

# 共沉淀法制备 $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$ 复合粉体的热力学形成条件研究\*

宋杰光\*\* 徐明晗 王芳 李世斌 纪岗昌 王志刚 张泽忠 胡 祯

(九江学院机械与材料工程学院, 江西九江 332005)

**摘 要:** 由于  $\text{ZrB}_2$  的独特晶体结构,使其兼有金属和陶瓷的许多优异的物理和化学性能,因此在许多领域得到广泛应用。本文利用共沉淀法制备  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体,并研究其形成热力学条件。经过热力学计算并用实验验证得出: $\text{ZrB}_2$  悬浮液的 pH 值必须大于 8.3,才符合  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Y}^{3+}$  共沉淀所需热力学条件;当  $\text{ZrB}_2$  悬浮液的 pH 值为 9 时, $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体的壳-核结构最好。在溶液浓度较低的情况下,可以获得具有理想壳-核结构的  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体,即  $c(\text{Al}^{3+}) = 0.017\text{mol/L}$ ,  $c(\text{Y}^{3+}) = 0.010\text{mol/L}$ ,分别接近于  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  浓度的热力学条件计算拟定值,即:0.012 60mol/L 和 0.007 56mol/L。

**关键词:** 超高温陶瓷;二硼化锆;复合粉体;共沉淀法;热力学

## Thermodynamics conditions of preparing $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$ composite powder via the co-precipitation method

Song Jieguang, Xu Minghan, Wang Fang, Li Shibin, Ji Gangchang,  
Wang Zhigang, Zhang Zezhong, Hu Zhen

(School of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang Jiangxi 332005, China)

**Abstract:** Zirconium diboride is widely used because of some excellent properties of metal and ceramics. The thermodynamics of preparing  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  composite powder via the co-precipitation method were investigated. The results show that pH value of solution must be higher than 8.3 to meet the thermodynamics conditions needed for co-precipitation of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$ . When the pH of  $\text{ZrB}_2$  suspension is 9, the shell-core structure of  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  composite powder is the best. When the concentration of solution is lower, the shell-core structure of  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  composite powder is better, that is  $c(\text{Al}^{3+}) = 0.017\text{mol/L}$  and  $c(\text{Y}^{3+}) = 0.010\text{mol/L}$ , which close to 0.012 60mol/L and 0.007 56mol/L calculated by the thermodynamics.

**Key words:** ultral-high temperature ceramics; zirconium diboride; composite powder; co-precipitation method; thermodynamics

二硼化锆 ( $\text{ZrB}_2$ ) 具有特殊的晶体结构,兼有金属和陶瓷的双重性质,特别是具有熔点高、硬度高、导电性好、导热性好等诸多优点,在高温领域中得到广泛研究和应用。近年来, $\text{ZrB}_2$  陶瓷作为发展迅速的超高温材料之一,引起各个国家的高度重视<sup>[1,2]</sup>。

钇铝石榴石 ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG) 是目前所知高温抗蠕变性能较好的氧化物材料之一,也具有优异的高温性能<sup>[3-5]</sup>。在高温环境中,氧在氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 中表现出非常低的扩散系数,因而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  常被用作超高温材料的氧化抑制剂<sup>[6,7]</sup>。

\* 江西省自然科学基金项目(20114BAB216023);江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ09595);江西省教育科学“十一五”规划项目(09YB449);九江学院质量工程项目(10SFXJYS09)

\*\* 宋杰光(1977-),男,博士,副教授。E-mail:songjieguang@163.com

收稿日期:2011-11-25

$\text{ZrB}_2$  基高温陶瓷在航空、航天以及军事领域得到广泛应用,而如何提高其致密度和高温抗氧化性能成为国际研究的热点和难点之一<sup>[8]</sup>。本文主要利用共沉淀法研究  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体的热力学形成条件,合成理想壳-核结构的复合粉体,以提高  $\text{ZrB}_2$  基高温陶瓷的致密度和高温抗氧化性能,为进一步研制高性能的超高温陶瓷奠定基础。

