

# TiO<sub>2</sub> 表面包覆对氧化镁陶瓷烧结性能及抗热震性能的影响

于 恣<sup>1</sup>, 罗旭东<sup>1,2</sup>, 张国栋<sup>1</sup>, 谢志鹏<sup>2</sup>, 冯 东<sup>1</sup>, 韩 露<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 以纳米氧化镁为主要原料, 利用硫酸钛、氨水, 采用共沉淀方法, 在纳米氧化镁表面实现 TiO<sub>2</sub> 前驱体的表面包覆。分别在 1450 和 1550 °C 制备高性能氧化镁陶瓷。通过 XRD、SEM、致密性和抗热震性检测来探究氧化镁陶瓷的物相组成、显微结构及抗热震行为。研究 TiO<sub>2</sub> 添加剂对氧化镁陶瓷烧结性及抗热震性的影响。结果表明: TiO<sub>2</sub> 与氧化镁生成正钛酸镁(Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>)与偏钛酸镁(MgTiO<sub>3</sub>), 生长在方镁石晶界处, 阻碍晶粒长大; 烧结后试样线变化率与相对密度均呈先增大后减小的趋势, 当 TiO<sub>2</sub> 的加入量为 4% 烧结温度为 1550 °C 时试样的相对密度达到最大, 为 98.64%。说明一定量的 TiO<sub>2</sub> 的掺杂对氧化镁陶瓷的烧结具有促进作用。显微结构中钛酸镁的生成削弱了因热震造成的裂纹尖端应力, 裂纹伸展得到控制, 使氧化镁陶瓷的抗热震稳定性提高。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 前驱体; 共沉淀法; 促烧剂; 抗热震稳定性

中图分类号: TQ174.75<sup>+</sup>8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-264-05

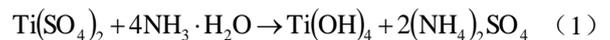
氧化镁陶瓷具有高熔点、耐碱性侵蚀等优点, 可用作冶炼金属用的坩埚和热电偶保护套管等。但是因其热膨胀系数偏大, 导致烧结性能和抗热震稳定性并不理想<sup>[1]</sup>。为了改善氧化镁陶瓷的抗热震稳定性, 张聘<sup>[2]</sup>等在 MgO 陶瓷基体中加入了混合稀土氧化物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 等添加剂结果表明稀土氧化物和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 均能有效提高 MgO 陶瓷的抗热震性能。C. Aksel<sup>[3]</sup>等向 MgO 中添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 提高了其机械性能。TiO<sub>2</sub> 作为烧结助剂也被人甚为关注, 可有效地提高材料的性能<sup>[4-6]</sup>。在制备混合粉体的众多方法中, 共沉淀法工艺简单、生产成本低, 反应可以达到分子水平上的高度均匀<sup>[7]</sup>。A. Banerjee<sup>[8]</sup>和 H. Reverón<sup>[9]</sup>等通过共沉淀的方法制备出尖晶石前驱体和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体, 均得到良好效果。本研究也通过共沉淀的方式将单相二氧化钛的前驱体 Ti(OH)<sub>4</sub> 包覆在纳米氧化镁表面, 经 1450 与 1550 °C 烧结, 研究其对 MgO 陶瓷烧结及抗热震性能的影响。

## 1 实 验

纳米氧化镁粉 (粒径  $d_{50}=30$  nm, 规格 TBD-M01 无锡拓博达钛白有限公司); 硫酸钛 (Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, AR, 分子量 239.99, 国药集团化学试剂有限公司);

氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, AR, 分子量 35.05, 沈阳新东试剂厂); 结合剂为自制聚乙烯醇 (含量为 5%, 质量分数)。

实验以无添加剂的纳米氧化镁粉体作为基础组成 (质量分数, %), 记为 0#; 以 TiO<sub>2</sub> 添加量分别为 2%、4%、6%、8% 为目标配方, 利用方程式(1)计算所需硫酸钛的质量。试样分别标记为 1#~4#。



