

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 1007 - 06

纳米 SiC 和添加剂 ZrO₂ 对 Al₂O₃ 基纳米复合陶瓷 显微组织和性能的影响^①

晏建武^{1, 2}, 鲁世强², 周继承¹, 张志华², 李卫超²

(1. 中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083;

2. 南昌航空工业学院 材料科学与工程系, 南昌 330034)

摘 要: 采用极性分散剂, 在微米 Al₂O₃ 基体中加入微米 ZrO₂ 和纳米 SiC 颗粒, 用真空热压法制备出了 Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷, 并研究了微米 ZrO₂ 和纳米 SiC 的添加对 Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷显微组织及其性能的影响。结果表明: 与纯 Al₂O₃ 比较, 适量微米 ZrO₂ 和纳米 SiC 颗粒的加入阻碍了 Al₂O₃ 晶粒的长大, 使复合陶瓷的显微组织非常细小, 纳米复合陶瓷烧结后的力学性能大大提高。

关键词: Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Influence of nano SiC and sintering additive ZrO₂ on microstructure and performance of Al₂O₃ based nano composites

YAN Jianwu^{1, 2}, LU Shir qiang², ZHOU Ji cheng¹, ZHANG Zhi hua², LI Wei chao²

(1. School of Physics Science and Technology, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,
Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China)

Abstract: The micron particle Al₂O₃ based nanocomposite ceramics reinforced with micro ZrO₂ and nano SiC particle were prepared by polarity dispersant and vacuum sintering technology, and the influences of micro ZrO₂ and nano SiC on sintering technology were investigated. The results show that the proper quantity of micro ZrO₂ and nano SiC particle prohibit Al₂O₃ grain growth excessively and the microstructures are fine comparing with the pure Al₂O₃ matrix ceramic and the mechanical properties of Al₂O₃/SiC nanocomposite ceramics are enhanced greatly.

Key words: Al₂O₃/SiC nanocomposite ceramics; microstructures; mechanical properties

氧化铝陶瓷是高性能高温结构陶瓷之一, 为结构陶瓷中的典型材料, 通常应用于需要承受机械应力的结构零件。氧化铝陶瓷由于其高温强度、抗氧化、耐磨、耐腐蚀等优良性能, 在机械、化工、能源和军工等方面得到大量应用, 尤其是其本身高熔点、高硬度、耐腐蚀、电绝缘性好等特性, 使得氧

化铝可在较苛刻条件下使用^[1-3]。但是, 由于氧化铝陶瓷的室温强度较低及韧性差, 使其应用受到一定限制^[4]。而颗粒补强增韧工艺简便易行, 成本较低, 是一种具有广阔应用前景的陶瓷增韧方法^[5-10]。因此, 将纳米级陶瓷颗粒作为弥散相引入微米级陶瓷基体中, 制得纳米复相陶瓷, 可以取得

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60171043); 航空高校自选课题资助项目(EC200101002)

收稿日期: 2003 - 09 - 30; 修订日期: 2003 - 12 - 26

作者简介: 晏建武(1965 -), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 周继承, 教授, 中南大学物理学院; 电话: 0731 - 8836381; E-mail: jicheng@mail.csu.edu.cn

很好的增强增韧效果^[1]。本文作者研究了在微米氧化铝粉中加入微米 ZrO_2 和 SiC 纳米颗粒,制备出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 纳米复合陶瓷(简称纳米复合陶瓷),并对其显微组织与性能进行了分析和探讨。

1 实验方法

采用上海谊恒工贸有限公司生产的化学纯 Al_2O_3 粉为基体原料粉,平均粒径为 $4\sim 12\ \mu\text{m}$ 。加入 3% Y_2O_3 (质量分数) 烧结助剂,其纯度为 99.9%,平均粒径为 $1.2\ \mu\text{m}$ 。增强相纳米 SiC 粉为中国科学院金属研究所激光法合成,纯度大于 95%,平均粒度为 $30\ \text{nm}$ 。添加量分别为试样 1 为 0%,试样 2 为 15%,在试样 2 中还加入了 5% 化学纯 ZrO_2 增韧组元,平均粒径为 $1.0\ \mu\text{m}$ 。采用极性分散剂分散并经 48 h 球磨后在真空高温热压炉内以 18 MPa 压力、 $15\sim 20\ \text{Pa}$ 真空度保温 1 h,烧结温度见表 1。烧结样品随炉冷却后取出,烧制出的试样为 $d\ 45\ \text{mm}\times 7\ \text{mm}$ 乳白色圆片,并用阿基米德排水法测相对密度。将烧好的陶瓷按国家标准 GB6569—85 切成标准试样,作三点弯曲实验。将试样 1 和试样 2 断口用 50% 热磷酸在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下腐蚀 1 min,用 FEI/ 飞利浦 Quanta 200 扫描电镜对断口进行观察和能谱分析。

