

文章编号:1671-6833(2008)03-0019-04

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的制备及性能研究

侯铁翠¹, 韩东方², 郑英姿¹, 张锐¹, 卢红霞¹

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 综合设计研究院, 河南 郑州 450002)

摘要: 采用非匀相沉淀法制备纳米 Al_2O_3 包裹 Al 复合粉体, 通过热压烧结制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料, 利用差热分析仪、SEM、数显维氏硬度计及万能试验机测试研究了复合材料的微观结构及热力学性能。结果表明, 经 1 050 $^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$ 煅烧后获得的复合粉体成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Al; 同单相 Al_2O_3 相比, 纳米 Al 的添加降低了瓷体的烧结温度; 添加 Al 的摩尔数分数为 10% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合陶瓷的抗弯强度提高 10%, 断裂韧性提高了 86%, 硬度值随 Al 的增加而下降。

关键词: 氧化铝; 铝; 增韧; 复合材料

中图分类号: TB 34 **文献标识码:** A

0 引言

氧化铝陶瓷是一种抗氧化、耐腐蚀、耐磨损的高温结构陶瓷材料, 但韧性低、脆性大, 限制了其应用领域。采用纳米粉末烧结可以大大提高 Al_2O_3 的烧结活性; 同时在陶瓷基体中引入延性金属第二相, 既可以改善陶瓷脆性和提高韧性, 又可使陶瓷具有一定的导热性。研究者已经尝试添加多种高熔点贵重金属, 如: Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W 以及 TiC、TiW 等金属颗粒来改善 Al_2O_3 陶瓷的脆性^[1-3], 并取得了一定进展, 但对低熔点的廉价金属研究很少。

近几年来, 陶瓷基复合材料制备领域中, 包裹粉体的制备和应用引起了学者的注意^[4]。陶瓷包裹纳米金属颗粒后, 细小的纳米金属颗粒均匀地分散于陶瓷基体中, 与传统的粉末冶金制备复合粉体相比, 不仅可以提高第二相在基体中的分散性, 而且可以提高复合粉体的烧结活性, 从而降低基体的晶粒尺寸, 改善显微结构, 提高材料的性能^[5-6]。目前, 包裹法制备复合粉体的方法已有多种, 非匀相沉淀法由于其工艺简单, 易于控制, 适用面广而具有广泛的应用前景。

笔者以低熔点金属 Al 为陶瓷增韧相, 采用非匀相沉淀法制备 Al_2O_3 包裹 Al 复合粉体, 通过高温热压烧结制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合陶瓷。研究分析

了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的微观结构及力学性能。

1 实验方法

实验采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氨水和纳米 Al 粉为原料。配置浓度为 0.02 mol/L 的硝酸铝溶液, 分别将相当于最终 Al_2O_3 粉体的摩尔数分数分别为 5%、10%、15%、20% 的纳米 Al 粉加入溶液当中, 滴入氨水溶液至 $\text{pH} = 6 \sim 7$, 此时将有沉淀生成。将沉淀真空抽滤并经反复去离子水洗涤, 获得反应前驱体。将前驱体放入烘箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥后在 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 30 min, 获得纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。将粉体球磨、粉碎后置于真空热压炉中(压力为 30 MPa), 于不同的温度下进行烧结。

前驱体的 DSC/TG 曲线由 SETARAM 差热分析仪完成; 利用 HVS-50 型数显维氏硬度计测试材料的硬度; 利用压痕法测试计算复合材料的断裂韧性 K_{IC} 值; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 烧结瓷体的显微结构利用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察。

2 实验结果及分析

图 1 为复合粉体的 DSC/TG 曲线。从 DSC 曲线可以看出, 170 $^{\circ}\text{C}$ 左右的吸热峰为前驱体脱水形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 400 $^{\circ}\text{C}$ 吸热峰的出现是由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱水生成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 曲线上 660 $^{\circ}\text{C}$ 时出现的小的吸热峰是由于纳米 Al 粉的熔化造成的,

收稿日期: 2008-04-27; 修订日期: 2008-06-26

基金项目: 河南省基础研究资助项目(072300440070); 河南省科技攻关资助项目(0624250013)

作者简介: 侯铁翠(1964-), 女, 陕西咸阳人, 郑州大学副教授, 主要从事功能陶瓷粉体的研究, E-mail: houtc@zzu.edu.cn.