1 试验

根据成核理论设定一定浓度的溶液,采用共沉淀法合成复合粒子的热力学方程计算理论 pH 值,根据所得理论 pH 值进行实验验证,合成理想壳-核结构的包裹型复合粉体。具体步骤如下:将  $\text{ZrB}_2$  粉末(美国阿尔法公司,平均粒径为  $12\mu\text{m}$ )加入到蒸馏水中,用超声波分散仪将其分散均匀制成悬浮液,再用强力搅拌机进行匀速搅拌,滴入氨水调节悬浮液的 pH 值,使其保持某一定值。用蒸馏水将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  晶体和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体配成溶液,按照  $c(\text{Y}^{3+}):c(\text{Al}^{3+})=3:5$  的摩尔比配置成具有一定浓度的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的复合溶液。将复合溶液按一定的滴定速度滴入  $\text{ZrB}_2$  悬浮液中进行共沉淀,一定时间后,经蒸馏水和酒精洗涤烘干,即得到包裹型  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体。用透射电镜(JEM-2010)和扫描电镜(JSM-5610LV)分析复合粉体的形貌,用能谱仪(JCXA-733)分析复合粉体的成分。

2 结果与讨论

2.1 理论 pH 值计算

本文用化学沉淀法合成具有壳-核结构的包裹型粉体,其原理实际上是在悬浮物表面上非均匀成核生长。非均匀成核的热力学势垒如式(1)所示<sup>[9,10]</sup>。

$$\Delta G_{\text{非}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \cdot f(\theta) = \Delta G_{\text{均}} \cdot f(\theta) \quad (1)$$

式中: $\gamma$  是核胚的比表面能, $\Delta G_v$  是成核前后的体积自由能变化, $\Delta G_{\text{均}}$  表示均匀成核的热力学势垒, $f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$ , $\theta$  表示新相与基体的接触角。由  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ,得  $0 < f(\theta) < 1$ ,即非均匀成核势垒要小于均匀成核势垒。在一定条件下,非均匀成核将优先发生。

要从溶液中产生沉淀,溶液的浓度必须满足过饱和这一条件。对  $M(\text{OH})_n$  来说,其饱和浓度可表示为:

$$c_s = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^n} \quad (2)$$

而溶液的 pH 值可表示为:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}}{c_s}} \quad (3)$$

式中: $K_{\text{sp}}$  表示沉淀平衡常数, $n$  是  $M$  价态值,pOH 表示溶液碱度。

可见,pH 值和溶液的浓度相互制约。在高溶液浓度下,低 pH 值时就可产生沉淀;而低溶液浓度下则需要高的 pH 值。在给定溶液浓度条件下,就可确定产生沉淀所需要的 pH 值。例如:配制的复合溶液  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的浓度分别为  $0.01260\text{mol/L}$  和  $0.00756\text{mol/L}$ ,滴定速度为  $2.9\text{mL/min}$  ( $60\text{滴/min}$ ), $\text{ZrB}_2$  悬浮液为  $0.3\text{L}$  时,可以计算出  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  开始滴入时的各自浓度如下:

$$c(\text{Al}^{3+}) = \frac{0.01260 \times 2.9 \times 10^{-3}}{60 \times 0.3} = 2.03 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$c(\text{Y}^{3+}) = \frac{0.00756 \times 2.9 \times 10^{-3}}{60 \times 0.3} = 1.22 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

当滴定完成后,总液体体积约为  $0.6\text{L}$ ,那么可以计算出最终  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  的浓度如下:

$$c'(\text{Al}^{3+}) = \frac{0.01260 \times 2.9 \times 10^{-3}}{60 \times 0.6} = 1.02 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$c'(\text{Y}^{3+}) = \frac{0.00756 \times 2.9 \times 10^{-3}}{60 \times 0.6} = 6.09 \times 10^{-7} (\text{mol/L})$$

