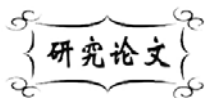


中图分类号: TQ174  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 05-0354-06  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.05.005



# MgO 烧结助剂对 $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 陶瓷力学性能及热膨胀系数的影响

汪 洋<sup>1</sup>, 周媛媛<sup>1</sup>, 李 魁<sup>1</sup>, 刘瑞祥<sup>2</sup>, 周长灵<sup>2</sup>, 刘福田<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022

<sup>2</sup> 山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

**摘 要:** 用共沉淀法制备了  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  陶瓷粉体, 并以 MgO 为烧结助剂, 在 1200°C ~ 1400°C 下烧结制备出  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  陶瓷。研究了 MgO 烧结助剂对  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  陶瓷的物相组成、显微结构、力学性能及热膨胀系数的影响。实验结果表明, 添加适量的 MgO 可以促进  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  陶瓷的烧结, 明显提升其力学性能。尽管 MgO 的添加会产生少量的第二相  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , 但该第二相的生成使  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  陶瓷的热膨胀系数由负值趋近于零。当 MgO 的添加量为 0.30 wt% 时, 所制备的  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  陶瓷综合性能最好: 相对密度为 96.5%, 热膨胀系数为  $-1.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 抗弯强度为 44.2 MPa。

**关键词:**  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  陶瓷; MgO 烧结助剂; 共沉淀法; 热膨胀系数

## The Effects of MgO Addition on Mechanical Properties and Thermal Expansion Coefficient of $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ Ceramics

WANG Yang<sup>1</sup>, ZHOU Yuan-Yuan<sup>1</sup>, LI Kui<sup>1</sup>, LIU Rui-Xiang<sup>2</sup>,  
ZHOU Chang-Ling<sup>2</sup>, LIU Fu-Tian<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China

<sup>2</sup> Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute Co., Ltd., Zibo 25500, China

**Abstract:**  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  (CZP) ceramics were prepared by sintering the  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  powders, synthesized by co-precipitation method, at 1200°C ~ 1400°C with the addition of MgO. The effect of MgO addition on the phase composition, microstructure, mechanical properties and thermal expansion coefficient of the CZP ceramics were studied. The results indicated that proper addition of

收稿日期: 2018-11-30

收到修改稿日期: 2019-04-05

基金项目: 济南大学博士基金 (XBS1632)。

第一作者: 汪 洋 (1993 -), 男, 山东烟台人, 硕士研究生。E-mail: 948689656@qq.com。

通讯作者: 刘福田 (1964 -), 男, 山东青州人, 教授。E-mail: mse\_liuft@ujn.edu.cn。

通讯作者: 周媛媛 (1980 -), 女, 山东平度人, 讲师。E-mail: mse\_zhouyy@ujn.edu.cn。

MgO can promoted the sintering of CZP and the mechanical properties of the prepared ceramics were improved obviously. MgO addition could lead to the formation of a second phase  $Mg_3(PO_4)_2$ , owing to which the thermal expansion coefficient of CZP ceramics was close to zero. The CZP ceramics added with 0.30 wt% MgO showed the best properties: the relative density was 96.5%, the thermal expansion coefficient was  $-1.02 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  and the flexural strength reached 44.2 MPa.

**Keywords:**  $CaZr_4(PO_4)_6$  ceramics; MgO additive; Co-precipitation method; Thermal expansion coefficient

NZP 族磷酸盐材料代表了一族同结构的新型陶瓷材料, 其母体为  $NaZr_2(PO_4)_3$  (简称 NZP) [1,2], 其中的  $Na^+$  可以被许多不同的阳离子取代, 从而形成一系列相同结构类型的衍生物[3,4]。NZP 族磷酸盐陶瓷具有低热膨胀特性和优异的耐热冲击性能[5-7], 在催化剂载体、汽车发动机部件和航空航天技术涂层等许多领域具有良好的应用前景[8-10]。

