

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷复合材料的研究进展

## Research Progress of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Composites

陈维平, 韩孟岩, 杨少锋

(华南理工大学 广东省金属新材料制备与成形重点实验室, 广州 510640)

CHEN Weiping, HAN Mengyan, YANG Shaofeng

(Guangdong Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing,  
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**摘要:** 介绍了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷增韧技术和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷增强金属基复合材料的研究进展, 指出复合增韧是未来 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷增韧技术的发展方向; 金属表面自生 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 防护层技术是提高金属耐蚀性, 降低成本的有效方法; 三维网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷/金属复合材料具有更优良的力学性能; 仿生设计和计算机模拟技术是开发新型网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷骨架的重要手段。

**关键词:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷; 复合材料; 增韧; 增强

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)03-0091-06

**Abstract:** The toughening technology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic and strengthening of metal matrix composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic are described. It is pointed out that compound toughening will be the better choice for the toughening technology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic in the future; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic/metal composites with network structure have better mechanical properties; self-forming Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective layer on the surface of metal is an effective method for improving resisting corrosion and reducing costs; bionic design and computer simulating are very useful for developing new network Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic skeleton.

**Key words:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic; composite; toughening; strengthening

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷作为常见陶瓷材料, 既具有普通陶瓷耐高温、耐磨损、耐腐蚀、高硬度等特点, 又具备优良的抗氧化性、化学稳定性、低密度等特性, 且来源广泛, 价格便宜。因此, 在航空航天、国防军工、机械、电子、医疗、化工等领域得到了广泛应用。但纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料的韧性很差, 室温下的断裂韧性只有 3MPa·m<sup>1/2</sup> 左右<sup>[1]</sup>, 这又制约了其优良性能的发挥和实际应用。金属材料具有良好的韧性、导热、导电等特性, 但密度大, 硬度低, 耐蚀及耐磨性相对较差。据统计, 世界钢产量的 1/10 因腐蚀而损失, 我国每年材料磨损损失近 150 亿元<sup>[2]</sup>。因此, 改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料脆性(即增韧技术)的研究, 以及利用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷耐蚀、高硬、耐磨等特性, 以其作为增强体的金属基复合材料的研究与制备, 成为当今开发 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料的两大主题。本文从 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷增韧技术和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷增强金属基复合材料两方面, 结合近年来国内外研究成果, 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料的研究现状进行了介绍, 并分析了其未来的发展趋势。

### 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷增韧技术

#### 1.1 纳米颗粒增韧

纳米颗粒增韧是近年来 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷最常见的增

韧方式之一。与传统的微米级颗粒相比, 纳米颗粒具有比表面积大、表面能高等优点, 有助于降低烧结温度及加速致密化过程。根据纳米颗粒材料性质, 可分为金属单质/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系(如 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4]</sup>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>等), 金属间化合物/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系(如 TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[6]</sup>, FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7]</sup>, Ni<sub>3</sub>Al<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[8]</sup>等), 硬质化合物/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系(如 NbC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[9]</sup>, TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[10]</sup>, SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[11]</sup>等)。延性金属单质或金属间化合物颗粒作为增韧相, 不仅可细化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒, 改善烧结性能, 还能以多种方式阻碍裂纹的扩展, 如金属粒子的拔出、塑性变形以及裂纹桥接、偏转、钉扎等, 使得复合材料的抗弯强度和断裂韧性都得以提高。纳米硬质化合物颗粒作为增韧相可存在于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶间和晶内, 其增韧机理主要有细化基体晶粒(晶间型), 残余应力及裂纹偏转导致的穿晶断裂(晶内型), 钉扎裂纹及位错、微裂纹增韧等。

金属单质的增韧效果一般好于金属间化合物及硬质颗粒, Fahrenholtz 等<sup>[5]</sup>利用原位反应和热压法(HP)制备的 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的断裂韧性达到 12.1MPa·m<sup>1/2</sup>, 抗弯强度约为 610MPa。金属间化合物具有熔点高、耐高温氧化等特性, 以其作为增韧相可改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

