

长柱状晶高韧性氧化铝陶瓷的制备与性能研究

The Preparation and Properties of High Fracture Toughness Alumina Ceramics with Elongated Grains

刘 彤, 谢志鹏, 陆继伟, 黄 勇

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

LIU Tong, XIE Zhi-peng, LU Ji-wei, HUANG Yong

(Department of Materials Science and Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 针对一般氧化铝陶瓷材料断裂韧性差的缺点, 通过球磨的方法向初始原料氢氧化铝中添加晶种, 并采用热压烧结方式, 使氧化铝生长成长柱状晶粒结构, 产生了明显的增韧效果, 使这种氧化铝瓷体的断裂韧性比一般氧化铝陶瓷材料提高一倍以上, 可达到 $6.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。对几种不同烧结温度下烧结的瓷体进行了显微结构分析和力学性能测试, 研究了长柱状氧化铝晶粒的生长过程及力学性能变化特点。

关键词: 氧化铝; 长柱状晶; 断裂韧性

中图分类号: TQ 174. 58 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 08-0014-04

Abstract: The high fracture toughness alumina ceramics were prepared by hot-pressed sintering using calcined α -alumina powder made from aluminum hydroxide by seeding of wet grinding abrasion powder. The mechanical properties at different sintering temperatures were examined. The maximum fracture toughness reaches $6.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, which is one time higher than general. The microstructure of sintered samples was investigated, which shows elongated grain structure. The elongated grain structure is considered to play a significant role effect in the increment of fracture toughness.

Key words: alumina; elongated grain; fracture toughness

Al_2O_3 陶瓷材料因具有优良的力学性能和电性能, 并且制造成本低, 在近几十年来被广泛运用于各个领域^[1]。然而, 这种材料的断裂韧性非常低, 通常只有 $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[2]。研究表明, 可以通过控制 Al_2O_3 陶瓷的显微结构, 特别是晶粒的形状和大小来改善其断裂韧性^[3]。近年来, 人们通过向氧化铝粉料中添加助剂, 使氧化铝在烧结过程中原位生长出具有增韧效果的第二相来改善氧化铝陶瓷的断裂韧性, 取得了一定的进展^[4,5]。

本工作通过球磨的方法向初始原料氢氧化铝中添加晶种, 经高温煅烧后, 采用热压烧结方式, 使氧化铝瓷体中生长成具有长柱状氧化铝晶粒的显微结构。这种长柱状晶粒的生长有明显的增韧作用, 使氧化铝瓷体的断裂韧性有了显著的提高。本文阐述了这种高韧性氧化铝陶瓷的制备工艺过程, 并对不同烧结温度下烧结后瓷体的显微结构和力学性能进行了测试, 对长柱状氧化铝晶粒的生长过程等问题进行了探讨。

1 制备工艺过程

1.1 原料

实验采用浙江省明矾综合利用研究所提供的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉作为初始原料。这种粉料通过 Bayer 法制得, 平均粒度为 $2.6 \mu\text{m}$, 纯度为 98%, 其中主要杂质成分见表 1。

表 1 初始原料氢氧化铝中的杂质成分 (wt %)

Table 1 Impurities of raw aluminum hydroxide powder

杂质元素	Na	Si	Mg	Ca
元素百分含量 / %	0.18	0.17	0.10	0.08

1.2 工艺过程

将原料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉用高纯 Al_2O_3 球进行湿法球磨。球磨采用树脂球磨罐, 磨球采用自制的高纯 Al_2O_3 球, 磨球纯度大于 99.9%, 磨球直径约为 8mm。球磨过程中, 磨球, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉以及蒸馏水的比例约为 15 : 6, 球磨时间为 72h。球磨过程中, 有 Al_2O_3 球磨

耗混入原料中。球磨后，将原料在 80 ℃ 下烘干，原料增重 (wt%) 约为 20%。然后，采用硅钼棒超高温电炉将混入 Al_2O_3 磨耗的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉进行煅烧，升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，达到最高温度 1100 ℃ 后保温 2h，然后自然冷却。