2 实验结果

2.1 原料粉 XRD 分析结果及陶瓷性能

表 1 为两种配方陶瓷性能测试结果的对比。纳米复合陶瓷(试样 2)与纯氧化铝陶瓷(试样 1)相比,强度和韧性都有大幅度提高,抗弯曲强度提高了 80%,韧性提高了 43%,致密度也有所提高。图 1 所示为化学纯 Al_2O_3 原料粉 X 射线衍射结果, Al_2O_3 原料粉含有 α 相和 δ 过渡相,其中 α 相原料粉占多数。

2.2 试样的 SEM 和 EDS 分析结果

图 2(a) 所示为纯氧化铝陶瓷试样(试样 1)断口的二次电子像,由图 2(a) 可以清楚地看到 Al_2O_3 晶

粒,晶粒较粗大,有的晶粒甚至连接到一块,呈现不规则分布,平均晶粒尺寸达 $17\ \mu\text{m}$ 。图 2(b)、(c)、(d) 分别为纳米复合陶瓷试样(试样 2)断口用 50% 热磷酸在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下腐蚀 1 min 后的 SEM 二次电子像,平均晶粒尺寸为 $2\ \mu\text{m}$ 。由于纯氧化铝陶瓷晶粒大小是纳米复合陶瓷晶粒的 8 倍多,因而加入微米 ZrO_2 粉和纳米 SiC 粉有效地细化了纳米复合陶瓷的晶粒。

图 3 所示为试样 2 的断口 SEM 图和 EDS 分析结果。结果表明,块状晶粒为 Al_2O_3 ,均匀分布于 Al_2O_3 块状晶粒晶界上的小颗粒为 SiC 晶粒。

2.3 纳米复合陶瓷中的纳米粉的分散

图 4 为试样 2 断口的 SEM 二次电子像、Si 和 Zr 元素面扫描分布图。可以看出纳米 SiC 粉体和 ZrO_2 微米粉局部有偏聚。

3 讨论

3.1 纳米复合陶瓷的强韧化

纳米复合陶瓷试样 2 与纯氧化铝陶瓷试样 1 相比,强度和韧性都有大幅度提高。由此可见,纳米 SiC 颗粒的加入大幅度提高了纳米复合陶瓷的抗弯曲强度和断裂韧性,优于微米颗粒的增强增韧效

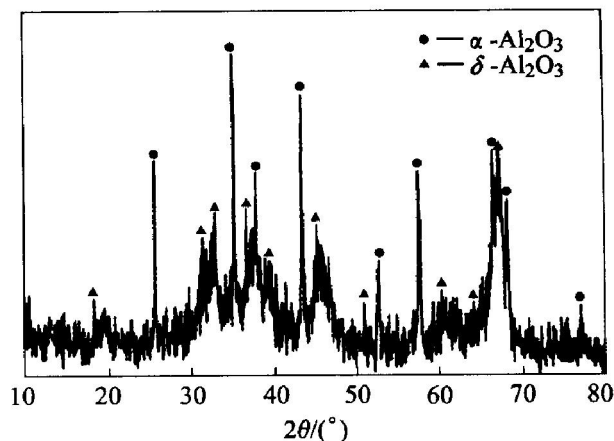


图 1 氧化铝原料粉 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD spectrum of Al_2O_3 powder

表 1 纳米复合陶瓷制备工艺及其性能

Table 1 Fabrication and performances of ceramic nanocomposites

Sample No.	Composition(mass fraction) / %				Temperature/ $^\circ\text{C}$	Pressure/ MPa	Time/ min	$K_{\text{IC}}/ (\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	$\sigma_{\text{bb}}/ \text{MPa}$	Hardness(HV) / $(\text{MPa}\cdot\text{mm}^{-2})$	Relative density/ %
	Al_2O_3	SiC	Y_2O_3	ZrO_2							
1	97	0	3	0	1750	18	60	5.68	291	1918	98.40
2	77	15	3	5	1750	18	60	8.13	523	2785	99.08