陶瓷的高温性能。尽管硬质化合物的增韧效果不及金属,但其增强效果强于金属,Niihara 等<sup>[11]</sup>以热压法制备的纳米级 SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 强度高达 1500MPa,但断裂韧性只有 4.8MPa·m<sup>1/2</sup>。由此可见,不同纳米增韧颗粒由于增韧机制不同,所得材料力学性能差别较大,但金属或硬质化合物颗粒均不能达到使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷强度和韧性同时大幅提升的理想效果。

1.2 纤维或晶须增韧

纤维(晶须)的增韧机制主要是纤维(晶须)的拔出与桥接作用,以及阻碍裂纹扩展并使其转向等。纤维(晶须)增韧效果取决于其与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的结合强度、排列方式、纤维的含量、纤维的长径比等。如果纤维(晶须)线膨胀系数稍大于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体,烧结冷却后基体内的残余压应力阻止裂纹的扩展,提高增韧效果。界面结合强度也是影响增韧效果的重要因素<sup>[14]</sup>:结合强度过高,会降低纤维(晶须)的拔出增韧作用;结合强度过低,晶须拔出功太小,韧性增幅也较小。弹性模量越大的纤维(晶须)承受的应力越大,强化效果越明显<sup>[15]</sup>。此外,平行的排列方式,适当的体积分数,较大的截面直径等都能提高纤维(晶须)对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的增韧效果。

尽管纤维(晶须)的增韧效果明显<sup>[15]</sup>,且 LEE 等<sup>[16]</sup>已制备了内径可控的纤维状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基复合材料,但目前困扰纤维(晶须)增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的最大困难在于其生产成本及分散工艺。长纤维制备工艺成本高,具有环境污染性,且在基体中难以均匀分布。短晶须制备相对简单,易分布均匀,但排列方向不易控制。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷内自生成类晶须状晶粒的原位增韧改变了这一状况,Liu 等<sup>[17]</sup>利用原位生长获得 TiC 晶须/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的断裂韧性和抗弯强度分别达 780MPa 和 7.27MPa·m<sup>1/2</sup>。Su 等<sup>[18]</sup>利用激光区域重熔技术,实现了液态三元共晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG/ZrO<sub>2</sub> 组织的定向凝固,所得晶须状材料断裂韧性达到 8MPa·m<sup>1/2</sup>。专利 CN101054290<sup>[19]</sup>利用球磨与烧结的方法获得了原位生长的碳氮化钛晶须增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷高强复合材料,成本低廉且无污染。

1.3 自增韧

自增韧是通过引入添加剂或晶种来诱导 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒异向生长成为板状、棒状等形貌,从而产生类晶须或短纤维的增韧效果,其增韧机制主要为晶粒拔出、裂纹桥接、裂纹偏转等。烧结过程中,引入的添加剂在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶界处形成液相,诱导晶粒异向生长。其原因有二<sup>[20]</sup>:其一,具有不同晶面能的晶面与液相的润湿性存在差异,使得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒生长方向不同;其二,晶界处液相可能不连续造成液相传输的不同,使各晶面

的生长速度不同。常见添加剂有 TiO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>, CaO<sup>[22]</sup>, BaO<sub>3</sub><sup>[23]</sup>, CuO<sup>[24]</sup>, LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub><sup>[25,26]</sup> 等,其中, Yamashita 等<sup>[26]</sup>利用热等静压法制备的半透明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基复合材料的断裂韧性高达 9.4MPa·m<sup>1/2</sup>。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷引入异向晶种可以使形核率增加,降低 α 相变温度,活化能降低,加速致密化等<sup>[27]</sup>。从已有研究来看,较成功的是以球磨方式引入磨屑晶种,诱导 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒生长成为长柱状,所得材料的最佳断裂韧性到达 9MPa·m<sup>1/2</sup><sup>[28]</sup>。其生长机理主要是带尖角的球磨磨屑晶种促使 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶核在尖角附近出现择优形核,使基体晶粒沿特定方向异向生长,且不同方向生长速率不同,从而出现各向异性的生长趋势并最终形成长柱状晶粒。

