

# 空气中无压烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 陶瓷的微观结构及性能

Study on Micro-structure and Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  Ceramics by Pressureless Sintering in Air

龙知洲<sup>1</sup>, 韩敏芳<sup>2</sup>, 张佐光<sup>1</sup>, 王明超<sup>1</sup>, 李 伟<sup>2</sup>

(1 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

LONG Zhi-zhou<sup>1</sup>, HAN Min-fang<sup>2</sup>,  
ZHANG Zuo-guang<sup>1</sup>, WANG Ming-chao<sup>1</sup>, LI Wei<sup>2</sup>

(1 School of Material Sciences and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 2 School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**摘要:** 研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  陶瓷在空气中的烧结行为, 实现了该体系在空气中的致密化烧结, 1600℃添加 10% (体积分数, 下同)  $\text{SiC}$  的试样致密度达到 97.6%, 维氏硬度达到 14.45 GPa。探讨了烧结温度与  $\text{SiC}$  含量对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  陶瓷微观结构和致密度、硬度等性能的影响, 高温下烧结可得到较致密的陶瓷, 但  $\text{SiC}$  含量超过 30% 的试样会产生“夹心”现象。探索了粉末埋烧对陶瓷致密度的影响, 表明埋烧的方法可以降低低  $\text{SiC}$  含量试样的气孔率, 起到抑制氧化的作用。

**关键词:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiC}$ ; 常压烧结;  $\text{SiC}$  氧化; 埋烧

中图分类号: TQ174.1+2; TQ174.75+8.22 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0048-05

**Abstract:** The sintering behaviour in air of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  ceramics was studied, and the ceramics had achieved sintering densification successfully, the relative density of the sample adding 10%  $\text{SiC}$  (volume fraction, the same below) was 97.6%, which had a Vickers hardness of 14.45 GPa. The effects of sintering temperature and  $\text{SiC}$  content on micro-structure, relative density, hardness and other properties were discussed; it could produce relatively dense ceramics at high temperature, but the specimens with more than 30%  $\text{SiC}$  would form a “sandwich” structure. The influence of the powder bed on the relative density was investigated, it showed that the powder bed could lower porosity of lower  $\text{SiC}$  content samples, and control oxidation effectively.

**Key words:** alumina; silicon carbide; pressureless sintering;  $\text{SiC}$  oxidation; powder bed

硬度是评价抗高速冲击材料的重要指标之一, 同时, 降低材料的密度也会提高其使用灵活性<sup>[1-3]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷作为常用的抗高速冲击材料, 存在硬度低、密度高等不足,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加  $\text{SiC}$  陶瓷可以改善这个问题<sup>[4-8]</sup>。然而  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  陶瓷需要在真空或惰性气氛下烧结, 增加了烧结的工艺复杂性与制造成本; 通过选择适宜的原料与工艺, 使体系中的  $\text{SiC}$  适度氧化, 以实现该体系在空气中的烧结, 会极大地降低制造成本, 得到硬度高、密度低的陶瓷材料。

本工作研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  陶瓷在空气中烧结温度和  $\text{SiC}$  添加量的变化对微观结构与硬度、致密度等性能的影响; 另外初步探讨了粉末埋烧对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$

陶瓷致密度及气孔率的影响规律, 从而为制备低成本抗高速冲击  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  陶瓷提供一定的借鉴。

## 1 实验

### 1.1 原料与配比

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  由河南济源兄弟有限责任公司提供, 平均粒径  $1\mu\text{m}$ ;  $\beta\text{-SiC}$  由徐州宏武纳米材料有限公司提供, 平均粒径  $0.4\mu\text{m}$ , 两种粉末的 XRD 曲线由图 1 所示。由图 1 可见  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末纯度较高, 而  $\text{SiC}$  粉末含有少量的  $\text{SiO}_2$  以及  $\text{Si}$ , 游离  $\text{C}$  等杂质。