1 020 ℃ 出现的弱吸热峰是 $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的相变引起的. TG 曲线显示在 100 ℃ 至 400 ℃ 之间有明显失重, 对应于前驱体吸附水的丧失以及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的脱水成为 AlOOH . 另外, DSC 曲线显示的在 500 ℃ 左右开始出现的微弱放热峰是来自纳米铝粉的氧化, 放出的热量对 Al_2O_3 晶型的转变也起到促进作用.

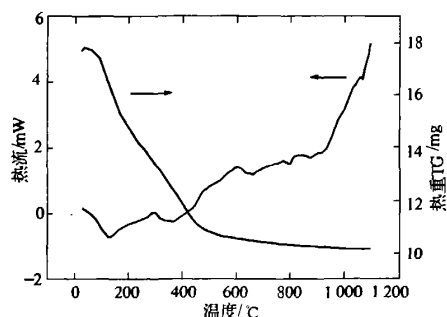


图1 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}$ 前驱体的 DSC/TG 曲线
Fig.1 DSC/TG result of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}$ precursor

图2 为前驱体经 1 050 ℃/30 min 煅烧后粉体的 XRD 曲线. 从图中可以看出, 温度达到 1 050 ℃ 时粉体就已经完全转化为 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, 这比理论上 1 250 ℃ 的转变温度降低了约 200 ℃.

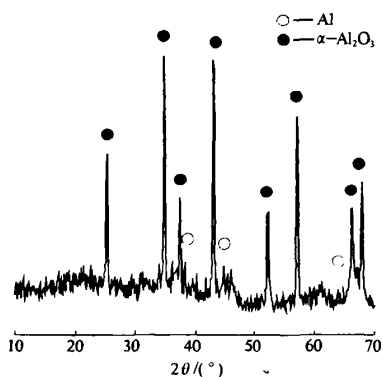


图2 复合粉体经 1 050 ℃煅烧后的 XRD 曲线
Fig.2 XRD results for composite powders
calcined at 1 000 ℃

图3 表明, 同一烧结温度下(1 450 ℃)复合陶瓷的维氏硬度(HV)随着 Al 含量的增加有明显下降, 从 Al_2O_3 单体时的 (20.01 ± 1.0) GPa 下降到 Al 的摩尔数分数为 15% 的 (13.5 ± 0.5) GPa. 材料硬度下降一方面是金属 Al 颗粒硬度低, 其次是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的致密度随着 Al 含量增加也在下降; 再者由于 Al_2O_3 和 Al 的膨胀系数相差较大, 烧结冷却过程中两种晶粒的热膨胀系数失

配, 导致 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 界面受到张应力的作用.

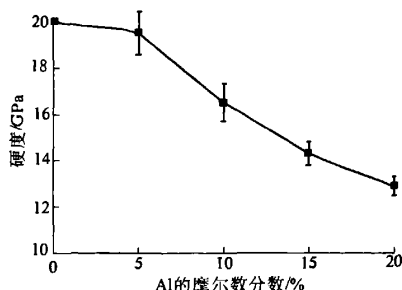


图3 不同 Al 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合陶瓷 1 450 ℃
热压烧结后的维氏硬度
Fig.3 Vicker's hardness of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite
ceramics with different content of Al after
hot-pressing sintering at 1450 ℃

从图4 可以看出, 烧结条件相同时(1 450 ℃/30 min), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的 K_{IC} 随着 Al 含量的增加有明显的提高, 单相 Al_2O_3 陶瓷的 K_{IC} 为 $3.59 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 当 Al 的摩尔数分数为 15% 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 的 K_{IC} 值为 $6.69 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 达到单体 Al_2O_3 陶瓷的 1.86 倍. Al 增韧 Al_2O_3 材料的主要方式为 Al 粒子对基体裂纹的桥联, 并随裂纹的扩展而发生塑性变形, 从而消耗裂纹尖端的能量. Al 与 Al_2O_3 基体的结合强度因 Al 表面氧化后形成了氧化膜而得到了加强, Al_2O_3 膜既能紧密附着在 Al 表面, 又可以和周围的 Al_2O_3 紧密接合, 基体可以有效地将外力传递到 Al 颗粒.