$\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Y}(\text{OH})_3$  在  $25^\circ\text{C}$  时的  $K_{\text{sp}}$  值分别为  $1.3 \times 10^{-33}$  和  $5.0 \times 10^{-24}$ 。可以用式(3)计算出沉淀发生时所需的 pH 值,计算结果如表 1 所示。

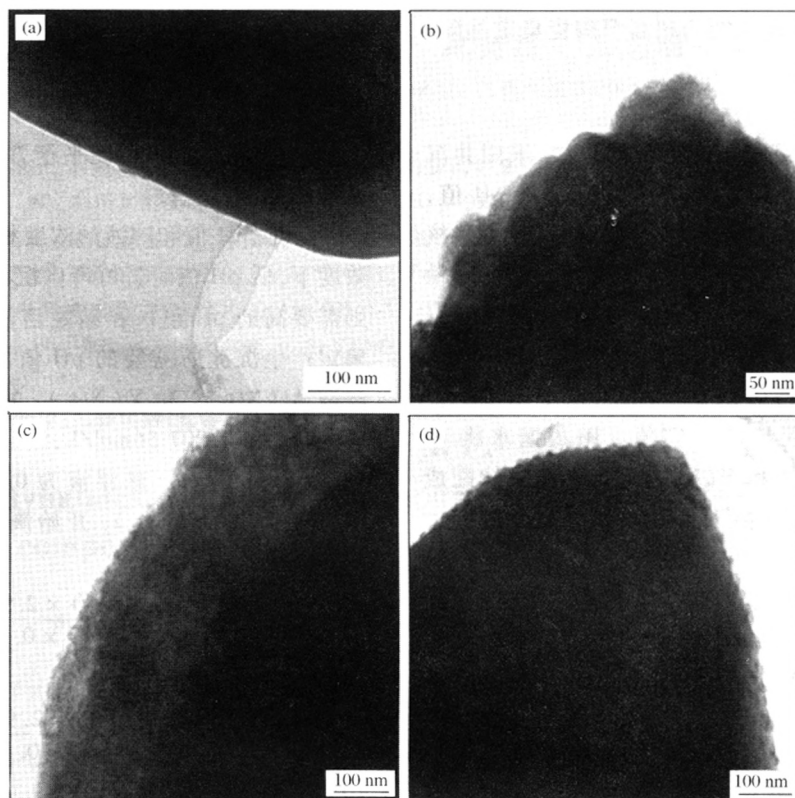
表 1 溶液浓度和 pH 值之间的关系

Table 1 Relationship of solution concentration and pH value				
	$\text{Al}^{3+}$ 浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH 值	$\text{Y}^{3+}$ 浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH 值
滴定初始	$2.03 \times 10^{-6}$	4.9	$1.22 \times 10^{-6}$	8.0
滴定終了	$1.02 \times 10^{-6}$	5.1	$6.09 \times 10^{-7}$	8.3

由表 1 可见,要使  $\text{Al}^{3+}$  全部沉淀, pH 值必须要大于 5.1, 而要使  $\text{Y}^{3+}$  全部沉淀, pH 值必须大于 8.3。因此,要想使  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Y}^{3+}$  共沉淀,溶液的 pH 值必须大于 8.3。

## 2.2 pH 值的影响

图 1 是在不同 pH 值条件下制备的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  包裹型粉体的透射电镜照片。可以看到,原始的  $\text{ZrB}_2$  粉体表面光滑,没有任何物质覆盖;而当悬浮液的 pH 值为 7 时,  $\text{ZrB}_2$  粉体表面不均匀包覆少量絮状  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀物,这是因为此时



(a) 原始的  $\text{ZrB}_2$  粉体; (b) pH = 7; (c) pH = 9; (d) pH = 11

图 1 pH 值对  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体形貌的影响

Fig. 1 Effect of pH value on the morphology of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  composite powder