按照实验配方首先制备相应浓度的硫酸钛溶液, 后向溶液中加入纳米氧化镁粉体, 利用超声波分析仪进行均匀混合。再使用氨水制造碱性环境(pH=10)。将物料通过 HJ-6A 型数显多头磁力搅拌器进行混合。对混合后的悬浊液进行抽滤, 得到沉淀物料。将 1#~4# 配方物料置于 Senco R205 式旋转蒸发器中, 加入正戊醇 (浸没物料的 2/3) 进行共沸蒸馏, 制得由 TiO<sub>2</sub> 前驱体(Ti(OH)<sub>4</sub>)包覆的氧化镁粉体; 后将粉体物料在马弗炉中以 600 °C 进行预烧, 保温 2 h; 将预烧后的物料与聚乙烯醇共同研磨、造粒, 试样为干压成形, 大小  $\Phi 20$  mm×4 mm, 成形压力 8 MPa; 试样在 110 °C 条件下烘干 12 h; 干燥后试样分别在 1450 和 1550 °C 条件下进行烧成热处理, 保温 2 h。试样随炉自然冷却。

使用荷兰 X'pert-Powder 型 X 射线衍射仪对烧结

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51402143, 51504133)

作者简介: 于 恣, 女, 1991 年生, 硕士, 辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院, 辽宁 鞍山 114051, E-mail: 46784817@qq.com

后试样进行物相分析 (Cu K $\alpha_1$  辐射, 管压: 40 kV, 管流: 40 mA, 步长 0.02°, 扫描范围 10°~90°)。采用德国 Zeiss 场发射扫描电镜观察烧后试样微观结构。按照 QB/T 1548-1992 测量烧结试样的线收缩率。利用阿基米得排水法测量并计算烧后试样的体积密度, 并由公式(2)、(3)计算试样对应的相对密度。对所得试样进行 1000 °C 水冷热循环, 计算直至试样开裂所需热震次数。

$$\rho_{\text{Rel}} = \rho_{\text{Measured}} / \rho_{\text{Theory}} \quad (2)$$

$$\rho_{\text{Theory}} = (\rho_A \cdot X_A + \rho_B \cdot X_B + \rho_C \cdot X_C) / 100 \quad (3)$$

式中,  $\rho_{\text{Rel}}$  (%),  $\rho_{\text{Theory}}$  (g/cm<sup>3</sup>),  $\rho_{\text{Measured}}$  (g/cm<sup>3</sup>), 分别为相对密度、理论密度和测量密度,  $\rho_i$  (g/cm<sup>3</sup>),  $X_i$  (vol%) 分别为各组成的密度和体积分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 对氧化镁陶瓷烧结性能的影响

图 1a 为不同 TiO<sub>2</sub> 加入量对试样烧后线收缩率的影响。根据烧后试样的线收缩率所呈趋势可以看出, 随 TiO<sub>2</sub> 加入量的增加, 烧后试样的线收缩率呈先增大后减小的态势。添加量在 2%、4% (质量分数, 下同) 时线收缩率有显著增加, 之后逐渐减小; 这说明 TiO<sub>2</sub> 的添加量在 0%~4% 时, 对氧化镁陶瓷烧结具有较好的促进作用, 而添加量在 4%~8% 时, 这种促进作用逐渐减弱。这是由于 TiO<sub>2</sub> 加入量大于 6% 时, 生成较多的 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (见图 4), 该反应将造成试样体积发生膨胀<sup>[10]</sup>, 随着 TiO<sub>2</sub> 添加量的增多体积膨胀效应越为明显, 进而抵消了一部分烧结收缩, 故在 TiO<sub>2</sub> 添加量大于 6% 时烧后试样的线收缩率出现下降的趋势。另外, 1550 °C 下烧后试样的线收缩率较 1450 °C 下烧后试样偏高; 说明较高温下, TiO<sub>2</sub> 对氧化镁陶瓷烧结的促进作用更为明显。原因在于, 烧成温度与晶体结合紧密程度成正比。而且 TiO<sub>2</sub> 为高熔物, 分布于晶界处 (见图 7c), 导致晶粒间结合更加紧密, 烧结更加完全。

