

片状氧化铝晶种加入量对氧化铝陶瓷组织和性能的影响

Effect of Plate-like Alumina Seed Amount on Microstructure and Properties of Alumina Ceramics

朱丽慧¹, 刘伟², 李太昌², 黄清伟³

(1 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072;

2 中国铝业中州分公司, 河南 焦作 454174; 3 中科院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

ZHU Li-hui¹, LIU Wei², LI Tai-chang², HUANG Qing-wei³

(1 School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai

200072, China; 2 Zhongzhou Branch China Aluminum Co., Ltd., Jiaozuo 454174, Henan,

China; 3 Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

摘要: 以片状氧化铝单晶颗粒为晶种, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) 为添加剂, 采用无压烧结研究了晶种加入量对氧化铝陶瓷显微结构与性能的影响。研究发现, 晶种和 CAS 的共同作用促进了长柱状晶粒的生长。长柱状晶粒的数量随着晶种数量的增加而增加, 但当晶种加入量增加到 60% (质量分数, 下同) 时, 长柱状晶粒的数量虽然增加, 但尺寸减小。晶种加入对氧化铝陶瓷相对密度和硬度影响不大, 但断裂韧性随晶种量的增加呈现出先增后降的趋势。加入 30% 晶种时陶瓷的断裂韧性最高, 达到 $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比未加晶种的陶瓷提高了 25%。

关键词: 氧化铝; 无压烧结; 片状

中图分类号: TB321 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)12-0044-04

Abstract: The effects of plate-like alumina seed amount on the microstructure and properties of alumina ceramics prepared by pressureless sintering were studied, when plate-like alumina single crystal particles were used as seeds and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) were used as additives. The additions of both $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ platelets and CAS lead to the development of elonged grains. More and more elonged grains are formed with the increase of seed addition. However when 60% (mass fraction) seeds are added, the size of elonged grains decreases in spite of more elonged grains. The relative density and hardness of alumina ceramics are hardly affected by the addition of plate-like alumina seeds, but the fracture toughness increases first and then decreases with the increase of seed addition. When 30% seeds are added, the fracture toughness reaches a maximum ($6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). Compared with the sample without the addition of seeds, the fracture toughness increases by 25%.

Key words: alumina; pressureless sintering; plate-like

氧化铝陶瓷因其优良的力学性能和电性能, 较低的制造成本成为目前应用最广泛的陶瓷材料。然而, 普通氧化铝陶瓷的断裂韧性较低 (通常只有 $3 \sim 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 影响了其更为广泛的应用。通过引入添加剂来诱导等轴状的 Al_2O_3 晶粒异向生长成为板状、棒状、长柱状等形貌, 从而形成自增韧 Al_2O_3 陶瓷来提高氧化铝陶瓷的韧性, 在近十几年得到了广泛的研究^[1-4]。如 Messing 等人通过向氧化铝中添加少量的 TiO_2 获得了具有六角片状和长柱状晶的显微结构, 断裂韧性提高到 $5.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[2]。吴义权等人通过加入 CAS 助剂诱导 Al_2O_3 晶粒各向异性生长为板状晶, 氧化铝

陶瓷的断裂韧性达到 $4.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[4]。

加入与基体组分相同或相近的单晶颗粒作为晶种, 也是诱导晶粒各向异性生长, 提高韧性的有效方法。目前采用引入晶种, 在热压烧结的条件下已能制备出断裂韧性达 $7.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的具有异向生长的氧化铝陶瓷^[5], 国内也达到了 $7.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的水平^[6,7]。然而, 目前制备的氧化铝陶瓷引入的晶种一般都是通过球磨产生的磨屑, 其引入量的多少需要控制球磨时间和称量磨球质量变化, 晶种的形貌和尺寸也不能得到有效控制^[5-9]。谢志鹏等人的研究还表明, 制备的氧化铝陶瓷必须采用热压烧结才可获得长柱状晶粒,

无压烧结时 Al_2O_3 晶粒主要呈等轴状^[7]。最近中国铝业股份有限公司中州分公司成功制备了片状氧化铝单晶颗粒。本工作以此片状氧化铝单晶颗粒为晶种,同时添加 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS), 着重研究了无压烧结时片状氧化铝单晶颗粒的加入量对氧化铝陶瓷显微结构和性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