原料体系中  $\text{SiC}$  添加量 0%~50% (体积分数, 下同), 配比如表 1 所示。

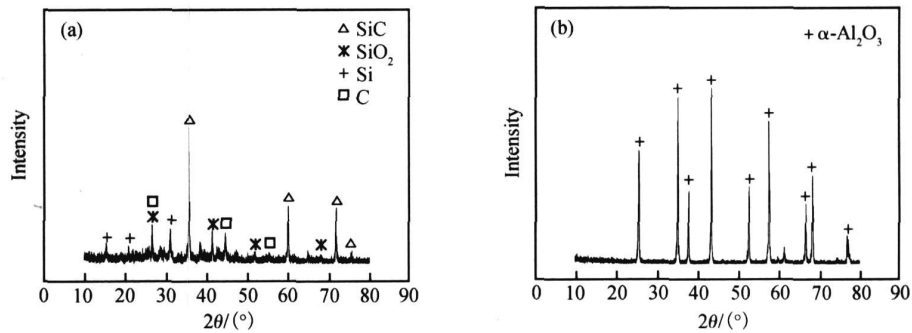


图 1 两种粉末的 XRD 图  
(a)  $\beta\text{-SiC}$ ; (b)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   
Fig 1 XRD patterns of  $\beta\text{-SiC}$ (a) and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b)

表 1 试样配方

Table 1 Composition of the samples

Number	AS0	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5
Volume fraction of SiC/ %	0	10	20	30	40	50
Volume fraction of $\text{Al}_2\text{O}_3$ / %	100	90	80	70	60	50

原料粉末烘干, 高速混合后, 添加 1% (质量分数) 甘油及 1% (质量分数) PVA 胶, 干压成型。烧结实验在高温电炉内进行, 烧结温度分别为 1400, 1500, 1600  $^{\circ}\text{C}$ , 均以 200  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  升温至 1000  $^{\circ}\text{C}$ , 然后以 100  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  升至设定温度, 保温 4h。粉末埋烧实验采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末作为埋粉, 将干坯用粉末完全覆盖后, 填充于  $\text{Al}_2\text{O}_3$

坩埚内, 分别在 1400, 1600  $^{\circ}\text{C}$  进行烧结实验。

1.2 性能测试

采用阿基米德法测量试样密度和显气孔率, 利用 JSM-5800 型扫描电镜观察试样微观形貌, 使用 HXZ-1000 型显微硬度计测量维氏硬度, 加载力 10N。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对微观结构和性能的影响

图 2 是不同烧结温度下制备的纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  试样的致密度与线收缩率 (纵、横向分别指代试样平行、垂直干压成型的加压方向), 纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 1600  $^{\circ}\text{C}$  以下很难烧成, 仅在 1600  $^{\circ}\text{C}$  烧结有明显的收缩, 其维氏硬度为 7.35GPa, 可见该条件下很难得到致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷。

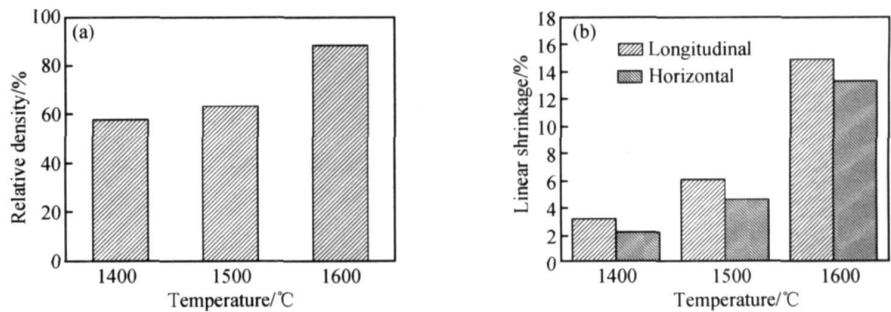


图 2 纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  试样在不同烧结温度下的致密度(a) 与线收缩率(b)  
Fig 2 Relative density(a) and linear shrinkage(b) of alumina sintered at different temperatures

添加 10% SiC 试样随着烧结温度的增加, 维氏硬度和致密度的变化趋势如图 3 所示, 可见硬度和致密度均随着烧结温度升高显著增加, 1600  $^{\circ}\text{C}$  烧结致密度达到了 97.6%, 维氏硬度为 14.45GPa。