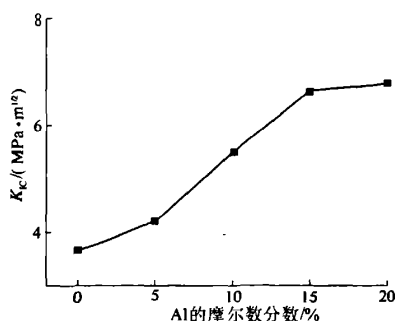


图4 不同 Al 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合陶瓷的 K_{IC}
Fig.4 K_{IC} of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite ceramics
with different content of Al

由于陶瓷材料的 K_{IC} 同时受到显微结构诸因素如晶粒尺寸、气孔的数量及分布、晶界相等的影响. 当 Al 的摩尔含量增加到一定程度后, 高温烧结时容易造成晶粒异常长大, 导致气孔增加, 密度下降, K_{IC} 数值增加缓慢.

图5 为添加摩尔数分数为 10% 铝的复合陶

瓷不同烧结温度下断口的显微结构. 随着烧结温度的增加, 晶粒尺寸增加, 低温下以沿晶断裂为主, 1 350 ℃ 已开始出现少量穿晶断裂引起的解理台阶, 这说明此时瓷体的晶界结合已有一定的强度. 1 450 ℃ 的烧结瓷体穿晶断裂和沿晶断裂同时存在, 正是由于 Al 的引入, 导致瓷体致密速

度加快. 热压烧结温度继续升高 (1 550 ℃), 由于液相 Al 的存在, 同时由于 Al 表面氧化后形成氧化物, 容易和陶瓷基体相容, 导致部分晶粒尺寸异常长大, 此时晶界的结合强度也随之下降, 材料的密度、硬度和强度随之下降.

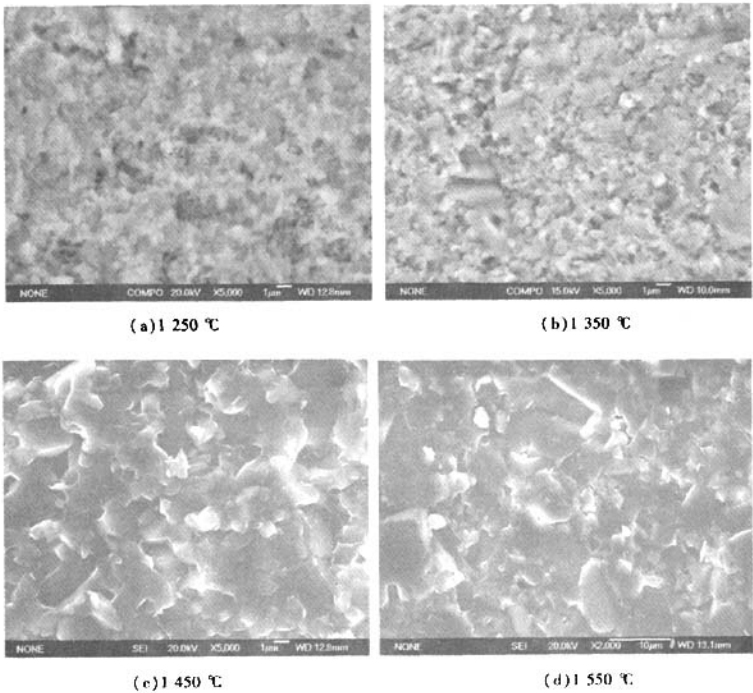


图 5 Al₂O₃/Al 复合陶瓷的显微照片
Fig.5 Micrographs of Al₂O₃/Al composite ceramics

表 1 为实测材料 (纯 Al₂O₃ 和 Al 的摩尔数分数为 10% 的复合陶瓷) 的 1 450 ℃ 烧结后的致密度、晶粒尺寸、抗弯强度和断裂韧性数值. 同单相 Al₂O₃ 相比, 添加 Al 的摩尔数分数为 10% 的 Al₂O₃/Al 复合陶瓷的抗弯强度稍有提高, 断裂韧性却提高了 86%. 从 SEM (图 6) 可以看出, 复合陶瓷韧性的提高归因于金属 Al 的引入, 陶瓷断裂时金属铝的拔出导致裂纹偏转和裂纹桥联, 以及

残余应力增加和结构中出现的细小裂纹, 裂纹桥联和微裂纹增韧机制协同作用致使复合材料的韧性显著提高.