图 1b 为不同 TiO<sub>2</sub> 加入量对烧后试样相对密度的影响。由图可知, 当 TiO<sub>2</sub> 加入量低于 6% 时, 烧后试样的相对密度随 TiO<sub>2</sub> 添加量的增大及烧结温度的升高呈上升趋势。1550 °C 下烧结试样的相对密度高于 1450 °C 下烧结试样。这是由于煅烧温度越高, 越有利于试样内部气孔的消除, 提高了试样的相对密度。1550 °C 烧后试样的相对密度在 TiO<sub>2</sub> 添加量为 6% 时获得最大值, 98.64%, 表明加入适量的 TiO<sub>2</sub> 可以起到促进烧结的作用。其原因在于 Mg<sup>2+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 2 种离子半径  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.065 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.068 \text{ nm}$  很接近, 后者比较容易固溶于 MgO 中, 结果使空位浓度增大而且产生错位, 从而促进 MgO 的扩散烧结。另外, TiO<sub>2</sub> 与 MgO 反应

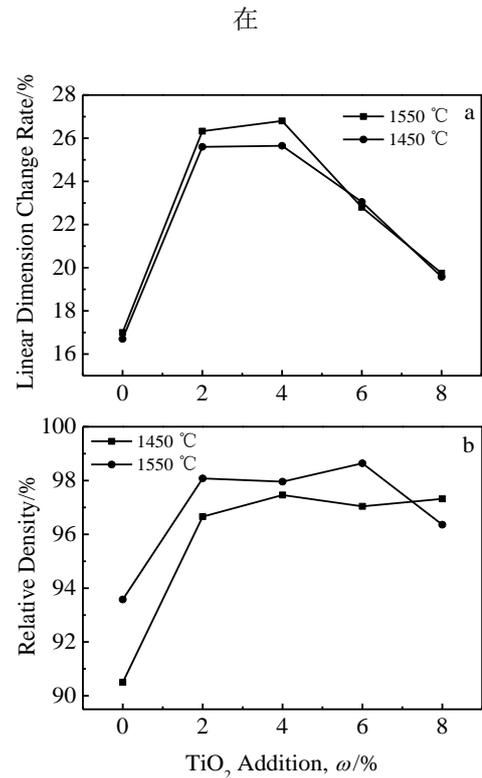


图 1 TiO<sub>2</sub> 对烧后试样线变化率及相对密度的影响

Fig.1 Effect of TiO<sub>2</sub> on linear dimension change rate (a) and relative density (b) of sintered samples

晶粒间界处生成 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 和 MgTiO<sub>3</sub>, 其熔点较低, 促进了 MgO 的致密化。并且, H. S. Tripathi<sup>[11]</sup> 等人发现降低 MgO 粉体的初始粒度, 有助于提高该粉体的烧结性能, 烧后试样的密度越大。本实验采用预烧后的纳米 MgO 为原料, 所以对于提高试样的相对密度是有好处的。温度升高, 促进晶粒长大, 使晶粒之间结合更加紧密, 从而导致试样的致密度升高。

图 2 为 MgTiO<sub>3</sub> 与 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 反应 Gibbs 自由能与

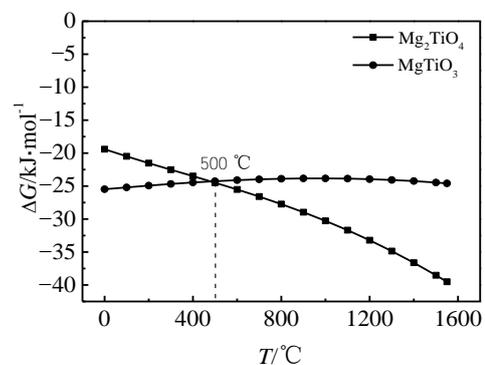


图 2 MgTiO<sub>3</sub>、Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 的反应吉布斯自由能与温度的关系

Fig.2 Relation between Gibbs free energy and sintering

temperature of  $MgTiO_3$  and  $Mg_2TiO_4$

烧结温度的关系。由图可知,  $MgTiO_3$  和  $Mg_2TiO_4$  的  $\Delta G$  随着温度的升高分别呈平缓上升和逐渐下降的趋势; 图中两条曲线在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时出现交集, 说明在此烧结温度下 2 种物质同时生成; 在  $0\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  时  $MgTiO_3$  的反应 Gibbs 自由能小于  $Mg_2TiO_4$  的反应 Gibbs 自由能, 所以更容易生成; 同理, 在  $500\sim 1550\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $Mg_2TiO_4$  更容易生成。

