

LiTaO₃ 颗粒增韧 Al₂O₃ 陶瓷复合材料的制备与性能

Fabrication and Properties of Alumina Ceramics Toughened by Lithium Tantalate Particles

刘艳改, 周 玉, 贾德昌 (哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

LIU Yan-gai, ZHOU Yu, JIA De-chang

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 通过冷等静压成型空气气氛下无压烧结把 LiTaO₃ 压电陶瓷颗粒作为增韧相引入 Al₂O₃ 结构陶瓷。结果发现, LiTaO₃ 与 Al₂O₃ 在 1300℃ 烧结后能稳定共存, LiTaO₃ 颗粒弥散均匀分布; LiTaO₃ 的加入改善了 Al₂O₃ 陶瓷的烧结性能; LiTaO₃ 颗粒含量适中的 Al₂O₃ 基陶瓷复合材料的力学性能显著提高。

关键词: Al₂O₃; 陶瓷复合材料; LiTaO₃; 增韧

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 06-0040-03

Abstract: LiTaO₃ piezoelectric secondary phase as reinforcement was incorporated and dispersed in Al₂O₃ structural ceramic matrix by cold isostatic pressing (CIP) and pressureless sintering in air. It is shown that LiTaO₃ is phase compatible with Al₂O₃ matrix at 1300℃. The addition of LiTaO₃ improves the sinterability of Al₂O₃ ceramics. The Al₂O₃ matrix ceramic composite with modest amount of LiTaO₃ addition shows a significant increase in mechanical properties.

Key words: Al₂O₃; ceramic composite; LiTaO₃; toughening

结构陶瓷的韧化, 如 ZrO₂ 相变韧化^[1]、弥散颗粒韧化^[2]、微裂纹韧化^[3]、纤维或晶须韧化^[4] 以及晶粒纳米化韧化^[5] 等, 使陶瓷的性能得到显著改善。对于铁电材料, 外加电场或压应力能引起其电畴运动, 这对材料韧性的改善也起到一定的作用^[6]。考虑到压电陶瓷中的压电效应和电畴运动, Chen 等人^[7] 提出一种新的韧化结构陶瓷材料的途径——把压电陶瓷颗粒作为增韧相引入结构陶瓷, 利用压电相的压电效应或电畴运动来提高结构陶瓷的韧性, 但压电相易与陶瓷基体反应生成非铁电相, 限制了对这种韧化机制的深入探讨。为了寻找稳定共存的体系, 我们把压电性能良好、机电耦合系数大的 LiTaO₃ 作为压电增韧相引入 Al₂O₃ 陶瓷, 对其物相组成、微观组织及力学性能进行了研究。

1 实验材料与实验方法

1.1 实验材料

实验用 Al₂O₃ 与 LiTaO₃ 粉末均为分析纯, 分别购自北京建材院高技术陶瓷所和宁夏东方钽业股份有限公司, 其粒度分别约为 2μm 和 6μm, 压电相 LiTaO₃ 的含量按 0%, 5%, 10%, 15% 和 20% 体

积分数变化, 代号分别为纯 Al₂O₃, 5LA, 10LA, 15LA 和 20LA。

1.2 实验方法

将称量好的粉末用氧化铝陶瓷球磨湿混 24h, 烘干后装入橡胶套中压实, 把粉料中的气体排出, 以防止冷等静压后材料中出现裂纹。然后在 200MPa 的条件下冷等静压成型, 最后在硅钼棒电阻炉中无压烧结。试样密度采用阿基米德法测定。在日本理光电机 D/max-γB 型 X 射线衍射仪上采用 Cu Kα 射线扫描进行物相分析。在日立 S-570 型扫描电镜上进行断口形貌观察。在 Instron-1186 型万能试验机上分别采用三点弯曲法与单边缺口梁法测定材料的抗弯强度与断裂韧性。

2 实验结果与分析

2.1 物相分析

图 1 为 200MPa 冷等静压成型不同温度空气气氛下无压烧结 10LA 试样的 X 射线衍射图谱。该材料所有的 XRD 衍射峰均为 Al₂O₃ 或 LiTaO₃, 无新的反应相衍射峰出现, 说明压电相 LiTaO₃ 能稳定存在于 Al₂O₃ 陶瓷基体中。这是探讨压电陶瓷颗粒对结构陶

瓷力学行为作用机制的关键问题之一, 在本实验中该问题得到妥善解决。

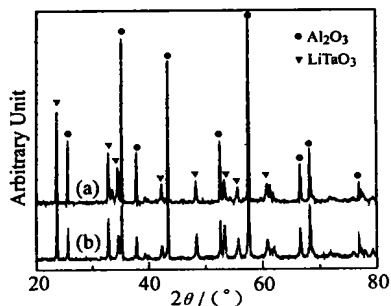


图1 10LA 试样的X射线图谱 (a) 1300 ; (b) 1500

Fig.1 X ray diffraction pattern of 10LA ceramic composite sintered at (a) 1300 ; (b) 1500