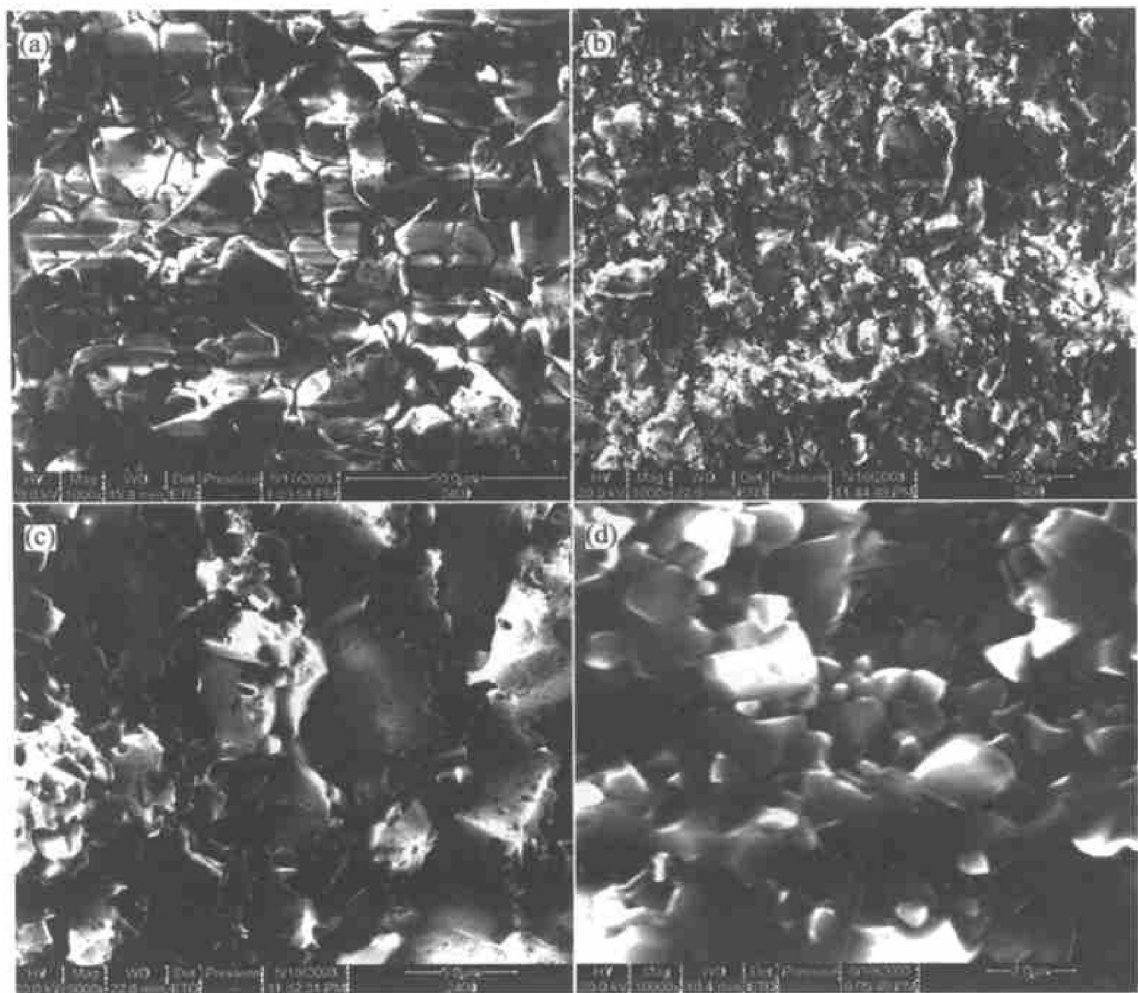


图 2 试样 1 和试样 2 的 SEM 断口二次电子像

Fig. 2 Fractographs of sample No. 1 and sample No. 2
(Sample No. 1, not eroded; Sample No. 2, eroded 1 min)
(a) —Sample No. 1; (b) —Sample No. 2; (c) —Sample No. 2; (d) —Sample No. 2

果, 这说明其增强和增韧机理与常规微米复合陶瓷材料不同, 存在着特殊强韧化机制。5% 化学纯微米级 ZrO₂ 的加入, 也对纳米陶瓷的强韧化有着显著的影响, 且其强韧化机制应该是综合作用的结果。

