚,在这些区域,晶粒尺寸差异较大,晶界增多,气孔率增大,使得陶瓷样品内部组织结构致密度降低,造成硬度降低。



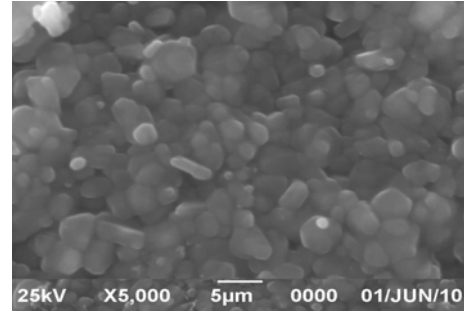
a 0.00 wt. %



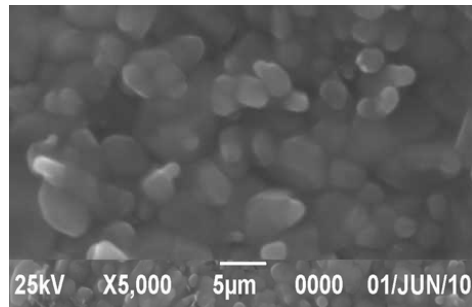
b 0.03 wt. %



c 0.05 wt. %



d 0.07 wt. %



e 0.10 wt. %

Figure 1. Morphology of Honeycomb Ceramics with different Y_2O_3 contents sintered at $1500^\circ C$ for 2h

图 1. 添加 Y_2O_3 不同含量的蜂窝状陶瓷的形貌(1500℃下保温 2h)

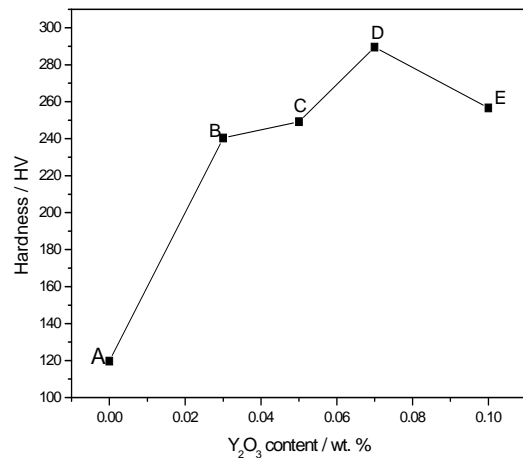


Figure 2. Effect of Y_2O_3 contents on the hardness of Honeycomb ceramics

图 2. Y_2O_3 加入量对蜂窝状陶瓷硬度的影响

结 论

(1) 随着稀土氧化物 Y_2O_3 添加量的增加, 蜂窝状陶瓷样品的晶粒尺寸逐渐变小, 当 Y_2O_3 添加量为 0.07 wt. % 时, 晶粒尺寸达到最细。当 Y_2O_3 添加量为 0.1 wt. % 时, 晶粒尺寸反而变粗。

(2) 与未添加 Y_2O_3 的蜂窝状陶瓷样品相比, 掺杂不同含量 Y_2O_3 的样品致密度和硬度明显上升。随着 Y_2O_3 含量的增加, 样品的致密度和硬度逐渐增加, 当 Y_2O_3 含量为 0.07 wt. % 时, 样品致密度和硬度分别达到最大值 93.01 % 和 Hv289.52; 当 Y_2O_3 含量达到 0.1 wt. % 时, 样品致密度和硬度反而下降。

References (参考文献)

- [1] Agrafiotis C, Tseteskou A. The effect of processing parameters on the properties of γ -Alumina washcoats deposited on honeycomb ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(4): 951-960
- [2] Horn D S, Messing G L. Anisotropic grain growth in TiO_2 -doped alumina[M]. *Mater Sci*, 1995: 169-178
- [3] Erkafah, Misrli Z, Denmirci M, et al. The densification and microstructural development of Al_2O_3 with manganese oxide addition[J]. *Euro Ceram Soc*, 1995, 15(2): 165-171
- [4] Erkafa h, Misrli Z, Baykara T. Effect of TiO_2 and MnO_2 on densification and microstructural development of Al_2O_3 [J]. *Ceramic International*, 1998, 24(2): 81-90
- [5] Zhao J, Harmer M P. Sintering of ultra-high purity alumina doped simultaneously with MgO and FeO[J]. *Am Ceram Soc*, 1987, 70(12): 860-866
- [6] Xin Wang, Peiling Wang, Yibing Cheng. Effect of microcontent TiO_2 and MgO additions on sintering densification of Alumina Ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16 (5): 979-984
- [7] Liangzhao Huang, A Study of Manufacture and Properties of Alumina Ceramics of Yttrium Addition[J]. *Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics*. 1999, 22 (1) : 5-7
- [8] Junyi Yao, Tai Qiu, Baoxiang Jiao. Effect of the rare-earth oxide on the properties of ceramics[M]. *Vacuum Electronics*. 2004, 4: 28~30
- [9] Yijun Yao, Tai Qiu, Baoxiang Jiao, et al. Effect of Y_2O_3 , La_2O_3 and Sm_2O_3 on sinterability and mechanical properties of Alumina Ceramics[J]. *Journal of Rare Earths*, 2005, 23 (2) : 158-161
- [10] Juxian Zhang. Preparation of High Purity and Fine Grain Alumina Ceramics[J]. *Vacuum Electronics*. 2004, (1): 19-23
- [11] Jingqiang Zhang, Shoufan Rong, Xiaogang Song. Effects of Rare Earth Oxides on the Microstructure and the Mechanical Properties of Zirconia Toughened Alumina Ceramics[J]. *Journal of Jiallmsi Urliversi*, 2006, 24(1): 105-107
- [12] Jiamao Li, Shigang Long. Effect of compound additives on sinterability and shock resistance of alumina ceramics[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2009,27(4): 122-125