图 4 是添加 10% SiC 的试样在不同的烧结温度下, 微观形貌的变化, 可以看出试样致密度随着温度增

加而逐步升高。1400  $^{\circ}\text{C}$  烧结的试样晶粒结合比较疏松, 存在较多气孔; 1600  $^{\circ}\text{C}$  烧结的试样晶粒间的结合已经比较紧密, 仅存在微小的气孔。

SiC 添加量超过 10% 后则观察到较强烈的氧化现象, 且随着 SiC 含量的增加这种氧化现象越明显, 图 5 是添加 30% SiC 的试样在不同的烧结温度下宏观形貌

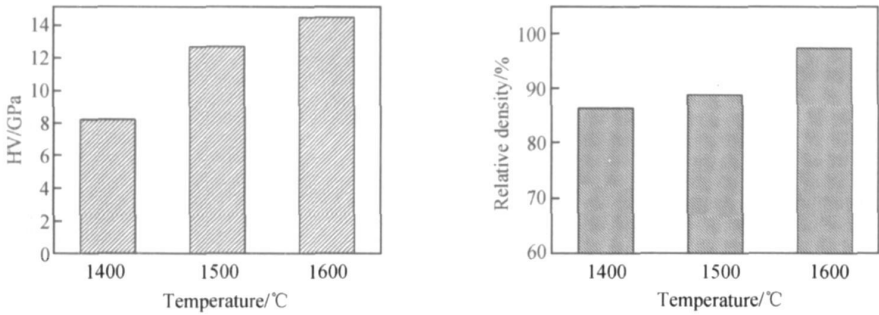


图 3 添加 10%SiC AS1 试样不同烧结温度下的维氏硬度(a)及致密度(b)  
Fig. 3 Vickers hardness(a) and relative density(b) of samples AS1 sintered at different temperatures

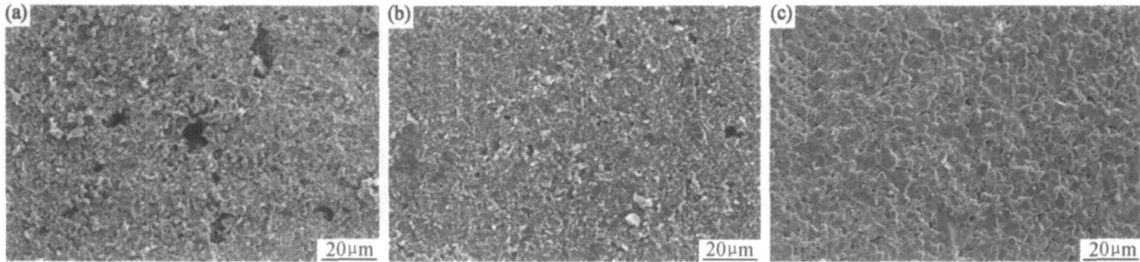


图 4 添加 10%SiC 试样不同温度 SEM 照片  
(a)1400℃ ;(b)1500℃ ;(c)1600℃  
Fig. 4 SEM micrographs of samples adding 10%SiC sintered at different temperatures  
(a)1400℃ ;(b)1500℃ ;(c)1600℃

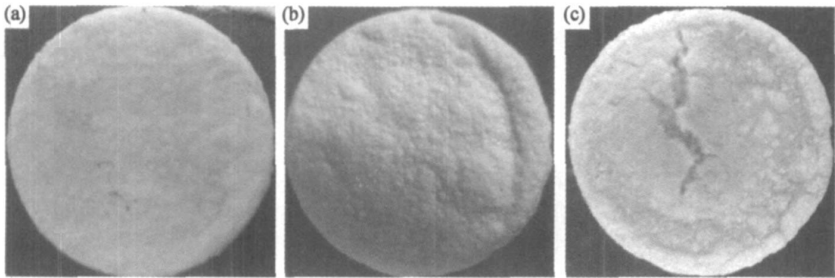


图 5 不同烧结温度添加 30% SiC AS3 试样宏观照片  
(a) 1400℃ (b) 1500℃ (c) 1600℃  
Fig. 5 Photos of samples AS3 sintered at different temperatures  
(a) 1400℃ (b) 1500℃ (c) 1600℃

