

文章编号: 1004-0609(2003)01-0188-05

Fe₃Al 纳米粒子增强 Al₂O₃ 陶瓷的制备及性能^①

龚红宇, 尹衍升, 郝春成, 刘英才, 王 昕

(山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 材料学院工程陶瓷实验室, 材料科学系, 济南 250061)

摘 要: 用热压烧结法制备了纳米 Fe₃Al 粒子增强 Al₂O₃ 基复合材料。研究了 1 450~1 600 ℃ 不同烧结温度下纳米 Fe₃Al 的加入量与材料的致密度、力学性能及显微结构的关系。结果表明: 纳米 Fe₃Al 的加入可使 Al₂O₃ 晶粒的生长受到抑制, 使复合材料的烧结温度提高。Fe₃Al/Al₂O₃ 纳米复合材料有良好的力学性能, 其抗弯强度最高可达 832 MPa, 断裂韧性最高可达 7.96 MPa·m^{1/2}。

关键词: Fe₃Al; Al₂O₃; 纳米复合材料; 热压烧结

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Al₂O₃ 陶瓷具有硬度高、化学稳定性好、耐磨损、抗高温氧化等良好性能, 但陶瓷材料的本质脆性却大大限制了其应用范围。在 Al₂O₃ 陶瓷中加入塑性好的第二相金属弥散颗粒, 如 Ni, Al, Mo, Cu 等^[1~5], 可有效提高材料的力学性能。如在 Al₂O₃ 中加入 20% 的 Ni, 可使其韧性提高 80%~333%, 其增韧机制为金属粒子的桥联、裂纹偏转、以及 Ni 在 Al₂O₃ 晶界中形成的网络结构^[1]。但由于金属材料的熔点较低, 金属与非金属的润湿性较差, 使材料在高温下的耐蚀性及力学性能大大降低。而性能介于金属与陶瓷之间的金属间化合物, 以其高熔点、抗氧化性好等特点, 成为 Al₂O₃ 陶瓷较理想的增韧相。Tuan 将 0~100% NiAl 与 Al₂O₃ 复合, 发现 Al₂O₃ 的断裂韧性与抗弯强度随 NiAl 的加入量连续上升^[6]。尹衍升等用 40% Fe₃Al 增韧 Al₂O₃, 使材料的抗弯强度增加 38.8%, 断裂韧性增加 44.2%, 并将这一成果成功地用于刀具材料^[7, 8]。

上述增韧相都是微米级的, 当其小到纳米尺度时, 材料的力学性能可能有质的变化。1991 年 Niihara 的工作即为其中一例, 他将 5% SiC (~300 nm) 与 Al₂O₃ 合成的纳米复合材料的室温强度由纯基体的 350 MPa 提高到 1 000 MPa, 同时, 断裂韧性也提高了 40%。Niihara 认为纳米 SiC 的加入引起的微观结构的改变是材料强韧化的重要原因之一^[9]。本实验利用纳米 Fe₃Al 增韧 Al₂O₃ 陶瓷, 并对复合材料的制备、性能及微观结构作了进一步研究。

1 实验材料及方法

基体粉料为 α -Al₂O₃, 由张家口亚士达特陶瓷有限公司生产, 纯度 $\geq 99\%$, 平均粒径 3 μ m。纳米增韧相 Fe₃Al 由青岛化工学院纳米材料研究所提供, 采用 H₂ 电弧等离子体法制得, 平均粒径 50 nm, 其形貌如图 1 所示。用 KQ218 型超声波清洗器对纳米 Fe₃Al 进行分散后, 与不同比例的 Al₂O₃ 粉料在乙醇介质中球磨混合 1 h, 经真空干燥, 过筛后, 放入石墨模具中。热压烧结在日产 Multi-5000 型多功能烧结炉中进行, 烧结温度 1450~1 600 ℃, 轴向压力 30 MPa, 保温保压时间 30 min, 烧结气氛为 N₂ 气。为了进行对比实验, 在 1 530 ℃ 下热压烧结 Al₂O₃ 粉 30 min, 制备单项 Al₂O₃ 陶瓷。烧结试样的尺寸为 $d42\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。