$CaZr_4(PO_4)_6$  (简称 CZP) 属于 NZP 族磷酸盐陶瓷材料, 其晶体结构是由  $PO_4$  四面体与  $ZrO_6$  八面体通过共顶方式构成三维网络,  $Ca^{2+}$  位于两个  $ZrO_6$  八面体形成的结构空洞中, 属于六方晶系, 空间群为  $R3c$  [11-13]。CZP 陶瓷因具有低膨胀特性和良好的抗热冲击能力而逐渐被人们所重视。Limaye 等人[14]研究了 CZP 的热膨胀性质, 发现 CZP 的  $a$  轴上的热膨胀系数为正值, 而在  $c$  轴上的热膨胀系数为负值, 其体热膨胀系数仅为  $-2.1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ , 是一种负膨胀材料。但 CZP 陶瓷烧结困难、致密度低且力学性能差, 严重限制了其应用。

目前, 如果不使用烧结助剂, CZP 难以烧结致密[15]。本文通过共沉淀法制备 CZP 陶瓷粉体, 并以 MgO 为烧结助剂, 在  $1200^{\circ}C \sim 1400^{\circ}C$  下烧结制备了  $CaZr_4(PO_4)_6$  陶瓷, 研究了 MgO 烧结助剂对 CZP 陶瓷的物相组成、显微结构、力学性能和热膨胀系数的影响。

## 1 实验

采用共沉淀法制备  $CaZr_4(PO_4)_6$  陶瓷粉体。按照  $CaZr_4(PO_4)_6$  化学计量比称量  $CaCO_3$ 、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  和  $(NH_4)_2HPO_4$ 。先将  $CaCO_3$  溶解于  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  水溶液中。将上述溶液逐滴滴加到  $(NH_4)_2HPO_4$  水溶液中, 并在反应过程中滴加氨水, 保持 pH 值在 8.5 左右。反应生成的沉淀物经分离、干燥后, 在  $900^{\circ}C$  煅烧 4 h 得到 CZP 粉体。将 CZP 粉体与 MgO 按照设计的配比进行称量并混合球磨, 经烘干、过筛, 再加入 5 wt% 的 PVA 水溶液进行造粒, 然后干压成型分别得到  $\Phi 10 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  的圆片坯体和  $70 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$  的条状坯体。

将坯体分别在设计的烧结温度 ( $1200^{\circ}C \sim 1400^{\circ}C$ ) 下烧结 4 h, 制备出 CZP 陶瓷。

用阿基米德排水法测量所制备的 CZP 陶瓷试样体积密度; 采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析 ( $2\theta$  角  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ,  $Cu-K\alpha$  靶辐射); 采用 Quanta 250 型扫描电镜观察陶瓷试样的微观形貌; 采用 WDW-100A 万能材料试验机测试试样的抗弯强度; 采用 DIL402PC 型热膨胀仪测试热膨胀系数 (测试温度为室温  $\sim 1000^{\circ}C$ , 升温速率为  $5^{\circ}C/min$ )。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 相对密度和烧结性能分析

图 1 示出了 MgO 添加量对 CZP 陶瓷相对密度的影响规律。从图中可以看出, 当 MgO 的添加量逐渐增加到 0.30 wt% 时, CZP 陶瓷的密度持续增大。MgO 作为烧结助剂可以有效地提高 CZP 陶瓷

的烧结性能。但 MgO 的添加量从 0.30 wt% 增加到 0.60 wt% 时, CZP 陶瓷的致密度逐渐减小。从图中还可以看出, 相对密度受烧结温度的影响较大, 在 1200°C ~ 1300°C 之间时, 随着烧结温度的升高, CZP 陶瓷的密度逐渐增大; 随着烧结温度的继续升高, 密度开始明显降低。最佳的烧结温度为 1300°C。

## 2.2 XRD 分析

图 2 为 1300°C 烧结、不同 MgO 添加量的 CZP 陶瓷 XRD 图谱。将所得到的 XRD 图谱与  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  标准物质衍射卡片 (PDF#33-0321) 进行对照可以看出, 其主要衍射峰所对应的晶面与标准  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  所对应的晶面基本一致。从衍射图中还可以看出, MgO 的添加导致了第二相  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  的生成, 且随着 MgO 添加量增加,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  衍射峰越来越明显。