本工作作为晶种的片状氧化铝单晶颗粒形貌如图1所示, 粒径为 $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$, 厚度为 $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$, 径厚比为 $3 \sim 5$ 。采用粒度为 $0.32 \mu\text{m}$ 的高纯超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉和比表面积为 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 CAS 玻璃粉作为初始原料。XRD 分析表明 CAS 玻璃粉为非晶态。

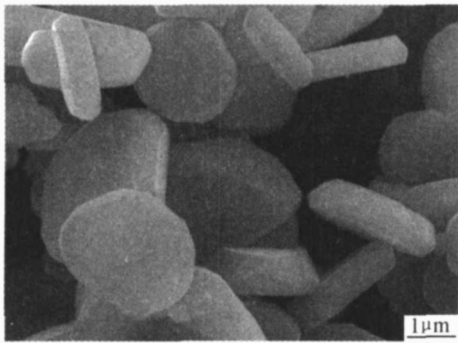


图1 片状氧化铝单晶颗粒的显微形貌

Fig. 1 SEM micrograph of plate like alumina single crystal particles

将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉和 2% (质量分数, 下同) CAS 混合, 使用高纯氧化铝磨球, 以无水乙醇为介质在球磨罐中球磨 3h, 干燥后过筛。然后在混合粉中加入 5%, 15%, 30%, 60% 的片状晶种, 为防止球磨对单晶颗粒造成损伤, 以无水乙醇为介质, 采用机械搅拌的方式混料, 粉料经烘干后过筛, 加入 PVB 粘接剂, 造粒, 然后在钢模中 100 MPa 的压力下压制, 再经 200 MPa 等静压成型。然后将氧化铝素坯在 $1450 \sim 1600^\circ\text{C}$ 下烧结, 保温 3h 后随炉冷却。

1.2 性能测试

烧结好的样品粗磨后, 采用排水法测定试样密度。

用于硬度测试的试样用 $2.5 \mu\text{m}$ 和 $0.5 \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏将样品的表面抛成镜面。维氏硬度测定在 HD9-45 型维氏硬度计上进行。载荷为 98 N , 保持 10 s , 采用式(1)计算硬度:

$$\text{HV} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

式中: P 为载荷; d 为压痕对角线的平均值。

断裂韧性通过测量硬度压痕裂纹长度, 按照式(2)计算得到:

$$K_{\text{IC}} = 0.016 \left[\frac{E}{\text{HV}} \right]^{0.5} P(c)^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中: K_{IC} 为断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$); E 为弹性模量 (GPa); P 为载荷 (N); HV 为维氏硬度 (GPa); c 为压痕裂纹长度 (mm)。

将抛光样品用 24% 浓度的氢氟酸溶液腐蚀 20h, 经超声波清洗后, 在低于烧结温度下 100°C 热腐蚀 15 min 。采用光学显微镜观察显微结构。

2 结果与讨论

2.1 晶种加入量对氧化铝陶瓷显微结构的影响

图2为引入不同晶种含量的氧化铝陶瓷在 1575°C 烧结 3h 后的显微结构。从图2可以看出, 不添加晶种的样品除含有大量的细小晶粒外, 还有少量的长柱状大晶粒。这是由于加入的 CAS 在烧结过程中会在晶界上形成液相, 使得氧化铝晶粒基面和其他面的界面能存在差异, 改变了不同晶面的生长速率^[4], 从而引起长柱状晶粒的生长。加入晶种后, 样品中出现了更多的长柱状晶粒, 并且尺寸大于未加晶种的样品中的大晶粒, 因此认为这些大晶粒是由晶种生长而成的。这进一步证实晶种的引入可以诱导长柱状晶粒的形核发育^[9]。随着晶种数量的增加, 长柱状晶粒的数量相应增加。但当晶种加入量到 60% 时, 长柱状晶粒的数量增加, 尺寸减小。此结果与 Brandon 等人^[10] 在研究片状氧化铝晶种对织构氧化铝陶瓷显微结构的影响时的结果一致。