煅烧获得的 Al_2O_3 粉采用干压法成型后，采用热压方式进行烧结。热压烧结使用石墨坩埚，采用多功能高温烧结炉，升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，烧结最高温度分别为：1400 ℃，1500 ℃，1600 ℃，1700 ℃，1800 ℃，保温时间为 2h，烧结压力为 20MPa，保温后自然冷却，获得圆饼状氧化铝瓷体。

2 实验方法与结果分析

2.1 高温煅烧后产物的 X 光衍射分析及能谱分析

图 1 为对球磨后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 高温煅烧后所得产物的 X 光衍射分析。从图中可以看出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉在 1100 ℃ 高温煅烧后的主要生成相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，其中还存在少量 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。研究表明， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉经高温煅烧，发生如下相变过程： $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[5]。实验中，煅烧温度达到 1100 ℃ 后，大部分产物氧化铝都转变为 α 相，但还有少量未转化，依旧维持 κ 相。第二相氧化铝的存在会对煅烧获得的氧化铝粉的烧结性能产生一定的影响，同时，还会影响烧结过程中氧化铝晶粒的生长状态以及烧结后瓷体的性能。

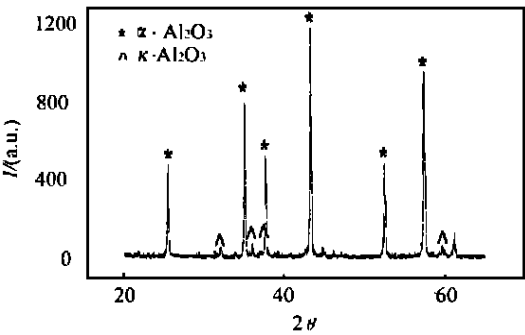


图 1 煅烧后产物氧化铝粉的 X 光衍射图

Fig. 1 XRD pattern of calcined aluminum hydroxide

表 2 为对球磨后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 高温煅烧后所得产物的能谱分析。高温煅烧后获得的氧化铝中还存在 Na, Mg, Ca 等杂质，见表 2。从杂质元素的种类以及含量来看，这些杂质大部分来源于初始原料氢氧化铝粉，由于原料中含有杂质从而带入了煅烧后的氧化铝粉中。同时，工艺过程中也可能引入杂质。杂质元素的存在也会对烧结过程以及烧结中氧化铝晶粒的生长发育有所影响。

表 2 煅烧后产物氧化铝粉中的杂质成分

Table 2 Impurities of calcined aluminum hydroxide

杂质元素	Na	Mg	Ca
元素百分含量/%	0.22	0.13	1.49

2.2 烧结后瓷体的力学性能实验

2.2.1 实验方法

将热压烧结后得到的圆饼状氧化铝瓷体通过切、磨、抛等工序加工成力学性能试条。弯曲强度试条尺寸为： $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$ （跨距为 30mm）；断裂韧性试条尺寸为： $4\text{mm} \times 6\text{mm} \times 30\text{mm}$ （跨距为 24mm），切口高约为 2.5mm。在定位速率压力测试仪上进行三点弯曲试验，分别测定出抗弯强度与断裂韧性值。

2.2.2 实验结果分析

图 2、3 中给出了烧结温度分别为 1400、1500、1600、1700、1800 ℃ 所对应的氧化铝瓷体的三点抗弯强度和断裂韧性值实验结果。在 1500 ℃ 时，氧化铝瓷体的断裂韧性平均值达到最高为 $6.30\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，对应的抗弯强度平均值为 622.8MPa。断裂韧性比一般氧化铝陶瓷材料提高了一倍以上。