2.2 制备工艺的优化

图2为200MPa冷等静压成型10LA陶瓷复合材料的致密度随烧结温度(保温3h)的变化曲线。在相同的冷等静压成型条件下,随着烧结温度的升高,复合材料的致密度先增大后减小。1300(保温3h)无压烧结10LA陶瓷复合材料的致密度最高,达到97.6%。烧结温度低于1300时,材料不能充分烧结,造成致密化困难;烧结温度高于1400时,压电相LiTaO₃呈网状分布在Al₂O₃基体晶界(如图3),这是由于Al₂O₃的存在促使压电相LiTaO₃(熔点为1650)在较低温度下熔化的结果,另外由于基体晶粒长大阻力减小,晶粒迅速长大粗化,易将气孔封闭包容在其中,从而使材料的致密度降低。压电相呈网状分布在基体晶界,基体晶粒粗化,对材料的力学性能不利,因此必须避免这种微观组织的形成。

根据上述实验结果,LA系陶瓷复合材料无压烧结的最适宜温度为1300,在此温度烧结,材料的致密度最高,而且压电相LiTaO₃分布均匀。

2.3 LA系陶瓷复合材料的微观组织

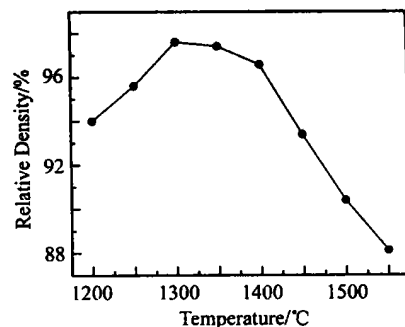


图2 10LA 陶瓷复合材料的致密度随烧结温度的变化曲线

Fig.2 Relative density of 10LA ceramic composite vs sintering temperature



图3 20LA 陶瓷复合材料的SEM断口形貌

Fig.3 SEM fractograph of 20LA ceramic composite

纯Al₂O₃陶瓷的烧结温度在1500以上,在1300它几乎未发生烧结,压电相LiTaO₃的加入改善了它的烧结性能。200MPa冷等静压成型,1300(保温3h)空气气氛下无压烧结制备的LA系陶瓷复合材料,压电相LiTaO₃颗粒在基体中弥散均匀分布,基体Al₂O₃陶瓷晶粒均匀细小,见图4。5LA陶瓷复合材料中孔洞最少,烧结性能最好。随压电相LiTaO₃含量的提高,LiTaO₃颗粒团聚机会增大。

2.4 LA系陶瓷复合材料的力学性能

图5为200MPa冷等静压成型1300(保温3h)

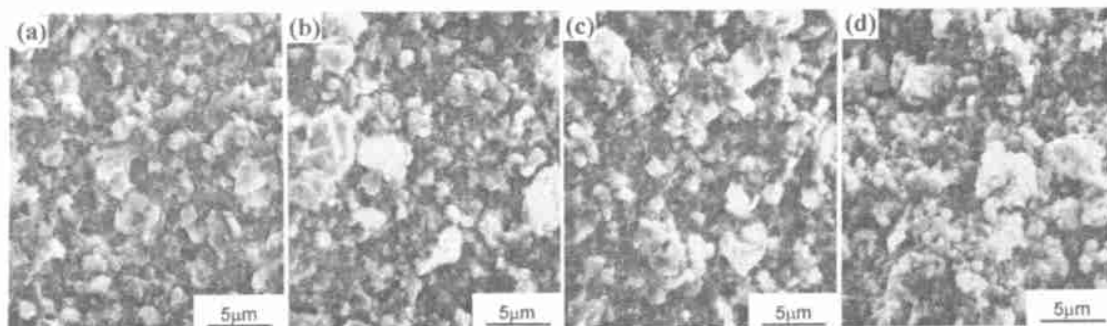


图4 LA系陶瓷复合材料的SEM断口形貌 (a) 5LA; (b) 10LA; (c) 15LA; (d) 20LA

Fig.4 SEM fractographs of LA (a) 5LA; (b) 10LA; (c) 15LA; (d) 20LA

空气气氛下无压烧结 LA 系陶瓷复合材料的抗弯强度与断裂韧性随压电相 LiTaO_3 含量的变化曲线。适量压电相 LiTaO_3 的加入, 使 Al_2O_3 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性显著提高, 5LA 陶瓷复合材料的抗弯强度和断裂韧性最高, 分别达到 347.0 MPa 和 $5.2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。随着压电相 LiTaO_3 含量的进一步提高, 由于材料致密度降低以及自身强度较低的压电相所起的作用更突出, 导致复合材料的力学性能降低。从 SEM 断口形貌照片中可以看出, LA 系陶瓷复合材料的断裂属于沿晶断裂。