无论引入异相添加剂或晶种,尽管其提升了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的韧性和强度,但必然也会对其他性能造成影响。最近, Zhang 等<sup>[29]</sup>添加纳米 Al 颗粒诱导 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷沿[012]方向生长成板状晶粒,空气中烧结时 Al 氧化生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,故最终获得无异相的纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷,其断裂韧性也达到 6.6MPa·m<sup>1/2</sup>。

1.4 ZrO<sub>2</sub> 相变增韧

ZrO<sub>2</sub> 从 t 相(正方相)向 m 相(单斜相)转变时会产生约 5% 的体积膨胀,以其作为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的增韧相,将在基体内产生微裂纹和残余应力等,并产生韧化效果。其增韧机理主要有:裂纹尖端应力场诱发 t→m 相变产生的体积膨胀和断裂表面吸收能量,ZrO<sub>2</sub> 相变产生的残余压应力阻碍裂纹扩展并使其转向和分叉,相变诱发显微裂纹,细化晶粒等。但纯 ZrO<sub>2</sub> 从 t→m 相变是在较高温度下发生的,为使该过程在室温进行即达到室温增韧效果,一般选择添加稳定剂使 t 相区扩大至室温。从已有的研究来看,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是常用稳定剂,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量不同,室温组织不同。周玉<sup>[30]</sup>指出,并非纯 t 相组织的增韧效果最好,而是 t+m 复相组织的增韧效果最佳;此外,ZrO<sub>2</sub> 晶粒尺寸也是影响 t 相转变的主要因素。而从表 1 看出,纳米级 ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 颗粒及添加 1% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (摩尔分数)时,所得 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的韧性较好。

表 1 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites

Mole fraction of Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Grain size	Fabrication	Strength /MPa	Toughness / (MPa·m <sup>1/2</sup> )	Reference
4	μm	HP	620	6.5	[31]
1	nm	CIP	882	14.5	[32]
2.5	nm	CIP	950	9.6	[33]

Note: HP is Hot Pressing; CIP is Isostatic Pressing

最近, 专利 CN101186518<sup>[34]</sup> 利用微波加热制备了 ZrO<sub>2</sub> 增韧莫来石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) 的连接方法, 实现了具有一定长度陶瓷构件之间低成本、较高效的连接技术, 也提供了一种 ZrO<sub>2</sub> 增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的新用途。

### 1.5 复合增韧

复合增韧即采用不同方法协同增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷, 常见的复合方式有延性颗粒与 ZrO<sub>2</sub> 相变、异相颗粒、ZrO<sub>2</sub> 相变与晶须等。Chen 等<sup>[35]</sup> 利用无压烧结制备了纳米级 (ZrO<sub>2</sub> + Ni) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, ZrO<sub>2</sub> 相变增韧和延性 Ni 颗粒增韧共同作用, 材料的最高断裂韧性达到 10 MPa · m<sup>1/2</sup> 左右。其研究结果表明, (ZrO<sub>2</sub> + Ni) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的断裂韧性远好于 Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但抗弯强度不及 ZrO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Li 等<sup>[36]</sup> 添加硬质化合物 20% TiC-WC (质量分数) 使 FeAl / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的抗弯强度提升至 1328.72 MPa, 但断裂韧性却降低了 30%。

由此可见, 并非任意增韧方式的复合都能使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料的韧性和强度同时提升。文献[30]给出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-SiC<sub>w</sub> 复合材料的最高抗弯强度和断裂韧性分别达到 1200 MPa 和 10 MPa · m<sup>1/2</sup> 以上, 并指出其主要是 SiC 晶须拔出桥接、裂纹偏转以及 ZrO<sub>2</sub> 相变协同增韧的作用。以此推断, 通过合理的选材与适当的制备工艺, 复合增韧可实现集高韧与高强度于一身的理想 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基复合材料。