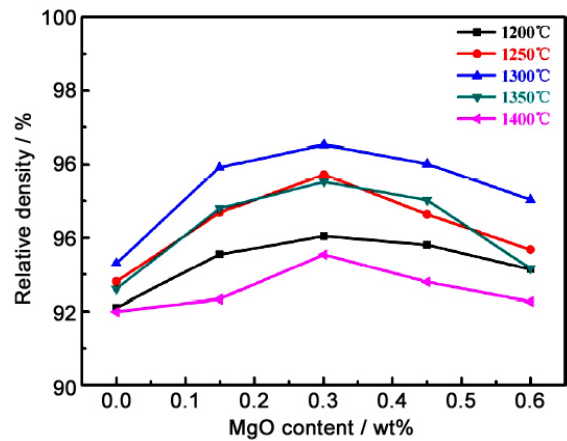


图 1 MgO 添加量对 CZP 陶瓷相对密度的影响  
Figure 1 Relative density of CZP ceramics added with MgO

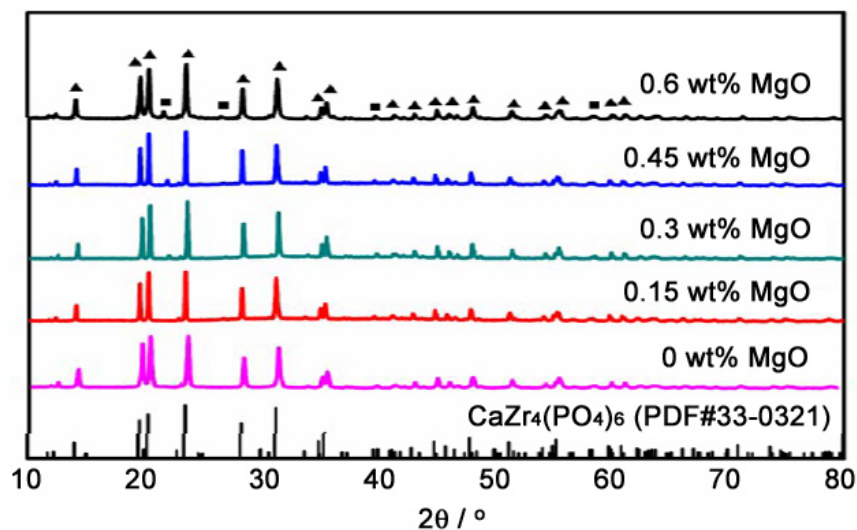


图 2 1450°C 烧结的不同 MgO 添加量 CZP 陶瓷 XRD 图谱 [▲:  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ; ■:  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ]  
Figure 2 XRD patterns of CZP ceramics added with MgO sintered at 1300°C [▲:  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ; ■:  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ]

## 2.3 微观形貌分析

图 3 为不同 MgO 添加量的 CZP 陶瓷微观形貌。可以看出, 纯相 CZP 陶瓷的晶粒粒径大部分在  $1 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ , 有少量气孔存在, 晶粒大小不均匀, 这在一定程度上会影响材料的强度。当 MgO 添加量增加到 0.30 wt% 时, CZP 陶瓷晶粒变大, 孔隙减少且排列紧密, 说明 MgO 的适量添加对于 CZP 陶瓷致密化有促进效果。这是由于 MgO 与 CZP 陶瓷中的  $\text{PO}_4^{3-}$  结合生成第二相  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , 其熔点为 1186°C。当烧结温度高于此  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  相的熔点温度时, 由于液相  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  的存在, CZP 陶瓷的晶粒达到紧密排列, 致密度增加。当 MgO 添加量继续增加时, 晶粒进一步长大, 从而在烧结体内产生微裂纹, 影响了 CZP 陶瓷的致密度。从图 3 (c) 中的 EDS 分析结果可以看出, 标记点 1 中