的 pH 值满足  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀非均匀成核的条件,但  $\text{Y}^{3+}$  还不能沉淀的缘故;当悬浮液 pH 值增加为 9 时,一层均匀的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Y}(\text{OH})_3$  絮状沉淀包裹在  $\text{ZrB}_2$  粉体表面,其厚度约 150nm;悬浮液 pH 值增加到 11 时,  $\text{ZrB}_2$  粉体表面的包覆层反而变薄,凹凸不平但包裹均匀。这跟  $\text{Al}^{3+}$  的特性有关,  $\text{Al}^{3+}$  在不同 pH 值条件下的状态如图 2 所示。当超过其完全沉淀所需的 pH 值范围时,  $\text{Al}^{3+}$  转化为  $\text{AlO}_2^-$  而不沉淀<sup>[11]</sup>,此时只有  $\text{Y}(\text{OH})_3$  沉淀在  $\text{ZrB}_2$  粉体表面。因此,当  $\text{ZrB}_2$  悬浮液的 pH 值为 9 时,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体的壳-核结构最好。

图 3 是  $\text{ZrB}_2$  原料粉末以及复合粉体的 SEM 和

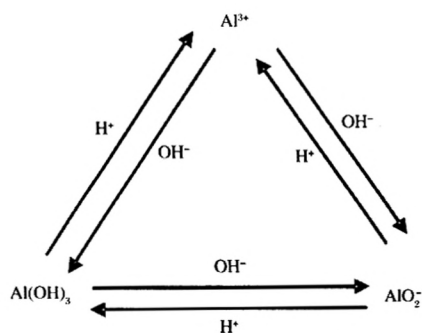
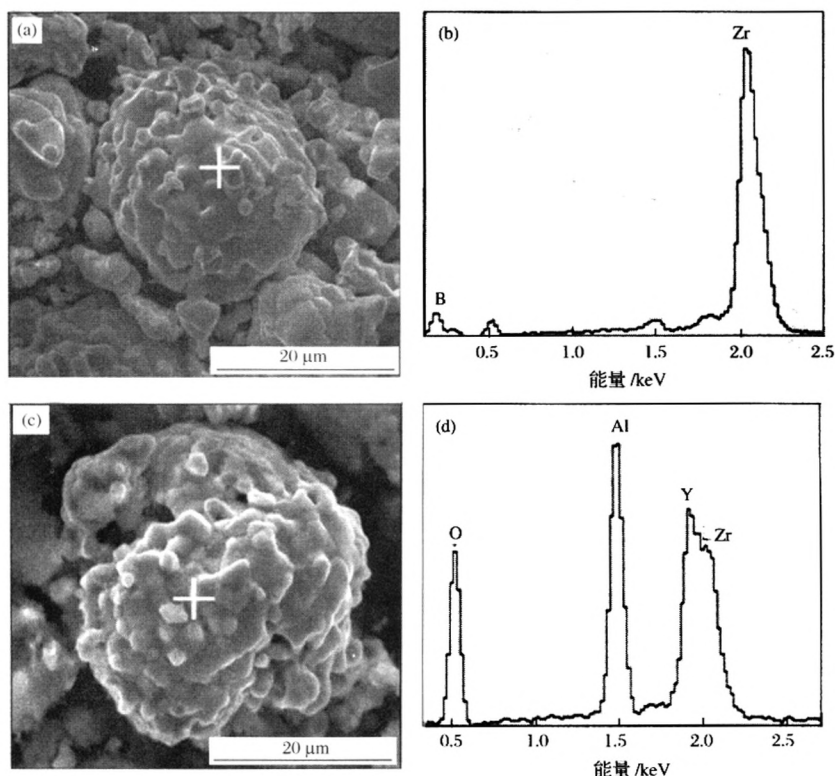