## 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷增强金属基复合材料

### 2.1 耐蚀 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 金属复合材料

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷具有较好的化学稳定性、耐蚀性及抗氧化性, 因此, 在金属表面覆盖 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷防护层, 可将金属与腐蚀环境隔离, 从而改善金属材料腐蚀损耗的状况。金属表层获得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷防护层的常见方法有激光熔覆法<sup>[37]</sup>, 喷涂法<sup>[38]</sup>, 电沉积法<sup>[39]</sup>, 化学气相沉积法<sup>[40]</sup>, 包埋共渗法<sup>[41]</sup> 等。但大多数金属与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷润湿性差且热膨胀系数差别较大, 使得两者界面结合力较低, 故一般多采用中间过渡层。文献[37-39]分别采用 NiCrAl, Ti, Ni 作为过渡层, 制备了带有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 防护层的金属基复合材料, 其耐蚀性较基体材料有较大提高。然而, 这些制备方法所需设备昂贵, 又需要金属过渡层, 使得生产成本大大提高。开发低成本、易生产的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 防护层制备技术是大势所趋。

最近, Brady 等<sup>[42]</sup> 研究了一个较为经济的方法: 在奥氏体不锈钢中添加适量 Al, Nb 等合金元素, 钢表面

自生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 防护层, 大大提高了不锈钢的高温抗氧化能力及蠕变性能; 同时, 减少了 Ni, Cr 金属元素的使用量, 降低了生产成本。但 Brady 未对其他金属材料进行研究, 也未指出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 防护层的形成机理。专利 CN1906323<sup>[43]</sup> 提出一种方法: 在不同温度下加热, 在 Ni-Cr-Al, Fe-Cr-Al 等含铝合金材料表面获得稳定的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐蚀层, 并指出其生长机理符合如下关系式:  $k = k_0 e^{-Q/RT}$  ( $k$  为氧化层生长速率;  $Q$  为扩散激活能;  $T$  为温度;  $R$  是通用气体常数)。

### 2.2 高强网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷/金属复合材料

三维网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷/金属基复合材料<sup>[44]</sup>, 陶瓷增强体与金属基体在空间呈交织网络结构并形成互锁效应, 克服了层状或纤维增强材料的轴向(与片层、纤维方向平行)性能远低于横向(与片层、纤维方向垂直)的缺点, 具有耐高温、高强度、抗冲击等特性, 可用于航空、机械、军事防弹等领域。Agrawal 等<sup>[45]</sup> 采用无压浸渗法制备的网络结构 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料的弹性模量分别到达 250 GPa 和 120 GPa, 分别为基体合金的 2.2 倍和 1.7 倍。Moon 等<sup>[46]</sup> 采用压力浸渗法制备的三维网络互穿结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料的弹性模量高达 362 GPa, 比基体合金提高了近 4 倍。

随着人们对材料力学性能要求的不断升温, 传统的多孔陶瓷骨架已不能满足需求, 高强网络陶瓷骨架结构的研究成为热点。图 1(a) 为发泡法制备的网络陶瓷骨架, 其内部闭气孔多, 不利于金属液的浸渗结合; 薄片弯曲的内壁, 也非优良的承载结构。Marchi 等<sup>[47]</sup> 和作者分别设计并制备了不同形状的新型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷骨架。图 1(b) 是 Marchi 等采用精确定位沉积技术制备的三维连续周期结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷骨架。图 1(c) 是作者借助计算机模拟承载情况后, 设计的类三角形孔、由粉末模压制备的着色 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷网络骨架。Marchi 采用压力浸渗法制备的网络结构 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料最大抗压强度达到了 1200 MPa。作者对比分析了不同网络陶瓷骨架增强 Al 合金基复合材料的抗穿甲弹能力, 类三角形孔网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷/铝合金靶材抗弹性能优于泡沫网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷/铝合金。但 Marchi 设计的陶瓷骨架, 其生产工艺复杂, 成本高, 目前仍处于研究阶段。作者设计的骨架, 尽管制备工艺简单, 但由于存在较多的尖角, 金属液浸渗、冷凝过程中易形成缩孔等缺陷。由此可见, 新型网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷增强体可大大提升金属基复合材料的力学性能, 但真正适合实际生产且无结构缺陷的陶瓷骨架尚待开发。