的变化,随着烧结温度的升高,观察到高组分试样出现了明显的变形现象。

2 2 SiC 添加量对微观结构和致密度的影响

图 6 是在 1400℃ 烧结添加 SiC0% ~ 50% 试样的微观结构,观察到添加 10% ~ 20% SiC 的试样内有大量的气孔存在; SiC 添加量超过 30% 后会形成“夹心”结构,图 6d- f 是添加 30% ~ 50% 的试样“夹心”内部的照片,可见颗粒间结合得比较紧密,没有发现明显的大气孔。

图 7 是添加 30% SiC 分别在 1400, 1500, 1600℃ 烧结的试样 SEM 照片,图中可以观察到明显“夹心”外部和内部,分别以数字 1, 2 标示; 1 区域处于试样外层,含有大量的气孔, 2 区域位于内层,但是气孔大大减少; 烧结温度越高,氧化越剧烈,“夹心”外层的厚度也随之增加,在较高的 1600℃ 烧结由于氧化过于剧烈,氧气侵彻较深,故区域 2 表现得不明显。

这种“夹心”现象主要是由于添加较多 SiC 的试样中表层含有较多 SiC 颗粒首先发生氧化反应,生成

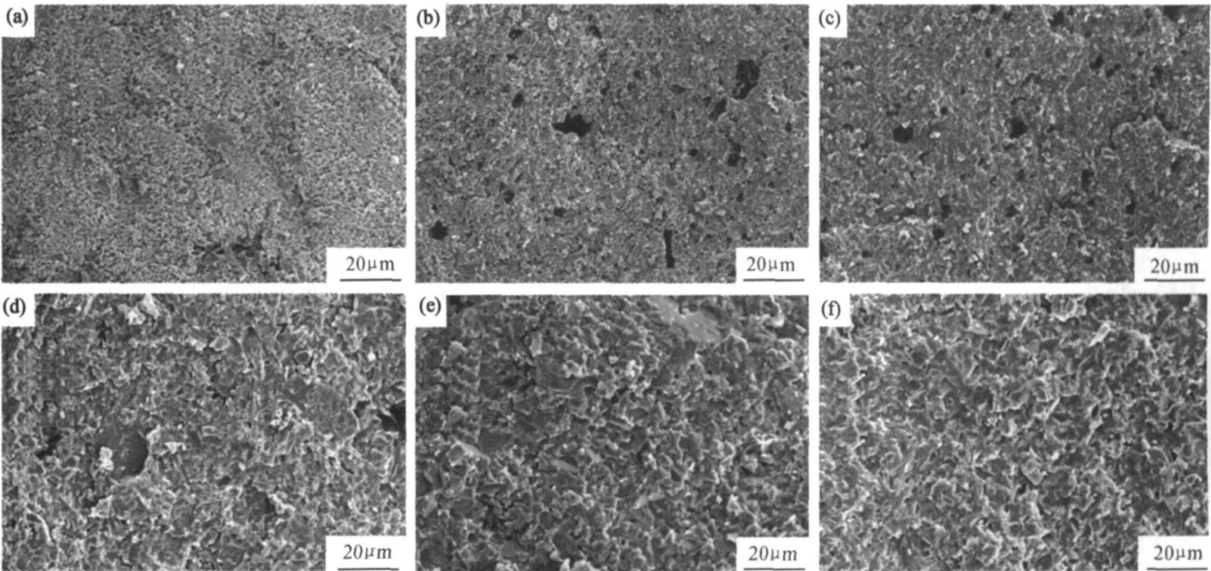


图 6 1400℃ 烧结添加 0%~50% SiC AS0-AS5 试样 SEM 照片  
(a)0%; (b)10%; (c)20%; (d)30%; (e)40%; (f)50%

Fig. 6 SEM micrographs of samples AS0-AS5 sintered at 1400℃  
(a)0%; (b)10%; (c)20%; (d)30%; (e)40%; (f)50%