### 2.2 $TiO_2$ 对氧化镁陶瓷抗热震稳定性的影响

图 3 为使用水冷法在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  热震条件下烧后试样的热震次数。由图得知, 随  $TiO_2$  加入量的增大, 试样的热震次数大体呈上升的态势。分析认为,  $MgO$  的热膨胀系数较大, 弹性模量较小, 抗热震稳定性差。在温度升高的情况下, 热膨胀系数也随之升高, 所以在不同热处理温度下, 无添加剂试样的抗热震稳定性均最差。随后逐渐加入  $TiO_2$  添加剂, 生成钛酸镁相, 其热膨胀系数小于  $MgO$ ; 尖晶石型结构中,  $Ti-O$ 、 $Mg-O$  都是键强较大的离子键, 结构比较牢固<sup>[12]</sup>。另外, 含有 4%、6%  $TiO_2$  的试样相对密度较大, 强度相对较大, 也会提高材料的抗热震能力。

由于淬火, 试样表面出现拉应力。假设试样被无限程度上的快速淬火, 那么试样内部的热传递是近乎不存在的, 此时试样的表面应力可由方程(4)来表示:

$$\sigma_{st} = E\Delta T\alpha/(1-\nu) \quad (4)$$

式中,  $\alpha(\text{m/K})$  代表热膨胀系数,  $\Delta T=(T-T_0)$ , 单位  $^\circ\text{C}$ ,  $E(\text{MPa})$  是材料的弹性模量,  $\nu$  是泊松比。由此公式可知, 弹性模量和热膨胀系数较小的话, 抗热震稳定性较好。方镁石具有比  $MgTiO_3$  和  $Mg_2TiO_4$  更大的热膨胀系数。因此, 方镁石在淬火过程中会产生较大的表面应力。

图 4 中 0# 试样的主晶相为方镁石, 具有较大的表面应力, 所以其抗热震稳定性最差。当添加  $TiO_2$  之

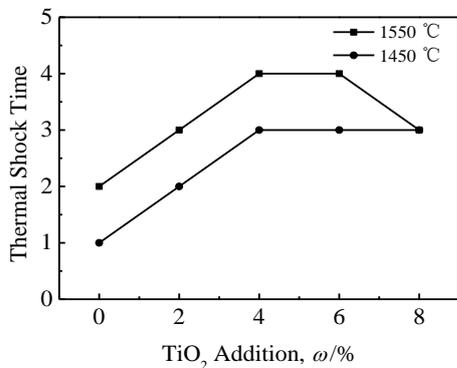


图 3 1450 和 1550  $^\circ\text{C}$  不同  $TiO_2$  加入量对烧后试样抗热震稳定性的影响

Fig.3 Effect of different contents of  $TiO_2$  on the thermal shock

resistance of samples sintered at 1450 and 1550  $^\circ\text{C}$

后,  $MgTiO_3$  和  $Mg_2TiO_4$  生长在方镁石晶界处。方镁石和  $MgTiO_3$  与  $Mg_2TiO_4$  的热膨胀系数之间存在较大差异<sup>[13]</sup>, 这会引起热膨胀系数失配, 从而削弱热震过程中热应力产生的影响。因此,  $TiO_2$  提高了氧化镁基陶瓷的抗热震性能。