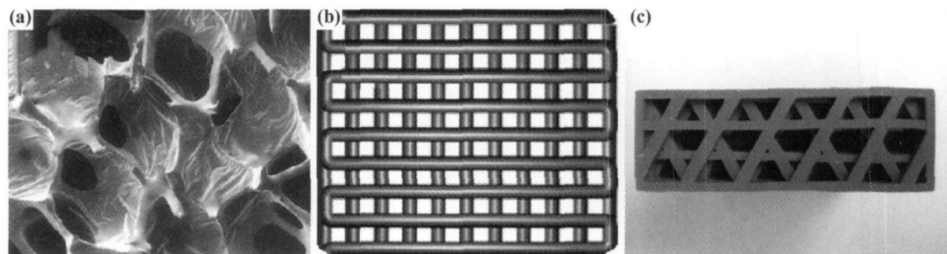


图 1 不同结构的网络氧化铝陶瓷骨架

(a) 近圆孔的陶瓷骨架; (b) 类矩形孔的陶瓷骨架<sup>[47]</sup>; (c) 类三角形孔的陶瓷骨架

Fig. 1 Network  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic skeletons with different structural pores

(a) circle pores; (b) rectangle pores<sup>[47]</sup>; (c) triangle pores

### 2.3 耐磨 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷/金属复合材料

镁、铝合金是常用中、低温结构材料,但两者耐磨性较差, $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷增强是改善两者耐磨性的常用方法, $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷颗粒增强铝合金<sup>[48]</sup>和短纤维增强镁合金<sup>[49]</sup>均取得不错成效。但镁、铝合金熔点较低,不宜用于高温( $> 1000^\circ\text{C}$ )耐磨材料。钢铁材料价格便宜,熔点高,是较理想的选择。但 Fe 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的润湿性较差,润湿角在  $1550^\circ\text{C}$  时约为  $140^\circ$ <sup>[50]</sup>,导致两者界面结合力较弱,将制约复合材料耐磨性能的发挥。对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷颗粒表面金属化处理是改善两者润湿性的常见方法。赵士阳等<sup>[51]</sup>利用粉末冶金法制备的镀 Ni 和未镀 Ni 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强钢基复合材料的耐磨性分别是同质钢基的 2.5 倍和 1.6 倍。王恩泽等<sup>[52]</sup>利用化学气相沉积 Ni 和负压浸渗法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒/耐热钢复合材料在  $900^\circ\text{C}$  下的耐磨性比基体有较大提高。

但在摩擦磨损过程中,颗粒或短纤维增强金属基复合材料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强体易从基体中拔出、脱落,而使摩擦性能不稳定。三维网络  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷/金属复合材料有效地改善了该状况:其金属相与陶瓷相各自具有空间连续性,摩擦过程中陶瓷相不易脱落;硬质  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在磨损表面形成微凸体并起承载作用,结构互锁抑制了金属基体的塑性变形和高温软化,减轻了黏着磨损,因此摩擦性能优于颗粒或短纤维增强材料,这一点 Imbeni 等<sup>[53]</sup>曾给予证明。

铝合金熔点低,制备网络  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /铝合金复合材料一般采用挤压铸造(压力浸渗法)。钢铁熔点高,普通金属模具难满足要求,故不宜采用压力浸渗,而选择无压浸渗;此外,铁液与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷不润湿,不能形成毛细现象,又限制了无压浸渗过程。对此, Lemster 等<sup>[54]</sup>将活性 Ti 与  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  等盐混合后熔敷在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  网络陶瓷预制体表面,无压浸渗液态铁基合金取得了较好的效果。专利 CN1727096<sup>[55]</sup>提出了分层

铸造的方法:熔渗金属置于高温加热层,电镀或包覆金属处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  网络陶瓷骨架置于低温加热层的金属模具(表面涂覆陶瓷耐热层)中,利用真空气压铸造法制备了网络  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /钢铁复合材料。

作者采用更经济的方法也改善了两者的浸渗和结合状况:将 Ni 粉与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉球磨、压制、烧结成 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复相陶瓷预制体,在  $1600^\circ\text{C}$  下利用 Fe 基合金液无压浸渗该预制体。陶瓷内的熔态 Ni 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷表面形成微熔池,在其内部形成三维连续 Ni 液通道,并与合金液发生互溶扩散,诱导合金液浸渗到陶瓷内部。所制备的铁基合金/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷复合材料界面结合强度超过  $60\text{MPa}$ (抗拉强度),在 Ni 的诱导作用下,铁基合金液的最大浸渗距离超过  $400\mu\text{m}$ 。