2.2 晶种加入量对氧化铝陶瓷性能的影响

图3a是加入 30% 晶种的试样在 $1450 \sim 1600^\circ\text{C}$ 烧结 3h 后的相对密度与烧结温度的关系曲线。从图3a可以看出, 陶瓷的相对密度随温度的升高先升后降, 在 1575°C 达到最大值。在 1600°C 时密度略有降低可能是由于此时长柱状晶粒较大, 与基体粉的尺寸差距增加, 降低了其致密性。图3b是晶种加入量对 1575°C 烧结 3h 后的氧化铝陶瓷相对密度的影响。可见晶种的加入对陶瓷的密度影响不大, 加入 30% 的晶种样品相对密度可达 98.6%。

图4为同在 1575°C 烧结 3h 的氧化铝陶瓷硬度和断裂韧性随晶种数量的变化。可以看出, 晶种的加入对氧化铝陶瓷的硬度影响很小, 但对断裂韧性有明显的改善。随着晶种数量的增多, 陶瓷韧性呈现先升后降的变化趋势。当加入 30% 的晶种, 样品的断裂韧性最高, 达到 $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比未加晶种的陶瓷韧性提

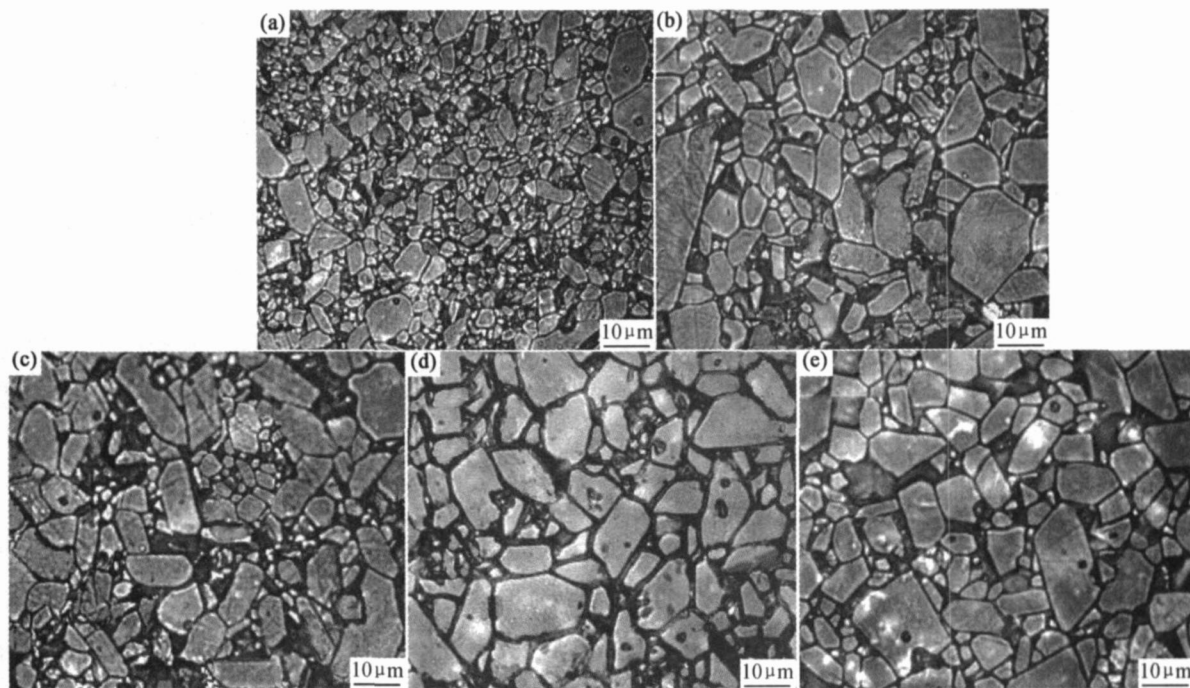


图 2 引入不同晶种含量的氧化铝陶瓷在 1575℃ 烧结 3h 后的显微结构

(a) 0%; (b) 5%; (c) 15%; (d) 30%; (e) 60%

Fig. 2 Microstructure of alumina ceramics sintered at 1575℃ for 3h with different seed amount