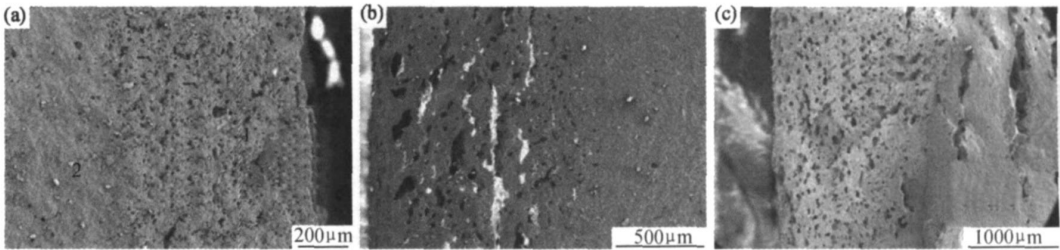


图 7 不同烧结温度添加 30%SiC AS3 试样的 SEM 照片  
(a)1400℃; (b)1500℃; (c)1600℃

Fig. 7 SEM of samples AS3 sintered at different temperatures  
(a)1400℃; (b)1500℃; (c)1600℃

$\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  等气体, 形成大量气孔; 但外层氧化的同时也会生成大量玻璃相, 反应一段时间后覆盖在试样表面, 氧在其中的扩散速率大大降低, 从而抑制了内层  $\text{SiC}$

的氧化<sup>[9-13]</sup>。  
图 8 则是添加 10% ~ 30%  $\text{SiC}$  在 1400℃ 烧结的试样硬度及致密度, 其中添加 30% 试样的硬度取自图

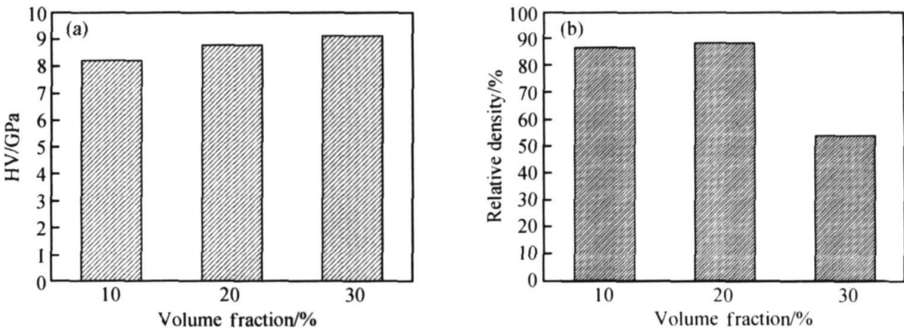


图 8 1400℃ 添加 10% ~ 30% SiC AS1-AS3 试样维氏硬度(a) 及致密度(b)

Fig. 8 Vickers hardness(a) and relative density(b) of samples AS1-AS3 sintered at 1400℃

7 中区域 2。可以发现添加 10% 与 20% SiC 的试样变化不大, 含量增加致密度有所增加; 但 30% 试样致密度骤减的同时, 硬度反而有所上升, 证明外层 SiC 氧化有效地抑制了内层的氧化反应。

烧结温度高于 1400℃ 后, SiC 添加量对陶瓷的微观结构及致密度的影响规律基本类似, 但由于氧化反应更为剧烈, 表现为 SiC 超过 10% 后致密度即发生大幅下降。

### 2.3 埋烧实验探索

空气气氛下烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  陶瓷, SiC 的氧化会

带来大量气孔和玻璃相, 影响陶瓷的力学性能, SiC 的添加量受到较大限制。采用粉末埋烧可以缓解氧化现象<sup>[14, 15]</sup>, 有关埋粉烧结的研究相对较少。

图 9, 10 分别是在 1400, 1600℃ 烧结的试样致密度和显气孔率的变化, 基本上表现出气孔率下降、致密度上升的趋势, 证明埋烧可以起到抑制质量损失和气孔生成的作用, 烧结温度较低时这种作用更加明显。相关的机理可以用文献[16]提出的理论来解释, 即通过埋烧降低了体系中气体的传质速率, 从而达到抑制 SiC 氧化损失的目的。