### 2.3 物相分析

图 4 为 1450  $^\circ\text{C}$ 、1550  $^\circ\text{C}$  0#~4# 烧后试样 XRD 图谱。图中 0# 试样只含有方镁石相, 且特征峰明显。逐渐加入  $TiO_2$  后,  $Mg_2TiO_4$  与  $MgTiO_3$  作为新相出现并逐渐增多。两图相比较而言, 1550  $^\circ\text{C}$  下有较多  $Mg_2TiO_4$  生成。 $Mg_2TiO_4$  的烧结温度为 1450  $^\circ\text{C}$ , 所以在高温下更利于其生成。在  $TiO_2$  和  $MgO$  的固溶范围内,  $TiO_2$  会与  $MgO$  发生固溶反应, 其缺陷反应方程式如 (5) 所示, 所以也有  $MgTiO_3$  生成。随着  $TiO_2$  加入量的增多,  $MgTiO_3$  的峰逐渐向  $Mg_2TiO_4$  偏移。在同一烧结温度下,  $TiO_2$  含量越高, 方镁石衍射峰的峰形越尖锐, 说明  $TiO_2$  可以促进方镁石的烧结, 并且  $TiO_2$  固溶到  $MgO$  中, 会增加阳离子空位的浓度, 从而也可以促进  $MgO$  陶瓷的烧结。



图 5 为试样烧结过程示意图。采用共沉淀法将  $TiO_2$  先驱体  $Ti(OH)_4$  包覆在  $MgO$  颗粒表面。经 600  $^\circ\text{C}$  煅烧, 包覆层由  $Ti(OH)_4$  分解转化为  $TiO_2$ 。进一步烧结,  $MgO$  与  $TiO_2$  发生反应, 生成  $MgTiO_3$  与  $Mg_2TiO_4$

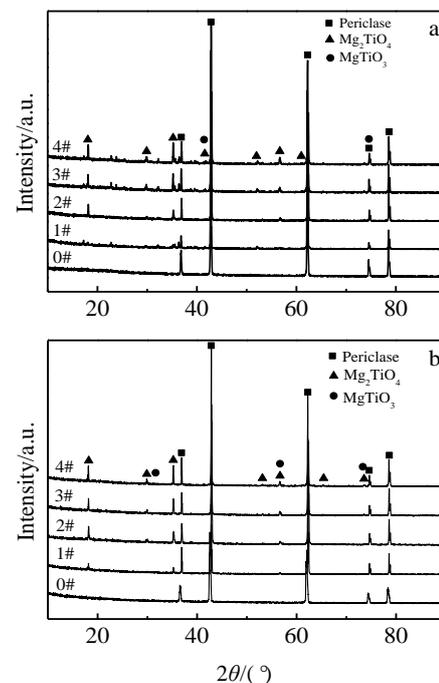


图 4 1450 及 1550  $^\circ\text{C}$  0#~4# 烧后试样 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of 0#~4# specimens sintered at 1450  $^\circ\text{C}$  (a)

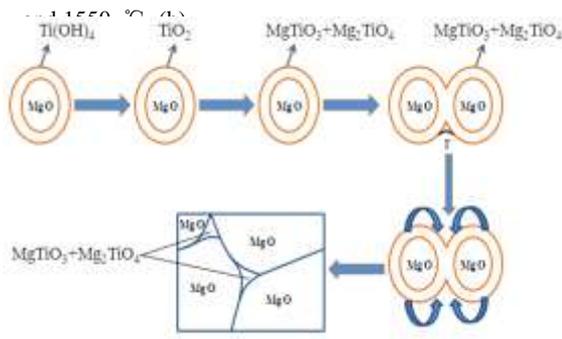


图 5 烧结过程示意图

Fig.5 Diagram of sintering process

(见图 2、图 4)。同时, 烧结过程中, 方镁石颗粒外部的包覆层率先形成烧结颈 (*r*), 而后包覆层逐渐向方镁石晶间聚集, 最终聚合在晶间三角区内。

### 2.4 显微结构分析

图 6 为 4#配方未经预烧的粉料 SEM 照片。图中

白色球状颗粒为 Ti(OH)<sub>4</sub>, 而片状形貌的物质为 Mg(OH)<sub>2</sub>。从图中可以看出, Ti(OH)<sub>4</sub> 颗粒分布在 Mg(OH)<sub>2</sub> 表面, 且较为均匀。可以推断, 在 600 °C 预烧后, TiO<sub>2</sub> 会部分包覆在 MgO 颗粒表面。