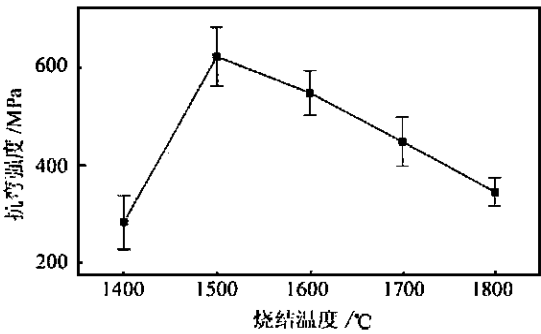


图 2 三点抗弯强度随烧结温度变化图

Fig. 2 Flexural strength of alumina hot-pressed at various temperatures

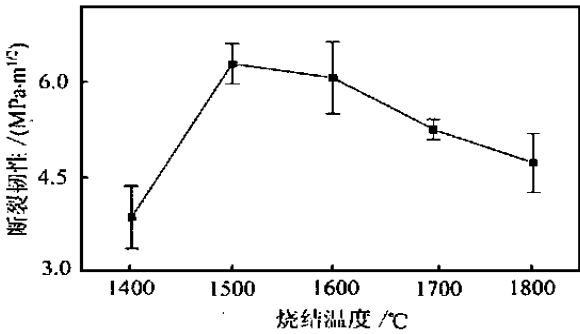


图 3 断裂韧性随烧结温度变化图

Fig. 3 Fracture toughness of alumina hot-pressed at various temperatures

2.3 烧结后瓷体的显微结构分析

烧结后瓷体的显微结构分析采用 S-450 扫描电镜进行观察, 显微结构样品经表面抛光后热腐蚀得到, 样品表面喷金。图 4 为采用上述工艺过程在不同烧结温度下获得的氧化铝瓷体表面抛光后热腐蚀的显微结构照片。

从图中可以看出, 随着温度的升高, 氧化铝的晶粒逐渐长大, 氧化铝晶粒的形状也发生变化。在 1400 °C 下, 烧结样品中氧化铝的晶粒基本为等轴状,

局部有长柱状晶粒出现, 长柱状晶粒长度约为 $2\mu\text{m}$, 长径比约为 5 : 1 左右; 烧结温度为 1500 °C, 可以看到烧结样品中长柱状晶粒增多, 长柱状晶粒长度长大到 $5\mu\text{m}$ 左右, 长径比也有明显增加, 基本大于 5 : 1, 还有一些小晶粒也表现出长柱状生长趋势; 烧结温度升高到 1600 °C 时, 烧结样品中长柱状晶粒占大多数, 长柱状晶粒的长度达到 $6\mu\text{m}$, 长径比大于 5 : 1; 当烧结温度达到 1700 °C 后, 出现晶粒的异常长大现象, 有的晶粒发育长大到 $10\mu\text{m}$ 。

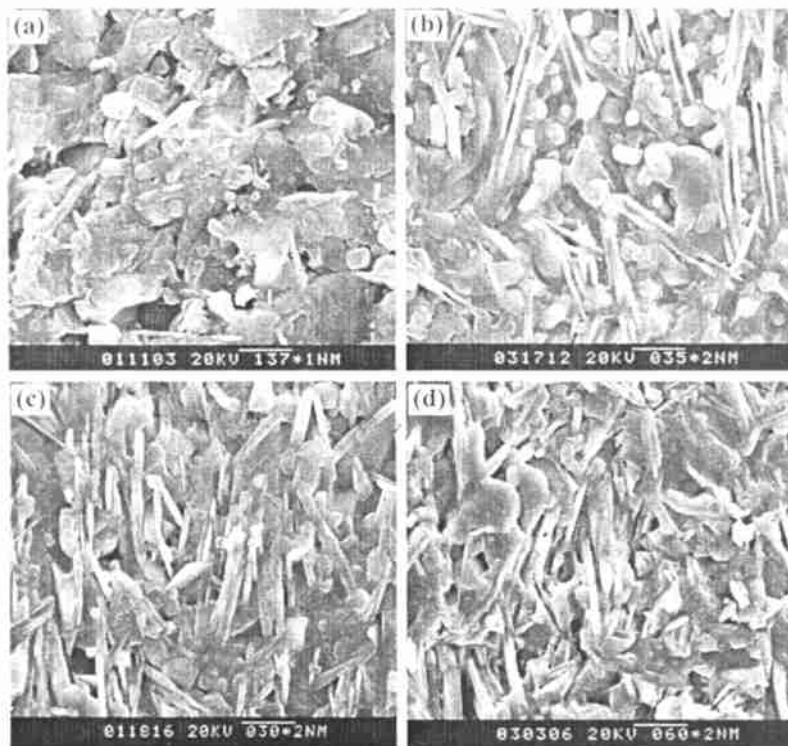


图4 氧化铝瓷体抛光表面热腐蚀后的显微结构照片

(a) 1400 °C ; (b) 1500 °C ; (c) 1600 °C ; (d) 1700 °C

Fig. 4 Polished and etched surfaces of alumina sintered at different temperatures