### 3 结束语

#### (1) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷增韧技术

不同的增韧方式,由于增韧机制不同,所达到的增韧效果有所差别,但单一增韧方法均难以达到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷韧性和强度同时大幅提高的效果。尽管复合增韧的增韧机理尚待研究,但通过合理的选材和制备工艺,复合增韧可以克服单一增韧方式的不足,实现不同增韧方式间的互补,并最终获得强度和韧性兼备的理想  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷基复合材料。

目前制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷基复合材料一般采用热压烧结法(HP)或放电等离子烧结法(SPS),与传统的无压烧结相比,材料致密度有较大提高,烧结时间也明显缩短。但其工艺操作较复杂,设备昂贵,以致生产成本也较高。因此,开发低成本的烧结工艺是陶瓷基复合材料烧结的一个重要研究方向。

#### (2) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷增强金属基复合材料

在提高金属耐蚀性方面,尽管  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层的制备技术已经相当成熟,且防护性良好,但制备成本较

高,且一般需要金属过渡层来改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与金属基体的结合性。金属表面自生 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 防护层技术,金属与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间无明显界面,无需过渡层和昂贵设备,具有较好的应用价值。

具有三维连续网络结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/金属复合材料,由于增强体和金属基体在空间成网络互穿结构,避免了传统颗粒、纤维(晶须)或层状增强的各向异性,改善了增强体和金属的整体结合性,因而大大提高了材料的强度、韧性、抗冲击性等力学性能。此外,在承受摩擦磨损时,三维网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/金属复合材料的硬质 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在磨损表面形成微凸体并起承载作用,结构互锁抑制了金属基体的塑性变形和高温软化,减轻了黏着磨损,故表现出良好的耐磨性。

为进一步提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 网络陶瓷增强体的承载性,开发新型结构的陶瓷骨架是必经之路。人们曾根据骨骼、竹的结构设计出纤维或晶须增韧、增强的复合材料,由贝壳的结构设计出层状复合材料。由此可见,仿生技术在复合材料的设计中的重要性。此外,日益精密的计算机模拟仿真技术,可及时发现并修正设计的不足,减少了设计的盲目性。以此推断,仿生设计和计算机模拟仿真技术将是未来新型网络 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷骨架设计和研发的重要手段。