图 7 为 1#(图 7a)、3#(图 7b) 在 1550 °C 下烧后试样和 1# (图 7c) 在 1450 °C 下烧后的断面 SEM 照片。

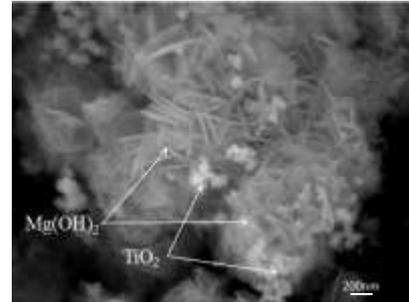


图 6 未经预烧的 4#配方粉料 SEM 照片

Fig.6 SEM image of 4# powders without presintering

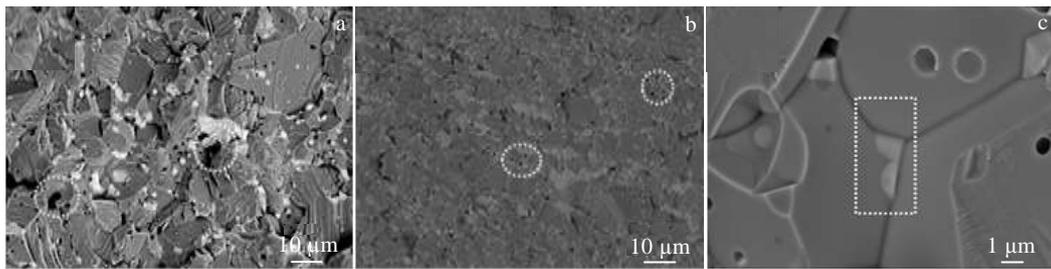


图 7 烧结后试样断口 SEM 照片

Fig.7 SEM images of fracture surfaces of 1# (a), 3# (b) specimens sintered at 1550 °C, and 1# specimen sintered at 1450 °C (c)

从图中可以看出, 图 7a 试样断口处存在较多气孔, 且气孔孔径与晶粒尺寸均较大; 图 7b 试样气孔明显缩小并减少, 晶粒尺寸变小, 结构更为致密。由公式(6):

$$\sigma = \sigma_0 + kyd^{-1/2} \quad (6)$$

可推断得出, 细化晶粒尺寸可以提高试样的断裂强度, 也可促使晶界间应力增强, 间接提高了试样的抗热震稳定性 (其中 *d*(mm) 为晶体的平均粒径,  $\sigma$ (N) 为材料固有的屈服应力, *k* 是常数)。图 7c 中白色框中为钛酸镁, 聚集在晶界位置。TiO<sub>2</sub> 与方镁石相形成了固溶体, 均匀分布在方镁石晶界处, 提高了试样的致密度。另外, 由于烧结温度高, 促进晶粒生长, 促使气孔排除。说明 TiO<sub>2</sub> 的添加可以促进试样的烧结。另外, 由于 TiO<sub>2</sub> 与方镁石相可形成固溶体, 从而产生离子缺位等缺陷, 晶格扭曲之后, 对固相烧结的活化作用增强, 试样的烧结性能得到改善。

图 8 为 3#试样经 1550 °C 烧结热震后断口处 SEM

照片。图 8a 中裂纹明显为穿晶断裂。图 8b 中裂纹断

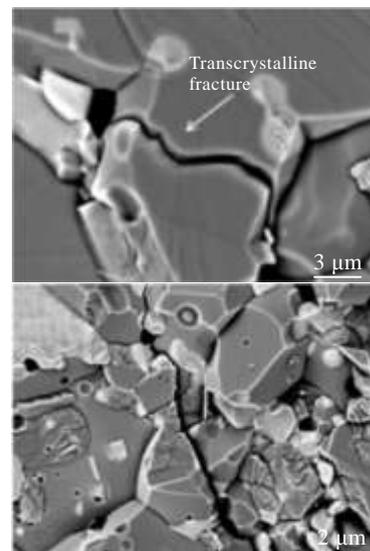


图 8 3#试样经 1550 °C 烧结后断口 SEM 照片

Fig.8 SEM images of fracture surface of 3# sintered samples at 1550 °C 裂模式也为穿晶断裂, 并且裂纹走向分岔曲折。裂纹扩展中的穿晶断裂模式, 需要消耗更多的能量, 所以热震过程中热应力产生的裂纹难以扩展成足以使试样断裂的大尺寸裂纹, 这对于提高氧化镁陶瓷的抗热震稳定性大有益处。图 8b 中裂纹曲折, 说明 TiO<sub>2</sub> 的加入可以减缓裂纹的尖端应力, 并且生成的钛酸镁生长在晶界处, 可以起到钉扎作用, 使裂纹钝化或停止延伸。这也对试样的抗热震稳定性能有利。