通过对瓷体显微结构的分析, 可以对瓷体力学性能随烧结温度变化过程的机理做如下解释: 随着温度升高, 氧化铝晶粒在烧结推动力的作用下生长, 晶粒的平均尺寸逐渐增加, 有些气孔也由于扩散传质作用迁移到表面, 以至被排除, 从而坯体获得致密化, 烧结成为具有更高密度以及性能的瓷体。因此, 在烧结过程中, 晶粒的生长发育情况与显微结构对烧成瓷体的性能影响很大。在烧结温度较低时, 晶粒的生长发育不完全, 体内气孔及其它缺陷较多存在, 因此, 烧成瓷体的抗弯强度相对较低。对于生长成长柱状的晶粒, 由于沿长度方向生长不够完全, 造成晶粒的长径比较小, 起到的增韧作用也相对较小, 因此, 烧成瓷体的韧性对比温度较高的情况不理想。而当烧结温度

较高时, 会出现晶粒的异常长大现象, 有少数较大的晶粒突然迅速长大而成为特大晶粒。过大的晶粒内常含有气孔很难排除, 从而导致材料性能的恶化。

图 5 所示为 1500 °C 烧结温度下, 氧化铝瓷体的断口显微结构照片。通过本研究中的工艺制备出的氧化铝陶瓷之所以具有高断裂韧性, 主要是因为其中的氧化铝晶粒发育生长成长柱状, 在断裂过程中可能出现桥接、拔出等增韧机制, 同时, 晶粒的这种显微结构会导致出现穿晶断裂的方式, 断裂能比沿晶断裂的方式更大, 因此, 表现为材料的宏观断裂韧性较高^[6]。

这种高韧性氧化铝陶瓷中长柱状晶显微结构的形成, 与实验的工艺过程有很大联系。一般情况下, 氧化铝晶粒之所以生长成等轴状, 是因为氧化铝在各个

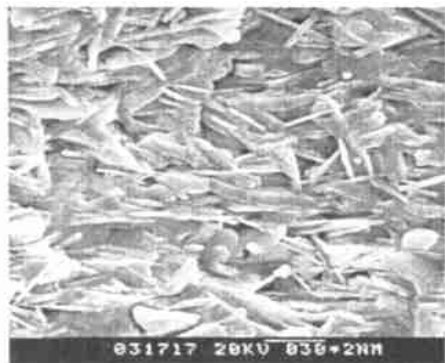


图5 1500 氧化铝瓷体断口显微结构照片

Fig. 5 Fractured surfaces of alumina sintered at different temperature

方向的晶面能相差不多,在烧结过程中,如果没有外界条件诱导,氧化铝晶粒沿各个方向的生长发育速度相差不多,从而导致氧化铝烧结后呈等轴状晶粒结构。本实验首先通过引入晶种,在烧结过程中可以诱发氧化铝晶粒的各向异性生长;其次,采用热压烧结方式,在烧结过程中,单方向的外界压力会在某些方向抑制氧化铝晶粒的界面扩散和长大过程,而在另一些方向则对界面扩散和晶粒长大起推动作用,从而诱发氧化铝晶粒沿某些特定方向生长,形成长柱状晶粒。同时,煅烧后获得的氧化铝粉料中存在的第二相氧化铝和杂质元素也会对氧化铝晶粒的生长产生一定影响。此外,长柱状晶粒在生长过程中也起到相互制约的作用。