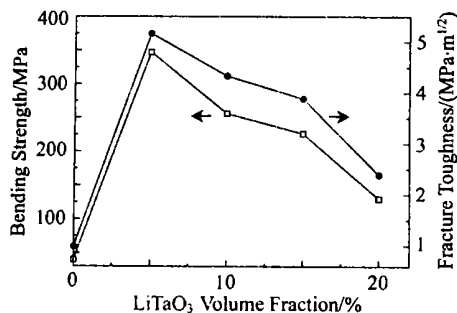


图5 LA 系陶瓷复合材料的抗弯强度与断裂韧性随 LiTaO_3 含量的变化曲线

Fig.5 Three-point bending strength and fracture toughness of LA ceramic composite vs LiTaO_3 content

3 讨论

陶瓷材料的增韧机理以能量耗散/能量平衡为基础^[1], 陶瓷复合材料的断裂韧性可用下式表示^[7]:

$$K_{IC} = [E^c(J^m + \Delta J)]^{1/2} \quad (1)$$

式中: K_{IC} 为陶瓷复合材料的断裂韧性; E^c 为陶瓷复合材料的弹性模量; J^m 为基体中与裂纹扩展有关的能量变化; ΔJ 为第二相颗粒存在引起的能量变化。根据文献 [8], 脆性粒子韧化陶瓷材料的必要条件为:

$$\Delta E > 0, \Delta \gamma > 0 \quad (2)$$

式中: ΔE 为脆性粒子与陶瓷基体的弹性模量之差; $\Delta \gamma$ 为脆性粒子与陶瓷基体的表面断裂能之差。对于压电第二相 LiTaO_3 与 Al_2O_3 陶瓷基体来说, 并不能满足此条件, 因而排除了压电相 LiTaO_3 作为脆性粒子增韧 Al_2O_3 陶瓷的机理。Sun^[9] 等人在研究铁电压电陶瓷材料的断裂行为时, 提出用机械能释放率能更好地描述裂纹的扩展行为。Mao^[10] 等人引用 Sun 等人的结论用数值计算方法证明铁电材料中裂纹尖端的电畴运动确实能吸收裂纹扩展的机械能, 改善材料的韧性。结合本研究实验结果可以预见, 把压电陶瓷颗粒引入结构陶瓷, 当裂纹扩展遇到压电陶瓷颗粒时, 由

于应力作用, 压电陶瓷颗粒产生压电效应或导致其电畴运动, 结果消耗了引起裂纹扩展的一部分机械能 ΔJ , 或者说使机械能释放率增大, 使裂纹扩展受阻, 进而提高了材料的断裂韧性。关于压电陶瓷颗粒的压电效应或电畴运动引起结构陶瓷断裂韧性提高的定量分析有待于进一步的理论研究。

4 结论

(1) 压电相 LiTaO_3 与 Al_2O_3 陶瓷基体在 1300 烧结后能稳定共存, LiTaO_3 的加入改善了 Al_2O_3 陶瓷的烧结性能, LiTaO_3 颗粒含量适中的 Al_2O_3 基陶瓷复合材料的力学性能显著提高。

(2) 200 MPa 冷等静压成型, 1300 (保温 3h) 空气气氛下无压烧结制备的 5% (体积分) $\text{LiTaO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合材料, 压电相 LiTaO_3 颗粒弥散均匀分布, 基体晶粒均匀细小, 抗弯强度和断裂韧性显著提高。

参考文献

- [1] EVANS A G. Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (2): 187-206.
- [2] SUN X, YEOMANS J. Optimization of a Ductile-Particle-Toughened Ceramic [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (10): 2705-2717.
- [3] RUHLE M, CLAUSSEN N, HEUER A H. Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 [J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69 (3): 195-197.
- [4] NAIRS V. Crack-wake Debonding and Toughening Behavior in Fiber Whisker-Reinforced Brittle-Matrix Composites [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (10): 2839-2847.
- [5] NIIHARA K. New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramics Nanocomposites [J]. J Ceram Soc Jpn, 1991, 99 (10): 974-982.
- [6] ZHU T, WANG W. Toughness Variation of Ferroelectrics by Polarization Switch under Non-uniform Electric Field [J]. Acta Mater, 1997, 45 (11): 4695-4702.
- [7] CHEN X M, YANG B. A new Approach for Toughening of Ceramics [J]. Mater Lett, 1997, (33): 237-240.
- [8] WAH R P, HSCHNER B. Fracture Behavior of Composites Based on Al_2O_3 -TiC [J]. J Mater Sci, 1980, (15): 875-885.
- [9] SUN C T, JIANG L Z. Fatigue Behavior of Piezoelectric Ceramics [J]. SPIE, 1997, 3040: 129-136.
- [10] MAO S X, LI X P, HAN X L. Toughening of Ferroelectric Ceramics under Polarization Switching [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A292: 66-73.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59972006)

收稿日期: 2001-01-02

作者简介: 刘艳改 (1972-), 女, 河北人, 哈尔滨工业大学博士生, 研究方向为压电/结构陶瓷复合材料的力学性能及强韧化机制, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料学院 433# (150001)。