### 3 结 论

1) 随着 TiO<sub>2</sub> 加入量的增多, 生成 MgTiO<sub>3</sub> 和 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 使试样相对密度增大, 在 1550 °C 烧结 TiO<sub>2</sub> 加入量为 6% 时达到最大, 为 98.64%。

2) 在 1550 °C 下 TiO<sub>2</sub> 加入量为 4% 时, 试样抗热震稳定性最好。热震后的微观结构中出现穿晶断裂现象, 说明生成的 MgTiO<sub>3</sub> 和 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 有效阻碍裂纹延伸, TiO<sub>2</sub> 的加入可以促进 MgO 陶瓷的烧结, 并提高其抗热震稳定性。

#### 参考文献 References

[1] Li M T, Zhou N N, Luo X D *et al. Mater Chem Phys*[J], 2015, 175: 6

- [2] Zhang Cheng(张 骋), Huang Dexin(黄德信), Xu Bing(徐 兵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 1232
- [3] Aksel C, Rand B, Riley F L *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2002, 22(5): 745
- [4] Nath M, Tripathi H S. *Ceram Inter*[J], 2015, 41(2): 3109
- [5] Dudczig S, Veres D, Aneziris C G *et al. Ceram Inter*[J], 2012, 38(3): 2011
- [6] Mohammad-Rahimi R, Rezaie H R, Nemati A. *Ceram Inter*[J], 2011, 37(5): 1681
- [7] Li Xingmin(李兴民). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Baoding: Hebei University, 2006
- [8] Banerjee A, Das S, Misra S *et al. Ceram Inter*[J], 2009, 35(1): 381
- [9] Reverón H, Gutiérrez-Campos D, Rodríguez R M *et al. Mater Lett*[J], 2002, 56(1-2): 97
- [10] Sarkar R, Das S K, Banerjee G. *Ceram Inter*[J], 2003, 29(1): 55
- [11] Tripathi H S, Mukherjee B, Das S *et al. Ceram Inter*[J], 2003, 29: 915
- [12] Yu Min(于 恣). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2017
- [13] Li Mingzhong(李明忠). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2003

## Effect of TiO<sub>2</sub> Coating on Sintering Properties and Thermal Shock Properties of MgO Ceramic

Yu Min<sup>1</sup>, Luo Xudong<sup>1,2</sup>, Zhang Guodong<sup>1</sup>, Xie Zhipeng<sup>2</sup>, Feng Dong<sup>1</sup>, Han Lu<sup>1</sup>

(1. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Magnesia ceramic with excellent sintering properties and thermal shock resistance was prepared by a coprecipitation method, with the nano magnesia, titanium (IV) sulfate and ammonia water as raw materials which were sintered at 1450 and 1550 °C. The phase composition, microstructure and thermal shock resistance were characterized by the XRD, SEM, compactness and thermal shock resistance tests. The effect of TiO<sub>2</sub> on sintering property and thermal shock property of magnesia ceramics were studied. The result shows that Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and MgTiO<sub>3</sub> are generated by TiO<sub>2</sub> and MgO which is in the grain boundaries to hinder the growth of the grain. The linear change rate and relative density of the sintering samples increase first and then decrease. When the content of TiO<sub>2</sub> is 4% and the sintering temperature is 1550 °C, the relative density of the sample is maximum, 98.64%. It illustrates that the sintering process of MgO ceramic is promoted by TiO<sub>2</sub>. The Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and MgTiO<sub>3</sub> in the grain boundaries slow the tip stress of the cracks and hinder the cracks extension, thus improving the thermal shock behavior of MgO ceramic effectively.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> precursor; co-precipitation; sintering aid; thermal shock resistance