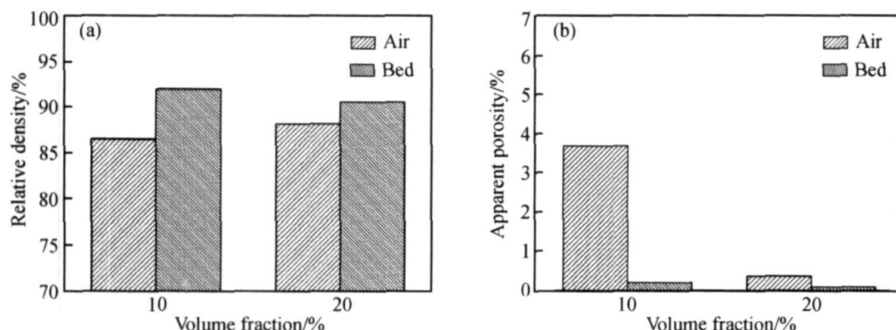


图 9 1400℃ 空气/埋烧添加 10%, 20% SiC AS1-AS2 试样致密度(a)及显气孔率(b)

Fig. 9 Relative density(a) and apparent porosity(b) of samples AS1-AS2 sintered at 1400℃ in the air or powder bed

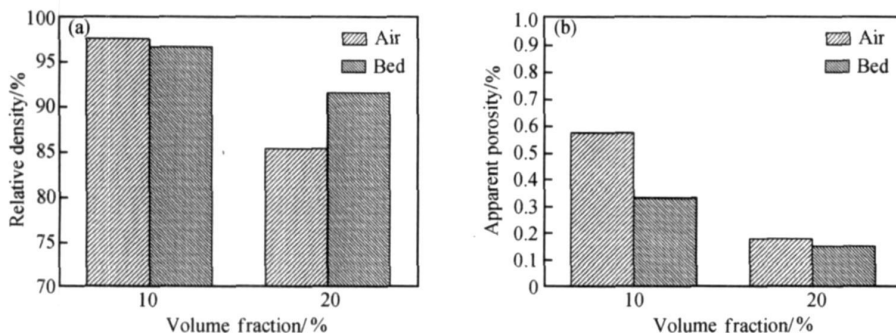


图 10 1600℃ 空气/埋烧添加 10%, 20% SiC AS1-AS2 试样致密度(a)及显气孔率(b)

Fig. 10 Relative density(a) and apparent porosity(b) of samples AS1-AS2 sintered at 1600℃ in the air or powder bed

但是添加 40% 与 50% SiC 的试样在 1400℃ 埋烧同样发生较强烈的氧化反应, 表层的 SiC 与埋粉发生反应, 试样变形量较大, 埋烧抑制氧化的作用不明显, 表明采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  埋烧的方式不适用于高 SiC 含量的试样。

### 3 结论

(1) 实现了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  陶瓷在空气中的致密化烧

结, 1600℃ 添加 10% SiC 的试样致密度达到 97.6%, 维氏硬度为 14.45 GPa, 较纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷有明显提高。

(2) 添加 10% SiC 的试样致密度随温度升高而增加; 超过 10% 的试样发生剧烈氧化, 并随着烧结温度升高而加剧。

(3) 同一温度下, 试样致密度基本随 SiC 含量的增加而降低, SiC 达到 30% 后, 试样在 1400~1600℃ 烧结均发生明显的“夹心”现象。

(下转第 75 页)

影响较小。

### 参考文献

- [1] 曲庆文, 邵淑玲. 模具设计中的摩擦学问题研究[J]. 润滑与密封, 2004, (2): 66– 67.
- [2] 张大伟, 雷廷权, 李强. 激光熔覆金属表面改性研究进展(上)[J]. 中国表面工程, 1999, 12(3): 1– 6.
- [3] 张大伟, 雷廷权, 李强. 激光熔覆金属表面改性研究进展(下)[J]. 中国表面工程, 1999, 12(4): 11– 15.
- [4] 李言荣, 恽正中. 材料物理学概论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- [5] NAVASA C, CONDEA A, FERNANDEZA B J, et al. Laser coatings to improve wear resistance of mould steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 194: 136– 142.
- [6] 孙荣禄, 杨贤金. 激光熔覆 TiC 陶瓷涂层的组织和摩擦磨损性能研究[J]. 光学技术, 2006, 32(2): 287– 289.
- [7] 李景飞, 严密. TiC-Fe<sub>3</sub>C 对铸铁激光熔覆层耐磨性的影响[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(5): 339– 342.