氧化铝晶体结构比较复杂, 根据原料 Al₂O₃ 粉末的 X 射线衍射谱可知, 原料中含有 δ 过渡相, 这些过渡相在逐渐变到 α 相过程中往往很容易在材料中引入缺陷, 并导致结构畸变, 且相变过程中也伴随着粒子的不正常生长。因此, 制备时很难得到细晶粒, 且传统烧结制备的 Al₂O₃ 陶瓷的晶粒尺寸均为微米级^[11]。加入微米 ZrO₂ 和纳米 SiC 的 Al₂O₃ 陶瓷试样 2, 其显微结构发生较大的变化, 如图 2 和 3 所示。ZrO₂ 和 SiC 在晶界上分布, 阻碍了 Al₂O₃ 陶瓷主晶相的异常长大, 细化了晶粒, 使组织结构均匀, 晶粒细化, 根据 Hall-Petch 理论, 有利于提高材料的强度。但晶粒细化的程度没有 Zener 模型预测的那么大^[1, 2]。

从图 2(a) 还可看出, 纯 Al₂O₃ 陶瓷断裂时, 晶粒彼此凹凸不平, 但晶粒完整, 晶面较平滑, 晶界清晰, 可见纯 Al₂O₃ 陶瓷断裂是沿晶相的脆性断裂。加入微米 ZrO₂ 和纳米 SiC 颗粒的试样 2 的 SEM 扫描断口(如图 2(b)、(c)所示), 可明显地看到断裂面的所有晶粒几乎都破碎了, 且有些晶粒断面平整, 出现了解理台阶和河流花样, 表明 Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷的断裂是以穿晶断裂为主的断裂, 且穿晶断裂能高于沿晶断裂能, 因此, 从沿晶断裂到穿晶断裂模式的改变提高了纳米复合陶瓷的韧性和强度。

另外, 在 Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷中加入 ZrO₂ 起到了以下几方面的增强增韧作用^[1, 3]: 1) 与纳米 SiC 协同细化基体晶粒; 2) 四方体向斜方体转变的相变韧化; 3) 显微裂纹韧化; 4) 裂纹转向与分叉。ZrO₂ 相变韧化的同时, 其强度也随之提高。