#### 参考文献

- [1] YEOMANS J A. Ductile particle ceramic matrix composites: scientific curiosities or engineering materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28: 1543– 1550.
- [2] 李文虎. 金属陶瓷复合涂层制备技术的研究现状[J]. 陶瓷, 2008, (4): 20– 25.
- [3] MARCIN C, KATARZYNA P. Processing, microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr nanocomposites[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27: 1273– 1279.
- [4] DIAZ L A, VALDESA F, DIAZ C, et al. Alumina/molybdenum nanocomposites obtained in organic media[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(15): 2829– 2834.
- [5] FAHRENHOLTZ W G, ELLERBY D T, LOEHMAN R E. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni Composites with high strength and fracture toughness[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(5): 1279– 1280.
- [6] AI T T. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl composites[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2008, 21(6): 559– 564.
- [7] SAOUMA V E, CHANG S Y, SBAIZERO O. Numerical simulation of thermal residual stress in Mo and FeAl toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Composites Part B: Engineering, 2006, 37(6): 550– 555.
- [8] PENG L M, WANG J H, LI H, et al. Microstructure and mechanical behavior of Ni<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in situ composites by pre-oxidation followed by hot pressed reactive sintering[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 425(1– 2): 339– 345.
- [9] ACCCHAR W, SEGADAES A M. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide[J]. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, 27: 427– 430.
- [10] ZIMMERMANN K, SCHNEIDER G A. Elastic to elastic plastic transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC ceramics studied by nanoindentation[J]. Journal of Materials Research, 2009, 24(6): 1960– 1966.
- [11] NIIHARA K. New design concept of structural ceramics ceramic nano composites[J]. J Ceram Soc Jpn, 1991, 99(10): 974– 982.
- [12] YAN Q F, HUA Z R, JIANG D L, et al. A microstructure study of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 467: 438– 443.
- [13] DONG Y L, XU F M, SHI X L, et al. Fabrication and mechanical properties of nano/micro sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC composites[J]. Mater Sci Eng A, 2009, 504(1– 2): 49– 54.
- [14] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 369– 377.
- [15] 布莱恩·哈里斯. 工程复合材料[M]. 陈祥宝, 张宝艳, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004. 141– 149.
- [16] LEE B T, SARKAR S K. Fabrication of super high strength microchanneled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ceramic composites with fibrous microstructure[J]. Scripta Mater, 2009, 61(7): 686– 689.
- [17] LIU B, HUANG C, GU M, et al. Preparation and mechanical properties of in situ growth TiC whiskers toughening Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic matrix composite[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 460– 461: 146– 8.
- [18] SU H J, ZHANG J, LIU L, et al. Growth characteristic and fracture toughness of laser rapidly solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG/ZrO<sub>2</sub> ceramic eutectic in situ composite[J]. Advances in Fracture and Materials Behavior, 2008, 33– 37(1): 495– 500.
- [19] 黄传真, 刘炳强, 刘含莲, 等. 原位生长碳氮化钛晶须增韧氧化铝基陶瓷刀具材料粉末及制备工艺[P]. 中国: CN101054290, 2007-10-17.
- [20] 钟长荣, 毕松, 苏勋家, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷自增韧研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2007, 12(4): 193– 196.
- [21] QIAN P X, GU H, ALDINGER F. Initial stage of bimodal microstructure in TiO<sub>2</sub> doped alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics induced by SiO<sub>2</sub> impurity[J]. International Journal of Materials Research, 2008, 99(3): 240– 244.
- [22] RONG S F, JI Z S, ZHU Y C, et al. Effect of rod-like grain on properties and toughening mechanism of 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18(2): 388– 392.
- [23] KONG L B, ZHANG T S, MA J, et al. Mullitization behavior and microstructural development of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures activated by high energy ball milling[J]. Solid State Sciences, 2009, 11: 1333– 1342.
- [24] KONG L B, MA J, HUANG H, et al. Anisotropic mullitization in CuO-doped oxide mixture activated by high energy ball milling[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3660– 3666.
- [25] YAMASHITA I, TSUKUMA K. Translucent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> composite[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(9): 2136– 2138.
- [26] YAMASHITA I, NAGAYAMA H, SHINOZAKI N, et al. Toughening and strengthening of translucent alumina[J]. J Cer