图 2 Al 化合物与 pH 值之间的关系图

Fig. 2 Relationship of Al compound and pH value

EDS 分析。可以看到,包覆处理后,在  $\text{ZrB}_2$  粉体表

面有 Y 和 Al 元素存在,说明  $\text{ZrB}_2$  粉体表面成功包 覆了一层含 Al 和 Y 的化合物。



(a,b)原料粉末;(c,d)复合粉体

图3  $\text{ZrB}_2$  粉体包覆前后的扫描电镜照片和能谱分析

Fig. 3 SEM photos and EDS analysis of original  $\text{ZrB}_2$  and coated particles

### 2.3 溶液浓度的影响

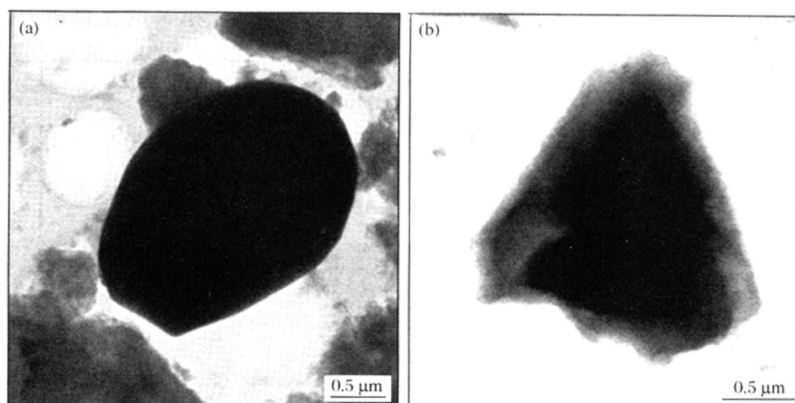
图4是在不同溶液浓度条件下制备的  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  包裹型复合粉体的透射电镜照片。当复合溶液浓度高于一定值时,不易获得理想的壳-核结构包裹型复合粉体,在  $\text{ZrB}_2$  粉体表面只包裹很少氢氧化物,大量氢氧化物落在  $\text{ZrB}_2$  粉体表面之外,如图4(a)所示。当复合溶液浓度较低时,可获得理想的壳-核结构的  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  包裹型复合粉体,如图4(b)所示。这是因为当溶液浓度过高,远超过在  $\text{pH}=9$  的条件下热力学计算的临界浓度时,  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  反应生成相应的氢氧化物,而大量氢氧化物以均匀成核方式沉淀在颗粒之外。只有当  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  的浓度都被控制在非均匀成核和均匀成核之间的临界值时,氢氧化物的晶核才在  $\text{ZrB}_2$  粉体表面结晶长大,从而达到共沉淀法制备具有壳-核结构的包裹型  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体的目的。

### 3 结论

通过假设计算共沉淀法合成  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体的热力学理论所需  $\text{pH}$  值,并进行实验验证得出:  $\text{ZrB}_2$  悬浮液的  $\text{pH}$  值必须大于 8.3,才符合  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Y}^{3+}$  共沉淀所需的热力学条件;当  $\text{ZrB}_2$  悬浮液的  $\text{pH}$  值为 9 时,  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体的壳-核结构最好;在溶液浓度较低的情况下,可以获得具有理想壳-核结构的  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体,即  $c(\text{Al}^{3+})=0.017\text{mol/L}$ ,  $c(\text{Y}^{3+})=0.010\text{mol/L}$ ,分别接近于  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  浓度的热力学条件计算时的假设值。

### 参考文献

- [1] Wang Z, Wu Z J, Shi G D. Effect of annealing treatment on mechanical properties of a  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-graphite}$  ceramic. Materials Science and Engineering A, 2011, 528: 2870-2874



(a)  $c(\text{Al}^{3+}) = 0.170 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Y}^{3+}) = 0.100 \text{ mol/L}$ ; (b)  $c(\text{Al}^{3+}) = 0.017 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Y}^{3+}) = 0.010 \text{ mol/L}$