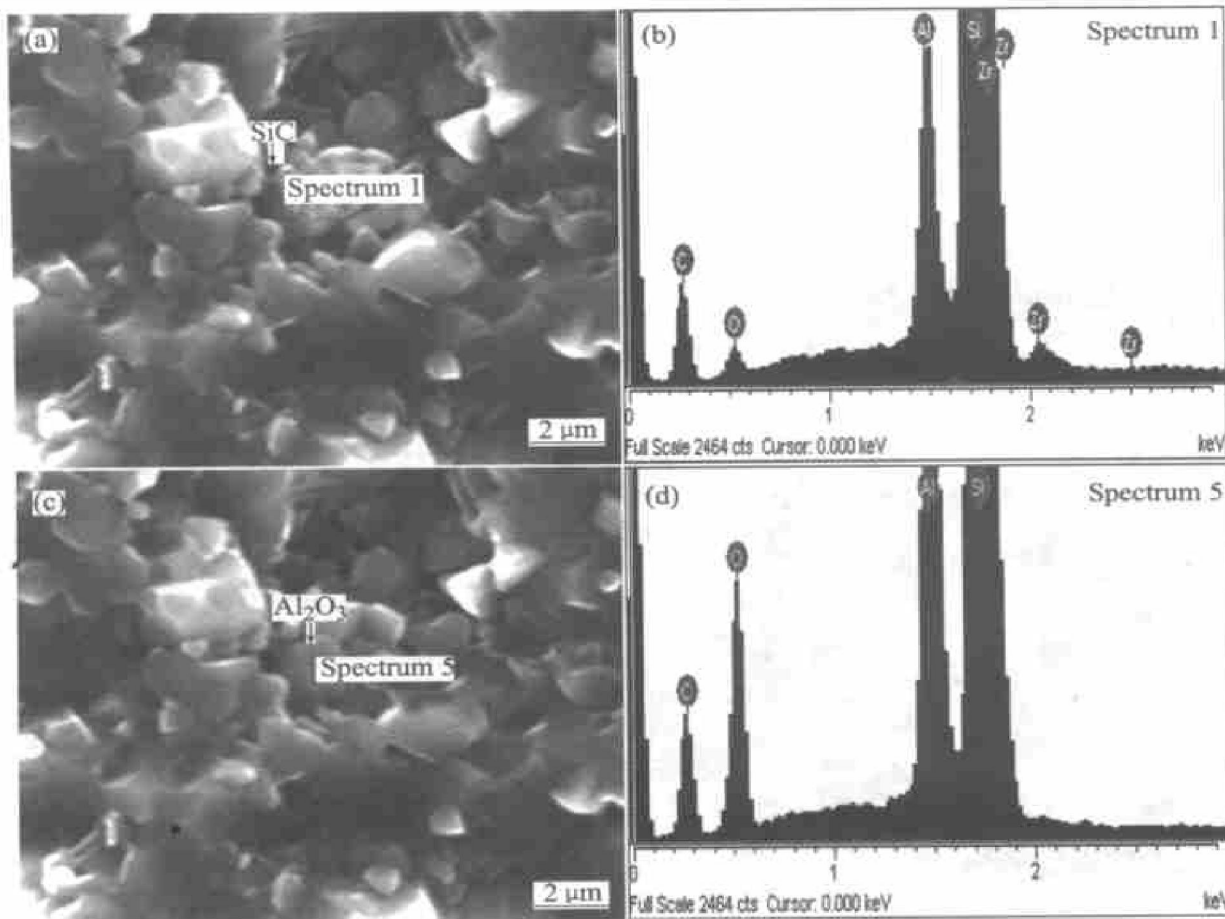


图 3 试样 2 的 SEM 断口二次电子像和所选点元素的 EDS 分析图

Fig. 3 Fractographs and EDS spectra of selected point in sample No. 2

(a) —SiC crystal granules; (b) —EDS spectra of SiC;

(c) —Al₂O₃ crystal granules; (d) —EDS spectra of Al₂O₃

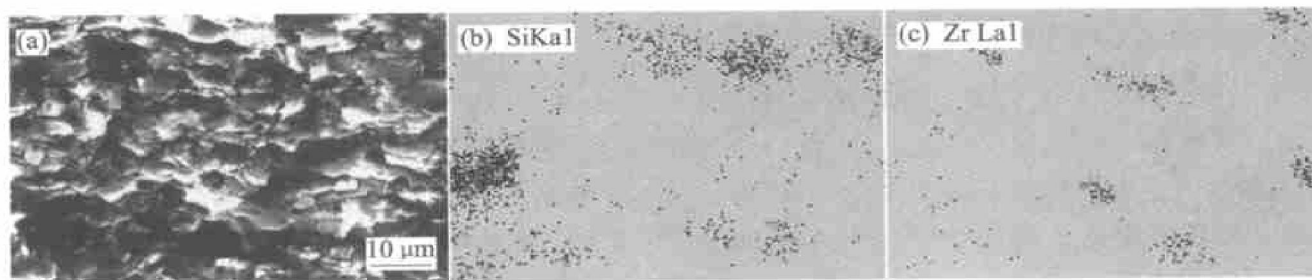


图 4 试样 2 的 SEM 断口二次电子像、Si 和 Zr 元素面扫描分布像

Fig. 4 Fractograph and surface scanning for Si and Zr elements distribution of sample No. 2

3.2 纳米相和基体间次界面残余应力的分析

加入 5% 化学纯 ZrO₂ 和 15% 纳米 SiC 颗粒的试样 2 与试样 1 相比, 其显微硬度由 HV1918 提高到 HV2785, 提高幅度达到了 45%, 这说明加入纳米 SiC 颗粒能有效地提高纳米复合陶瓷的硬度。主要表现为以下几方面: 1) 致密度提高, 由 98.40% 提高到了 99.08%; 2) 在晶界上分布着微米 ZrO₂ 和纳米 SiC (见图 3), 与基体产生良好的结合, 纳米粒子起到了固定晶界、强化晶界的作用; 3) 晶界上的纳米 SiC 和基体晶粒热膨胀系数和弹性模量严重失配 (α

(Al₂O₃) = $8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha(\text{SiC}) = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 烧结冷却时周围产生应力场。实际残余应力场受颗粒尺寸、形状、数量以及各向异性的影响, 在 Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷中, 多个纳米颗粒均匀地分布在每个晶粒晶界上, 产生各个纳米颗粒应力场的叠加, 形成了较强的局部应力场。基体晶粒受到拉应力的作用, 在加载时外加载荷将被残余应力抵消一部分, 从而提高了试样 2 的硬度^[14]。