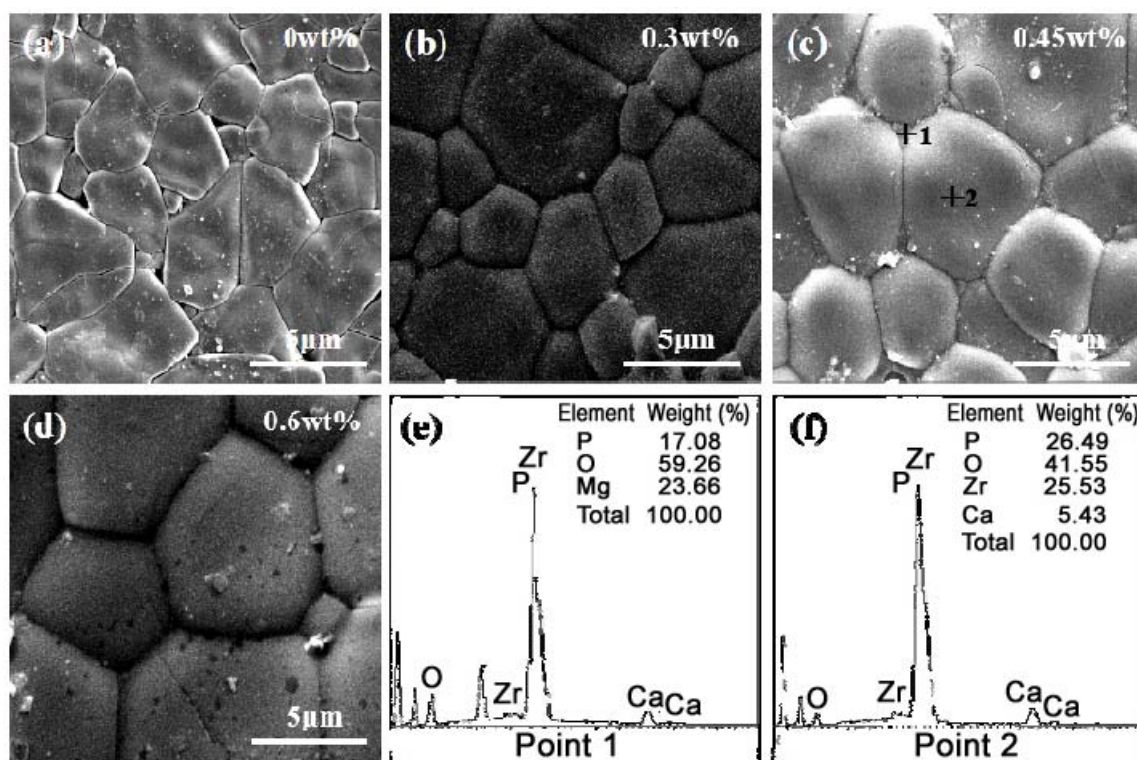


图 3 1300°C 烧结的不同 MgO 添加量 CZP 陶瓷微观形貌和 EDS 分析

Figure 3 SEM images and EDS analysis of CZP ceramics added with MgO sintered at 1300°C

P、O、Mg 元素的质量占比分别为 17.08%、59.26% 和 23.66%，为低熔点相  $Mg_3(PO_4)_2$ ，标记点 2 的成分与主晶相 CZP 基本一致。这说明低熔点相  $Mg_3(PO_4)_2$  主要分布在主晶相 CZP 的晶界上。

## 2.4 抗弯强度分析

图 4 为 1300°C 烧结的不同 MgO 添加量的 CZP 陶瓷的抗弯强度。可以看出，MgO 的添加显著提高了 CZP 陶瓷的抗弯强度。当 MgO 的添加量为 0.30wt% 时，CZP 陶瓷的抗弯强度最大，达到 44.2MPa。而 MgO 的添加量继续增加时，CZP 陶瓷的抗弯强度有所降低。这表明 MgO 的用量过高不利于 CZP 陶瓷抗弯强度的提高。这是因为 MgO 促进陶瓷体致密的原理是液相烧结，由于低熔点相  $Mg_3(PO_4)_2$  的存在，使烧结温度大大下降，致密化速度加快。而 MgO 含量过高会导致微裂纹的产生，从而使 CZP 陶瓷的抗弯强度降低。