图 4 溶液浓度对  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  复合粉体的影响

Fig. 4 Effect of solution concentration on  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  composite powder

- [2] 宋杰光, 王芳, 白小波. 包裹型  $\text{ZrB}_2\text{-YAG-Al}_2\text{O}_3$  复相陶瓷的制备及氧化性能研究. 粉末冶金技术, 2011, 29(5): 335-341
- [3] Su H J, Zhang J, Song K. Investigation of the solidification behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG/YSZ}$  ceramic in situ composite with off-eutectic composition. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31: 1233-1239
- [4] Sang Y H, Liu H, Lv Y H, et al. Yttrium aluminum garnet nanoparticles synthesized by nitrate decomposition and their low temperature densification behavior. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 490: 459-462
- [5] Lach R, Haberkorn K, Bucko M, et al. Ceramic matrix composites in the alumina/5-30 vol. % YAG system. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31: 1889-1895
- [6] Zarghani A S, Bozorg K S F, Hanzaki A Z. Wear assessment of  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-composite surface layer produced using friction stir processing. Wear, 2011, 270: 403-412
- [7] Zhou W, Zhao Y G, Li W. Oxidation behavior of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -modified aluminide coating on Ti-6Al-4V alloy. Materials Science and Engineering A, 2007, 458: 34-38
- [8] Lin J, Zhang X H, Wang Z, et al. Microstructure and mechanical properties of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrO}_2$  ceramic. Scripta Materials, 2011, 64: 872-875
- [9] Zhang N, Cai Q K, Ru H Q. Coating of SiC powder with nano YAG phase. Journal of Rare Earths, 2005, 23(3): 299-303
- [10] 杨志, 李新海, 王志兴, 等. 球形  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  表面非均匀成核法包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的研究. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(5): 1703-1708
- [11] Song J G, Li J G, Song J R, et al. Influence of synthesis conditions on  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Y}(\text{OH})_3/\text{ZrB}_2$  composite particles. Surface Review and Letters, 2007, 14(6): 1135-1141

(上接第 249 页)

4) René 95 合金中的碳化物含量高于其它 2 种合金, 其析出规律与 René 88DT 合金的基本一致, 仅析出量和析出温度区间不同; 而 René 104 合金与它们存在一定差别。

#### 参考文献

- [1] 胡本美, 田高峰, 贾成厂, 等. 涡轮盘用高性能粉末高温合金的优化设计探讨. 粉末冶金技术, 2009, 27(4): 292-300
- [2] Gayda J, Gabb T P, Miner R V. Fatigue crack propagation of nickel-base prealloys at  $650^\circ\text{C}$ // NASA/TM-2002-87150, NASA. Washington D C, 1985
- [3] Krueger D D, Kissinger R D, Menzies R G. Development and introduction of a damage tolerant high temperature nickel-base disk alloy René 88DT// Antolokch S D, Stusrud R W, MacKay R A, et al. Superalloy 1992, TMS. Warrendale PA, 1992: 277-286
- [4] Gabb T P, Telesman J, Kantzos P T, et al. Characterization of the temperature capabilities of advanced disk alloy ME3// NASA/TM-2002-211796, NASA. Washington D C, 2002
- [5] Saunders N, Guo Z, Li X, et al. Using Jmatpro to model materials properties and behavior. Journal of Metals, 2003, 55(12): 60-65
- [6] 西姆斯 C T, 斯特劳夫 N S, 黑格尔 W C. 高温合金. 大连: 大连理工大学出版社, 1991
- [7] 王衣, 孙峰, 董显平, 等. 新型 Ni-Co 基高温合金中平衡析出相的热力学研究. 金属学报, 2010, 46(3): 334-339
- [8] Huron E S, Bain K R, Mourer D P, et al. The influence of grain boundary elements of properties and microstructures of P/M nickel base superalloys// Green K A, Pollock T M, Harada H, et al. Superalloy 2004, TMS. Warrendale PA, 2004: 73-81