由图 2 和图 3 可看出, Al₂O₃ 晶粒的 EDS 谱图中总有 Si、C 元素谱线, 说明在 Al₂O₃ 基体中引入纳

米 SiC 粒子使 Al₂O₃ 的微观结构发生了重大变化。在 0.5~5 μm 的基体晶粒内嵌有第二相纳米颗粒而形成的这种“晶内型”结构, 使材料内除基体晶粒间的主晶界外, 在纳米相和基体间还存在着次界面。由于基体和纳米相之间热膨胀系数失配, 烧结冷却后使得次界面处产生极高的残余应力, 单位球形粒子产生的局部应力可由 Salsing 公式表达^[15]:

$$\sigma_r = -2\sigma_\theta = \frac{(\alpha_m - \alpha_p) \Delta T}{(1 - \nu_m)/2E_m + (1 - 2\nu_p)/E_p} \quad (1)$$

式中 σ_r 和 σ_θ 分别表示球形颗粒边界的径向正应力和切向正应力(m, p 分别表示基体和第二相颗粒); E, ν 和 α 分别表示弹性模量、泊松比和热膨胀系数; ΔT 为基体塑变可忽略的热压温度与室温的差。

实验中室温为 30 °C 时, $\Delta T = 1993$ K, $E_m = 304$ GPa, $E_p = 414$ GPa, $\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3) = 8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha(\text{SiC}) = 4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\nu(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.26$, $\nu(\text{SiC}) = 0.14$, $E(\text{Al}_2\text{O}_3) = 380$ GPa, $E(\text{SiC}) = 414$ GPa。

根据式(1)计算出复合材料中的 $\sigma_r = 1648$ MPa, $\sigma_\theta = -824$ MPa, 即颗粒内部存在 1648 MPa 径向压应力, 周边的基体存在 824 MPa 切向拉应力和 1648 MPa 径向压应力。当受外力作用时, 诱发穿晶断裂, 且在穿晶过程中使裂纹发生偏转, 从而起到增强增韧作用。次界面处残余应力的存在, 使得纳米 SiC 颗粒周围产生许多位错群及亚晶界(且其位错群往往又被纳米颗粒所钉扎住), 在受载过程中, 易使裂纹产生分支、绕道而消耗更多的能量, 从而提高了材料的韧性和强度。此外, 主裂纹沿晶内扩展过程中必然与弥散在晶内的纳米 SiC 颗粒及其附近的各种位错组态相遇, 这时在裂纹尖端附近的位错可通过自身形态的变化而吸收断裂能, 对裂纹起到钉扎作用。在晶界上还分布着纳米 SiC, 其与基体产生良好的结合。由于冷却时径向压应力的作用, 纳米粒子起到了固定晶界、强化晶界的作用。由于晶界纳米 SiC 周围残余压应力场的作用, 使沿主晶界扩展的裂纹遇纳米 SiC 颗粒后发生钉扎, 然后在更大的外力作用下使裂纹偏折进入晶内, 再一次叠加引发穿晶断裂。如图 2(b)、(c) 所示。

从图 4 中可以看出纳米 SiC 弥散相和 ZrO₂ 有局部的团聚偏析, 有的地方甚至不存在这两种增强补韧相, 其造成的后果就是强度、显微硬度和韧性有一定的分散性, 从而降低了整体陶瓷的性能。虽然试样 2 的 Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷的室温强度与纯氧化铝陶瓷相比有大幅度的提高, 但与已经报道的强度值还是有一定的差距^[16]。除了试样制备条件

的限制和测试仪器的本身误差外, 还与粉体的分散工艺有很大的关系。因而, 改善纳米 SiC 分散工艺, 可以改善各成分的均匀性。

4 结论

1) 在氧化铝陶瓷基体中加入 5% 的微米 ZrO₂ 和 15% 的纳米 SiC 颗粒有效地阻碍了基体晶粒的长大, 明显细化了晶粒。

2) 与纯氧化铝陶瓷相比, Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷硬度提高了 45%, 抗弯曲强度提高了 80%, 韧性提高了 43%, 致密度也有所提高。