## 2.5 热膨胀系数分析

图 5 为 1300°C 烧结的不同 MgO 添加量 CZP 陶瓷的热膨胀曲线和平均热膨胀系数。随着烧结温度的升高，不同 MgO 添加量 CZP 陶瓷的线膨

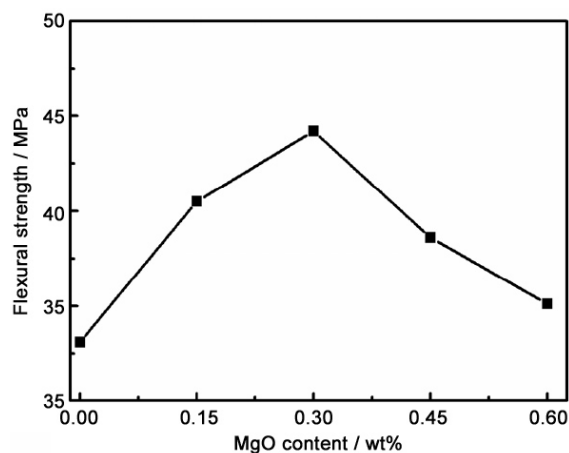


图 4 1300°C 烧结的不同 MgO 添加量 CZP 陶瓷抗弯强度

Figure 4 Flexural strength of CZP ceramics added with MgO sintered at 1300°C

胀率变化趋势基本一致。在  $20^\circ\text{C} \sim 720^\circ\text{C}$  的加热过程中, 随温度的升高, 线膨胀率不断减小, 到  $720^\circ\text{C}$  时达到最低; 在  $720^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  的过程中, 每个组分的线膨胀率随着温度的升高而升高。从图中可以看出, 纯相 CZP 陶瓷的热膨胀系数为  $-2.14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。添加  $0.30 \text{ wt}\%$  MgO 时, 其热膨胀系数为  $-1.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。当 MgO 的添加量为  $0.60 \text{ wt}\%$  时, CZP 陶瓷的热膨胀系数达到  $-1.02 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。这是因为产生的第二相  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  为正热膨胀系数, 与 CZP 复合后形成的复相陶瓷热膨胀系数更趋近于零。

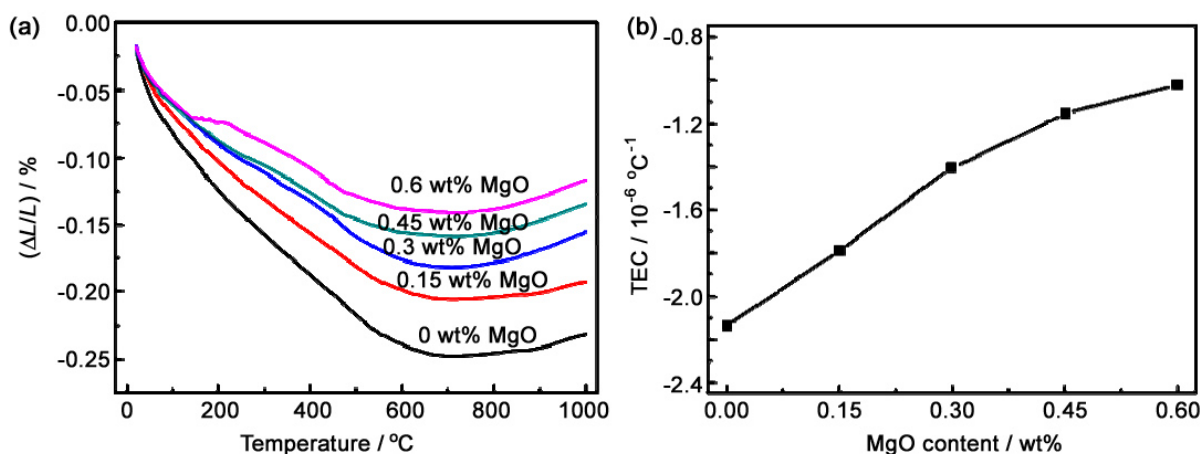


图 5 1300°C 烧结不同 MgO 添加量 CZP 陶瓷的 (a) 热膨胀曲线和 (b) 平均热膨胀系数  
Figure 5 (a) Thermal expansion curves and (b) average thermal expansion coefficient of CZP ceramics added with MgO sintered at 1300°C