3 结论

(1) 通过球磨方法向初始原料氢氧化铝粉中添加氧化铝磨耗作为晶种,煅烧后获得氧化铝粉。然后,通过热压烧结获得氧化铝瓷体。采用这种工艺过程可改变氧化铝晶粒的生长发育过程,获得长柱状氧化铝晶粒结构,起到了显著的增韧效果。

(2) 具有长柱状显微结构的氧化铝瓷体具有较高的断裂韧性。本研究获得的氧化铝瓷体的断裂韧性最高可达到 $6.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,此时,瓷体的抗弯强度最高达到 677 MPa ,断裂韧性比一般氧化铝陶瓷材料提高一倍以上。

(3) 氧化铝长柱状晶粒的形成同晶种的引入、热压烧结方式以及杂质的存在有密切的关系。

(4) 合理的控制烧结温度对长柱状氧化铝晶粒的生长和提高增韧效果有着重要作用。

参考文献

[1] Yu-ichi Yoshizawa, et al. Low Temperature Sintering of (alu-

mina with the Aid of Abrasive Powder in Wet Grinding[J], Advanced Powder Technol, 1997, 8 (2): 163-173.

- [2] J Will, Z P Xie, et al. Direct Coagulation Casting: Processing [C]. Proceedings of Materials, 1996, 28-31.
- [3] Masaki Yasuoka, et al. High-strength and High-Fracture-Toughness Ceramics in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ Systems[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (7), 1853-56.
- [4] Debra S Horn, et al. Anisotropic Grain Growth in TiO_2 -Doped Alumina [J]. Mat Sci & Eng, 1995, A195: 169-178.
- [5] Byung-Koog Jang, Teruo Kishi. J Ceram Soc Jpn, 1998, 106 (8), 739-743.
- [6] Yu-ichi Yoshizawa, et al. J Ceram Soc Jpn, 1998, 106(2): 1172-1177.
- [7] 崔国文. 缺陷、扩散与烧结[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.

收稿日期: 2000-04-17

作者简介: 刘彤 (1975-), 女, 汉, 河北省, 硕士, 主要从事陶瓷材料的制备工艺和断裂韧性的研究工作, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系 (100084)。

* * * * *

(上接第 13 页)

- [3] Jia Jun, et al. Thermodynamic Calculation of Interface Reactions between Titanium Melt and Special Mild Materials [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9 (2): 218-222.
- [4] Y W Kim. Intermetallic Alloys Based on Gamma Titanium Aluminides [J]. JOM, 1989, 41 (7): 24-30.
- [5] V R Parameswaran. High-Temperature Aluminides and Intermetallics [J]. JOM, 1992, 44 (6): 41-43.
- [6] F H Froes, C Suryanarayana, D Eliezer. Synthesis, properties and applications of titanium aluminides[J]. Journal of Materials & Science, 1992, 27: 5113-5140.
- [7] P E Jones, W J Porter III, D Eylon, et al. Development of a Low Cost Permanent Mold Casting Process for TiAl Automotive Valves. Gamma Titanium Aluminides, 1995: 53-62.
- [8] 曲选辉, 黄伯云, 吕海波等. TiAl 有序合金研究综述 [J]. 稀有金属材料与工程, 1991, 20 (4): 3-14.
- [9] 盛文斌, 郭景杰, 苏彦庆等. 浇注时功率 (ISM) 对 TiAl 基合金铸件表面质量的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, 6: 4-7.
- [10] Guo jingjie, et al. Analysis of Overflow Critical Value for TiAl Based Alloy during the Process of Centrifugal Casting [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9 (2): 207-212.
- [11] 谢成木, 王新英. 铸造钛合金及其铸造技术的发展和应[J]. 金属学报, 1999, 35 (1): 550-556.
- [12] 乔凤岐, 曹浩林. 离心铸球工艺研究 [J]. 特铸造及有色合金, 1998 (2): 20-23.

收稿日期: 2000-09-19

作者简介: 盛文斌 (1973-), 男, 吉林人, 博士, 主要从事钛合金成形的研究, 联系地址: 沈阳市沈河区文化路 72 号中科院金属所十一室 (110016)。