- ram Soc Jp, 2009, 117(1369): 1052– 1054.
- [27] MALLICK A, VEDANTAM S. Phase field study of the effect of grain boundary energy anisotropy on grain growth[J]. Computational Materials Science, 2009, 46: 21– 25.
- [28] YOSHIZAWA Y I, SAITO F. Low temperature sintering of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with the aid of abrasive powder in wet grinding[J]. Adv Powder Technol, 1997, 8(2): 163– 173.
- [29] ZHANG X N, XIE Z P, XU L H, et al. In situ growth of elongated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grains induced by Al nanoparticles[J]. Mater Des, 2009, 30(10): 4507– 4510.
- [30] 周玉. 陶瓷材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2004. 128– 235.
- [31] 葛启录.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  陶瓷材料的显微结构和力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1992.
- [32] 饶平根, 王娟, 吴建青, 等. 一种应用 ZTA 材料制备冲压模具的方法[P]. 中国: CN101289320, 2008 10 22.
- [33] 孔旭东, 马伟民, 修稚萌, 等. 一种  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}2\text{O}_3)$  纳米复合陶瓷刀具材料及其制备方法[P]. 中国: CN1709826, 2005 12 21.
- [34] 刘家臣, 徐海, 杜海燕, 等. 一种氧化锆增韧莫来石陶瓷的微波连接方法[P]. 中国: CN101186518, 2008 05 28.
- [35] CHEN R Z, CHIU Y T, TUAN W H. Toughening alumina with both nickel and zirconia inclusions[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(12): 1901– 1906.
- [36] LI C X, ZHANG Y J, YIN Y S, et al. The influences of TiC and TiC/WC on mechanical properties of FeAl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites[J]. Rare Materials and Engineering, 2002, 31(Suppl 1): 407– 409.
- [37] 陈传忠, 王文中, 张建新. 45 钢表面激光熔覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层的研究[J]. 金属学报, 1999, 35(9): 989– 994.
- [38] SUQANO M, SOMBOON U, KISUKI H, et al. Corrosion fatigue properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plasma sprayed SUS316L stainless steel in a physiological saline solution[A]. International Thermal Spray Conference Proc[C]. Singapore: ASM International, 2001. 1171– 1178.
- [39] ZHANG H, SONG Y W, SONG Z L. Electrodeposited Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coating on NdFeB permanent magnets[J]. Key Engineering Materials, 2008, 373– 374: 232– 235.
- [40] FRANCESCA G, GUISEPPE M, GIOVANNI C, et al. Electrochemical anticorrosion performance evaluation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings deposited by MOCVD on an industrial brass substrate[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(23): 4609– 4614.
- [41] HOUNGNINOU C, CHENVALIER S, LARPIN J P. High temperature oxidation of aluminate coatings obtained by pack cementation[J]. Materials Science Forum, 2004, 461– 464(1): 273– 280.
- [42] BRADY M P, YAMAMOTO Y, LU Z P, et al. The development of alumina forming austenitic stainless steels for high temperature structural use[J]. Compendex, 2008, 60(7): 12– 18.
- [43] 夸达克斯 W J. 适于高温下使用的含铝合金的保护层及制备该保护层的方法[P]. 中国: CN1096323, 2008 01 31.
- [44] MATTEO P, MASSIMILIANO V, CLAUDIO B. Effect of porosity of cordierite preforms on microstructure and mechanical strength of ceramic composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27: 131– 141.
- [45] AGRAWAL P, SUN C T. Fracture in metal-ceramic composites[J]. Compos Sci Technol, 2004, 64: 1167– 1178.
- [46] MOON R J, HOFFMAN M, RODEL J, et al. Evaluation of crack tip stress fields on microstructural scale fracture in Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  interpenetrating network composites[J]. Acta Mater, 2009, 57(2): 570– 581.
- [47] MARCHI C S, KOUZELI M, RAO R, et al. Alumina-aluminum interpenetrating phase composites with three dimensional periodic architecture[J]. Scripta Mater, 2003, 49(9): 861– 866.
- [48] AL-QUTUB A M. Effect of heat treatment on friction and wear behavior of Al6061 composites with 10% submicron  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2009, 34(1B): 205– 215.
- [49] 刘贵军, 马利杰, 张文庆, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(\text{s})/\text{AZ91D}$  复合材料的摩擦磨损性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(11): 877– 879.
- [50] 刘开琪, 徐强, 张会军. 金属陶瓷的制备与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008. 15.
- [51] 赵士阳, 张国赏, 魏世忠, 等. 化学镀 Ni 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强复合材料制备及其耐磨性的影响[J]. 矿山机械, 2008, 36(20): 25– 28.
- [52] 王恩泽, 徐雁平, 鲍崇高, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒/耐热钢复合材料的制备及高温磨料磨损性能[J]. 复合材料学报, 2004, 21(1): 56– 60.
- [53] IMBENI V, HUTCHINGS I M, BRESLIN M C. Abrasive wear behaviour of an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  ceramic composite[J]. Wear, 1999, 233– 235: 462– 467.
- [54] LEMSTER K, GRAULET T, KUEBLER J. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti activated infiltration using Fe base and Ni base alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 393(1– 2): 229– 238.
- [55] 茹红强, 房明, 王瑞琴, 等. 三维网络陶瓷-金属摩擦复合材料的真空-气压铸造方法[P]. 中国: CN1727096, 2006 02 01.

基金项目: 华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2009ZM0296)

收稿日期: 2009-11-02; 修订日期: 2010-06-29

作者简介: 陈维平(1959—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事金属新材料、高性能金属/陶瓷复合材料、环境材料的研究, 联系地址: 广州市天河区五山路华南理工大学金属新材料制备与成形重点实验室 (510640), E-mail: mewpchen@scut.edu.cn