(a) 0%; (b) 5%; (c) 15%; (d) 30%; (e) 60%

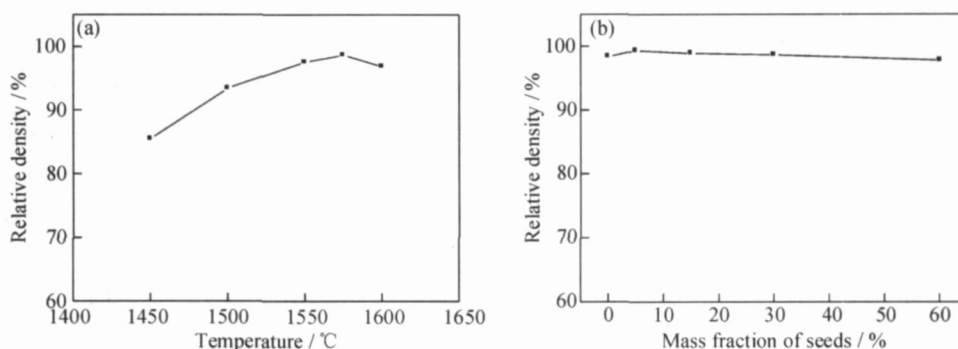


图 3 烧结温度和晶种加入量对氧化铝陶瓷相对密度的影响 (a) 烧结温度; (b) 晶种加入量

Fig. 3 The relative density of alumina ceramics as a function of sintering temperature and seed amount

(a) sintering temperature; (b) seed addition amount

高了 25%。图 5 为加入 30% 晶种的样品裂纹扩展路径照片, 可以看到明显的裂纹桥接、裂纹偏转等现象, 从而达到了增韧的目的。

陶瓷的韧性与陶瓷中长柱状晶粒的尺寸和数量有关, 随着长柱状晶粒直径的增大和数量的增多, 陶瓷的韧性增大^[11]。由图 2 可见, 烧结样品中长柱状晶粒的尺寸与数量和加入的晶种数量有关。当晶种质量分数 $\leq 30\%$ 时, 由于长柱状晶粒的数量随晶种加入量的增加而增多, 因此陶瓷韧性也随之增加; 但当加入 60% 晶种时长柱状晶粒的数量虽然增多, 但尺寸减小, 对韧性的提高反而不利。

3 结论

(1) 晶种和 CAS 的共同作用促进了长柱状晶粒的生长。长柱状晶粒的数量随着晶种质量分数的增加而增加, 但当晶种质量分数增加到 60% 时, 长柱状晶粒的数量虽然增加, 但尺寸减小。

(2) 氧化铝陶瓷的相对密度随温度的升高先升后降, 在 1575℃ 达到最大值。晶种的加入对高温烧结的氧化铝陶瓷密度影响不大。当加入 30% 的晶种, 在 1575℃ 烧结 3h 时样品相对密度可达 98.6%。

(3) 晶种的加入对氧化铝陶瓷的硬度影响很小, 但

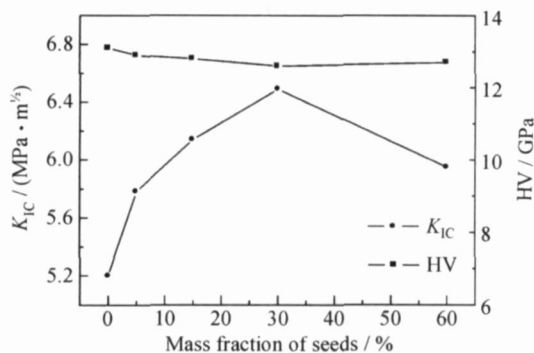


图4 晶种加入对氧化铝陶瓷硬度与断裂韧性的影响

Fig. 4 Hardness and fracture toughness of alumina ceramics as a function of seed amount

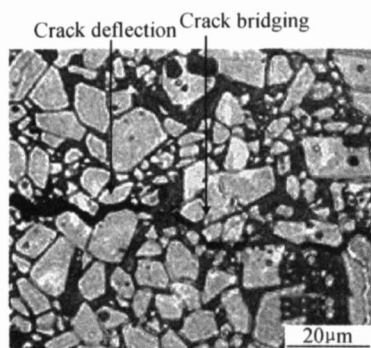


图5 加入30%晶种的样品的裂纹扩展路径照片

Fig. 5 The crack propagation micrograph in the sample added by 30% seeds

陶瓷的断裂韧性随晶种加入呈现出先增后降的变化趋势。当加入30%的晶种,样品的断裂韧性最高,达到 $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,比未加晶种的陶瓷韧性提高了25%。韧性的提高与长柱状晶粒所引起的裂纹桥接增韧、裂纹偏转有关。

参考文献

[1] SONG H, COBLE R L. Origin and growth kinetics of platelike

abnormal grains in liquid-phase sintered alumina [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(7): 2077-2085.