- [8] HUANG S W, SAMANDI M, BRANDT M. Abrasive wear performance and microstructure of laser clad WC/Ni layers[J]. Wear, 2004, 256: 1095– 1105.
- [9] 董世运, 马运哲, 徐滨士, 等. 激光熔覆材料研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 5– 9.
- [10] 王家金. 激光加工技术[M]. 北京: 中国计量出版社, 1992.
- [11] 关振中. 激光加工工艺手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1998.
- [12] 应丽霞, 王黎钦, 陈观慈, 等. 3D 激光熔覆陶瓷/金属复合涂层温度场的有限元仿真与计算[J]. 金属热处理, 2004, 29(7): 24– 28.

基金项目: 浙江省科技厅重点支持项目(2005C21044, 2007C21096)

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-11-08

作者简介: 郭绍义(1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事摩擦学和材料微结构方面的研究, 联系地址: 杭州浙江理工大学表面工程研究所(310018)。E-mail: syguo@163.com

(上接第 52 页)

(4) 采用粉末埋烧可以达到降低气孔率、提高致密度的作用, 高 SiC 组分试样采用埋烧抑制氧化的效果不明显。

### 参考文献

- [1] EUGE M. Alumina ceramics for ballistic protection part I[J]. American Ceramic Society Bulletin, 2006, 85(3): 62– 65.
- [2] 陈小伟, 陈裕泽. 脆性陶瓷靶高速侵彻/穿甲动力学研究进展[J]. 力学进展, 2006, 36(1): 85– 102.
- [3] 黄良钊. 抗弹陶瓷的特殊耗能机制研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(5): 3– 6.
- [4] 王宏志, 高濂, 郭景坤. SiC 颗粒尺寸对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 纳米复合陶瓷的影响[J]. 无机材料学报, 1999, 14(4): 679– 683.
- [5] SCITI D, VICENS J, BELLOSI A. Microstructure and properties of alumina-SiC nanocomposites prepared from ultrafine powders[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 3747– 3758.
- [6] BARON B, KUMAR C S, GONIDEC L. Comparison of different alumina powders for the aqueous processing and pressureless sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 1543– 1552.
- [7] GALUSEK D, SEDLACEK J, RIEDEL R. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC composites prepared by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2385– 2392.
- [8] 韩亚苓, 钱全刚, 蒋玉齐. 无压烧结 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米陶瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(1): 76– 79.

- [9] 武七德, 董元丰. 碳化硅材料的氧化及抗氧化研究[J]. 陶瓷科学与艺术, 2002, 1: 7– 13.
- [10] 韩亚苓, 矫义来, 李伟. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米复合陶瓷中 SiC 粉料的氧化现象[J]. 沈阳工业学报, 2007, 29(2): 130– 134.
- [11] SCITI D, BELLOSI A. Oxidation behaviour of alumina-silicon carbide nanocomposites[J]. Journal of Material Science, 1998, 33: 3823– 3830.
- [12] 朱练平, 夏光华. 碳化硅粉体的氧化动力学行为[J]. 中国陶瓷工业, 2002, 9(6): 30– 32.
- [13] 常春, 陈传忠, 孙文成. SiC 的高温抗氧化性分析[J]. 山东大学学报(工学版), 2002, 32(6): 581– 585.
- [14] 蔡舒, 彭珍珍, 冯杰. 常压烧结制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米复合陶瓷及其显微结构的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(5): 10– 13.
- [15] CAI Shu, PENG Zhen-zhen, FENG Jie, et al. Surface oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposite: phase transformation and microstructure[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(4): 429– 433.
- [16] HUE F, JORAND Y, DUBOIS J, et al. Analysis of the weight loss during sintering of silicon carbide whisker-reinforced alumina composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17: 557– 563.

收稿日期: 2007-08-28; 修订日期: 2007-12-05

作者简介: 龙知洲(1983—), 男, 硕士研究生, 现从事陶瓷基复合材料方面的研究, 联系地址: 北京市海淀区北京航空航天大学 104 教研室(100083)。