### 3 结 论

(1) 通过添加适量烧结助剂 MgO, 并控制适宜的烧结温度, 可实现 CZP 粉体的致密烧结, 获得具有良好烧结特性、良好力学性能及低热膨胀系数的 CZP 陶瓷。

(2) 因有第二相  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  生成, MgO 的添加可以促进 CZP 晶粒的生长, 有效减少气孔。当 MgO 的添加量为  $0.30 \text{ wt}\%$  时, CZP 陶瓷的相对密度达到 96.5%, 抗弯强度为 44.2 MPa。但添加过量的 MgO 会导致 CZP 陶瓷中产生微裂纹, 从而影响其力学性能。

(3) MgO 的添加可以显著改变和调整 CZP 陶瓷的热膨胀系数。随着 MgO 添加量的增加, CZP 陶瓷热膨胀系数逐渐趋近于零。

### 参考文献

- [1] CHAKRABORTYA N, BASUA D, FISCHER W. Thermal expansion of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  ceramics [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2005, 25: 1885–1893.
- [2] OIKONOMOU P, DEDELOUDIS C, STOURNARAS C. [NZP]: A new family of ceramics with low thermal expansion and tunable properties [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2007, 27: 1253–1258.
- [3] OHYA Y, SHU Y, Ban T. Thermal expansion and mechanical properties of self-reinforced aluminum titanate ceramics with elongated grains [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2017, 37: 1673–1680.
- [4] ASABINA E, LUKUTSOV A, PETKOV V. Study of exchange processes on framework phosphates of

- NZP type [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2012, 85: 875–879.
- [5] REGA D, AGRAWAL D, HUANG C. Microstructure and microcracking behavior of barium zirconium phosphate ( $\text{BaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ ) ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 2406–2412.
- [6] 缪斌. 堇青石基低膨胀陶瓷材料研究[J]. 现代技术陶瓷, 1996, 4: 14–17.
- [7] 陈玉清, 韩高荣, 格曼珍, 等. NZP 组成与显微结构对其导热系数的影响[J]. 现代技术陶瓷, 1997, 4: 17–19.
- [8] RIBERO D, SEYMOUR K, KRIVEN W. Synthesis of  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  by the inorganic-organic steric entrapment method and its thermal expansion behavior [J]. Journal of the American Ceramics Society, 2016, 99: 3586–3593.
- [9] SENBHAGARAMAN S, GURU T, UMARJI A. Structural refinement using high-resolution powder X-ray diffraction data of  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ , a low-thermal-expansion material [J]. Journal of Materials Chemistry, 1993, 3: 309–314.
- [10] ROY R, AGRAWAL D, ALAMO J. [CTP]: A new structural family of near-zero expansion ceramics [J]. Materials Research, 1984, 19: 471–477.
- [11] WANG Y, ZHOU YY, SONG YY, et al. Mechanical and thermal expansion studies on  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_{4-x}\text{Ti}_x\text{P}_6\text{O}_{24}$  ceramics [J]. Ceramics International, 2018, 44: 16698–16702.
- [12] MASCHIO S, BACHIORRINI A, LUCCHINI E. Synthesis sintering and thermal expansion of porous low expansion ceramics [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2004, 24: 3535–3540.
- [13] LIU XS, LI F, SONG WB, et al. Control of reaction processes for rapid synthesis of low-thermal-expansion  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$  ceramics [J]. Ceramics International, 2014, 40: 6013–6020.
- [14] LIMAYE Y, AGRAWAL D, ROY R. Synthesis, sintering and thermal expansion of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ : an ultra-low expansion ceramic system [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26: 93–98.
- [15] 顾雷, 李恺, 刘宁, 等. CZP 陶瓷的烧结特性与抗热冲击性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39: 1968–1973.
- [16] 韩龙. MgO 添加剂对  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  陶瓷力学及介电性能影响研究[J]. 中国陶瓷, 2010, 46: 22–24.