- [2] HORN D S, MESSING G L. Anisotropic grain growth in TiO_2 -doped alumina [J]. Materials Science & Engineering A, 1995, 195A(1-2): 169-178.
- [3] TARTAI J, MESSING G L. Anisotropic grain growth in α - Fe_2O_3 -doped alumina [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(5): 719-725.
- [4] WU Y Q, ZHANG Y F, HUANG X X, et al. Microstructural development and mechanical properties of self-reinforced alumina with CAS addition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(5): 581-587.
- [5] YOSHIZAWA Y, TORIYAMA M, KANZAKI S. Preparation of high fracture toughness alumina sintered bodies from Bayer aluminum hydroxide [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1998, 106(12): 1172-1177.
- [6] XIE Zhi-peng, LU Ji-wei, LIU Tong, et al. Fabrication of high toughness alumina with elongated grains [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(15): 1425-1427.
- [7] 谢志鹏, 高立春, 李文超, 等. 晶种诱导长柱状晶生长规律与高韧性氧化铝陶瓷材料 [J]. 中国科学, 2003, 33(1): 11-18.
- [8] 刘彤, 谢志鹏, 陆继伟, 等. 长柱状晶高韧性氧化铝陶瓷的制备与性能研究 [J]. 材料工程, 2001, (8): 14-17.
- [9] XIE Z P, LU J W, HUANG Y, et al. Influence of α -alumina seed on the morphology of grain growth in alumina ceramics from Bayer aluminum hydroxide [J]. Materials Letters, 2003, 57(16-17): 2501-2508.
- [10] BRANDON D, CHEN D, CHAN H. Control of texture in monolithic alumina [J]. Materials Science & Engineering A, 1995, 195A(1-2): 189-196.
- [11] BECHER PAUL F. Microstructural design of toughened ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(2): 255-269.

收稿日期: 2007-03-30; 修订日期: 2007-10-08

作者简介: 朱丽慧(1971-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向: 高性能陶瓷和硬质合金, 联系地址: 上海市延长路149号15信箱(200072)。E-mail: lh Zhu@mail.shu.edu.cn

(上接第43页)

- [4] LIM S C, LIM C Y H. Effective use of coated tools-the wear map approach [J]. Surface and Coating Technology, 2001, 139(2-3): 127-134.
- [5] 石森森. 固体润滑技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [6] 邓建新, 葛培琪, 艾兴. 切削加工的润滑技术研究进展与展望 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23(6): 546-550.
- [7] 邓建新, 钮平章, 王景海. 软涂层刀具的发展与应用 [J]. 工具技术, 2005, 39(3): 10-12.
- [8] XU G Z, ZHOU Z R, LIU J J, et al. An investigation of fretting behavior of ion-plated TiN, magnetron-sputtered MoS_2 and their composite coatings [J]. Wear, 1999, 225-229: 46-52.
- [9] RENEVIER N M, FOX V C, TEER D G, et al. Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS_2 /metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating [J]. Surface and Coating Technol-

gy, 2000, 127: 24-37.

- [10] SIMMONDS M C, SAVAN A, PFLUGER E, et al. Mechanical and tribological performance of MoS_2 co-sputtered composites [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 126: 15-24.
- [11] TEER D G, HAMPSHIRE J, FOX V C, et al. The tribological properties of MoS_2 /metal composite coatings deposited by closed field magnetron sputtering [J]. Surface and Coating Technology, 1997, 94-95: 572-577.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50475133, 50675120); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0622)

收稿日期: 2007-05-13; 修订日期: 2007-10-10

作者简介: 宋文龙(1981-), 男, 博士研究生, 主要从事刀具表面涂层技术及其性能研究, 联系地址: 山东省济南市经十路73号山东大学(南区)机械工程学院2007博(250061)。E-mail: wlsong@mail.sdu.edu.cn