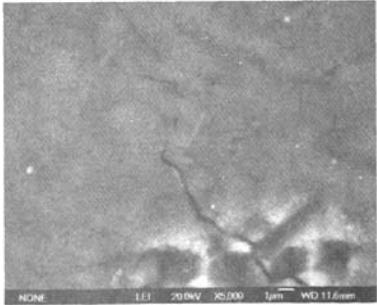


图 6 Al₂O₃/Al 复合陶瓷试样表面的压痕裂纹扩展情况
Fig.6 Crack propagation at the surface of Al₂O₃/Al composite ceramics

表 1 Al₂O₃ 及 Al₂O₃/Al 的性能

Tab.1 Different performances of Al ₂ O ₃ and Al ₂ O ₃ /Al				
样品	相对密度/%	硬度/GPa	抗弯强度/MPa	断裂韧性 K _{IC} /(MPa·m ^{1/2})
Al ₂ O ₃	96.9	20.0	338	3.59
Al ₂ O ₃ /Al	98.5	16.6	360	6.69

3 结论

(1) 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、氨水和纳米 Al 粉为主要原料,经 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ 煅烧后,获得纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 包裹 Al 复合粉体。

(2) Al_2O_3 基体中引入金属 Al 后,其烧结温度降低,但高温下和 Al 含量过大时,致密度下降。

(3) 同单相 Al_2O_3 相比,添加 Al 的摩尔数分数为 10% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合陶瓷的 K_{IC} 提高了 86%,复合陶瓷韧性的提高归因于金属 Al 的引入,陶瓷断裂时金属铝的拔出导致裂纹偏转和裂纹桥联,以及残余应力增加和结构中出现的细小裂纹,裂纹桥联和微裂纹增韧机制协同作用致使复合材料的韧性显著提高。

参考文献:

- [1] PEZZOTTI G, YAMADA K, SHIROYAMA S, et al. Fracture mechanics and toughening mechanisms analysis of Ce - Tzp/ Al_2O_3 nanocomposite for biomedical

applications[J]. Key Engineering Materials, 2007, 330 - 332 (1): 337 - 340.

- [2] 郝春城,崔作林,尹衍升,等. 颗粒增韧陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16 (2): 28 - 30.
- [3] LI G J, HUANG X X, GUO J K, et al. Ni coated Al_2O_3 Powders [J]. Ceramics International, 2002, 28: 623 - 626.
- [4] LU H X, HU J, CHEN C P, et al. Characterization of Al_2O_3 - Al nano - composite powder prepared by a wet chemical method [J]. Ceramics International, 2005, 31: 481 - 485.
- [5] OSAMI A, YOSHITAKA O. Oxidation of $\text{NiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites for controlled development of surface layers and toughening[J]. Solid State Ionics, 2004, 172 (1 - 4): 553 - 556.
- [6] ZAN Q F, DONG L M, WANG C, et al. Improvement of mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ multilayer ceramics by adding SiC whiskers into Al_2O_3 layers [J]. Ceramics International, 2007, 33 (3): 385 - 388.

Study on Preparation and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Composite

HOU Tie - cui¹, HAN Dong - fang², ZHENG Ying - zi¹, ZHANG Rui¹, LU Hong - xia¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Multi - functional Design and Research Academy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite materials were synthesized with wet method and hot - pressing. Thermodynamic characteristics, microstructure and mechanical properties of the composite were studied with DSC/TG, SEM, microscope hardness tester and universal testing machine. The results show that $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Al composite powders were got after being sintered at $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 minutes. Compared with the monolithic alumina, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ cermet had a lower densification temperature. The bending strength and fracture toughness of the hot - pressing $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ceramic were greatly enhanced by 10% and 86%. However, the hardness of the composite decreased with the increase of aluminum content.

Key words: alumina; aluminium; toughness enhancement; composite