3) 纯氧化铝断裂机制以沿晶断裂为主, 而 Al₂O₃/SiC 纳米复合陶瓷则以穿晶断裂为主。

4) 纳米 SiC 与基体热膨胀系数的不匹配产生了残余应力, 应力诱发了相变以及 ZrO₂ 的相变诱发微裂纹, 这些作用有利于提高纳米复合陶瓷的强度和韧性。

REFERENCES

- [1] 江东亮. 精细陶瓷材料[M]. 第 1 版. 北京: 中国物资出版社, 2000. 55 - 71.
JIANG Dong-liang. Fine Ceramic Materials[M]. Beijing: Chinese Materials Press, 2000. 55 - 71.
- [2] 张孟杰, 范润华. 新型氧化铝陶瓷基复合材料的制备和应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(8): 27 - 28.
ZHANG Meng-jie, FAN Run-hua. Preparations and applies of new pattern Al₂O₃ based ceramic composites[J]. New Materials in Chemical Technology, 2002, 30(8): 27 - 28.
- [3] 朱志斌, 郭志军. 氧化铝陶瓷的发展及应用[J]. 陶瓷, 2003, 161: 5 - 8.
ZHU Zhi-bin, GUO Zhi-jun. Development and applies of Al₂O₃ ceramics[J]. Ceramics, 2003, 161: 5 - 8.
- [4] 斯温 M V. 材料科学与技术丛书: 陶瓷的结构与性能[M]. 第 11 版. 北京: 科学出版社, 1998. 77 - 89.
Swain M V. A Series of Materials Science and Technology: Structure and Properties of Ceramics[M]. Vol. 11. Beijing: Science Press, 1998. 77 - 89.
- [5] 张国军, 金宗哲. 颗粒增韧陶瓷的增韧机理[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(3): 259 - 262.
ZHANG Guo-jun, JIN Zong-zhe. Mechanism of particles toughening ceramics[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1994, 22(3): 259 - 262.
- [6] 金宗哲, 张国军. 颗粒增强尺寸效应[J]. 硅酸盐学报, 1995, 23(6): 5610 - 5613.
JIN Zong-zhe, ZHANG Guo-jun. Size effect in particles rein-

- forced ceramics[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1995, 23(6): 5610 - 5613.
- [7] 沈毅, 杨正方, 张存满. 第二相 SiC 颗粒弥散增韧氧化铝陶瓷的残余应力计算[J]. 硅酸盐通报, 2003, 22(1): 68 - 70.
- SHEN Yi, YANG Zheng-fang, ZHANG Cun-man. Calculation of residual stress in Al_2O_3 ceramics toughening by dispersed SiC secondary phase particals[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2003, 22(1): 68 - 70.
- [8] WANG H Z, GAO L, GUO J K. Analysis of the residual stress in Al_2O_3 -SiC nanocomposites[J]. Science in China, 1999(3): 330 - 334.
- [9] Wang H Z, Gao L, Brandon D G, et al. Effect of SiC particles on the microstructure of the alumina matrix nanocomposites[J]. J Inorg Mater, 1998, 13(4): 603 - 606.
- [10] Levin I, Kaplan W P, Brandon D G, et al. Effect of SiC submicrometer particle size and content on fracture toughness of alumina-SiC nanocomposites[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(1): 754 - 758.
- [11] 余龙文, 曾照强. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 复相陶瓷力学性能及显微结构[J]. 清华大学学报, 1996(8): 34 - 36.
- YU Long-wen, ZENG Zhao-qiang. Mechanical properties and structures of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ [J]. Journal of Tsinghua University, 1996(8): 34 - 36.
- [12] Schmid H K, Aslam, Assmans, et al. Microstructure characterization of Al_2O_3 -SiC nanocomposites[J]. J Euro ceramic, 1998(6): 39 - 49.
- [13] 尹衍升, 张景德. 氧化铝陶瓷及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 134.
- YIN Yan-sheng, ZHANG Jing-de. Al_2O_3 Ceramics and Al_2O_3 Ceramic Composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 134.
- [14] Niihara K. New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites[J]. The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan, 1991, 99(1): 974 - 980.
- [15] Salsing J. Internal stresses in ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1961, 44(8): 1419 - 1426.
- [16] 韩亚苓. 无压烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 纳米复相陶瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(1): 77 - 79.
- HAN Ya-lin. Investigation of Al_2O_3 -SiC nanocomposites prepared in non-pressure sintering[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2001, 29(1): 77 - 79.

(编辑 李艳红)