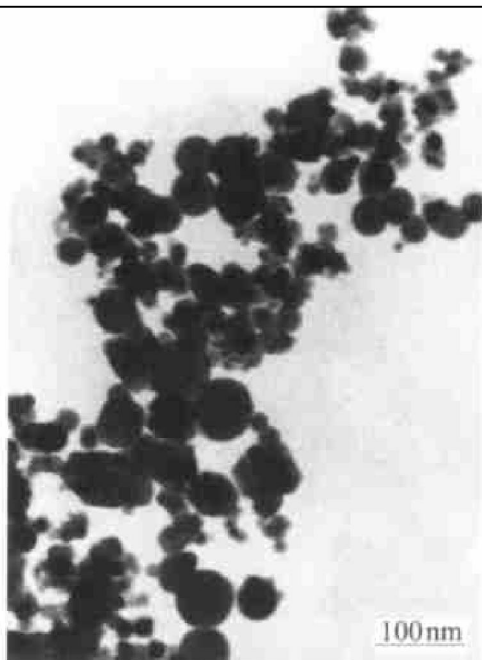
用 Archimedes 法测试烧结试样的密度, 并计算转换成相对密度。试样的硬度(HRA)用 HD-187.5 型布洛维硬度计测得。将烧结试样用内圆切割机切成 3 mm $\times$ 4 mm $\times$ 36 mm 的规则试条, 用三点弯曲法测试样的抗弯强度。断裂韧性用单边切口梁法 (SENB) 测定, 试样尺寸 2 mm $\times$ 4 mm $\times$ 36 mm, 切口深度 2 mm, 切口宽度 0.25 mm。跨距都为 20 mm, 加载速率为 0.5 mm/min。用带能谱(Link-ISIS-300)的 Hitachi S-2500 型扫描电子显微镜观察材料断口的显微结构及相组成。

① 基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(Z99F02; Y2001F01)

收稿日期: 2002-03-26; 修订日期: 2002-06-24

作者简介: 龚红宇(1970-), 女, 讲师, 博士。

通讯联系人: 龚红宇, E-mail: hygong@sdu.edu.cn; 电话: 0531-8392439; 地址: 山东大学(南校区)材料学院工程陶瓷实验室, 邮编: 250061

图 1 纳米 Fe_3Al 的显微组织Fig. 1 TEM micrograph of Fe_3Al nanoparticle

2 结果与讨论

2.1 复合材料的致密化过程

单相 Al_2O_3 在 1530°C 烧结时, 相对密度为 98.3%, 可认为瓷体已致密。图 2 所示为含 5%, 10%, 20%, 30% (质量分数, 下同) 纳米 Fe_3Al 的 Al_2O_3 混合粉料 (分别记为 FA5、FA10、FA20 和 FA30) 在不同温度下热压烧结后, 材料的相对密度与烧结温度的关系。随烧结温度的升高, 不同配比瓷体相对密度都逐渐提高。含 5% 纳米 Fe_3Al 的粉料在 1530°C 时可致密烧结 (相对密度 $> 98\%$), 而若达到同样致密度, 10% 纳米 Fe_3Al 的 FA10 样品需在 1560°C 烧结, FA20 则需在 1600°C 下才能烧结致密。可见, 纳米 Fe_3Al 的加入使材料的烧结温度升高。由于 Al_2O_3 与 Fe_3Al 无相界面反应^[10], 在材料的烧结过程中, Al_2O_3 晶界的迁移受到所加纳米相的阻碍。同时由于 Fe_3Al 粉是在 H_2 气氛下制备的, 纳米粉的表面能较大, 在制备过程中, 其表面会吸附部分气体。随纳米 Fe_3Al 加入量的增加, 表面气体的吸附量也应增大。在材料升温时, 这些气体聚集在晶界处, 对材料的烧结也有抑制作用。

2.2 材料的力学性能

纳米 Fe_3Al 含量不同的复合材料在不同温度下烧结, 所测硬度值 (HRA) 如图 3 所示。参照图 2 可见, 材料的硬度随烧结温度及成分的变化与其相对密度的变化规律基本一致。由于纳米 Fe_3Al 的加入量较少, 复合材料的硬度值主要取决于主晶相的致

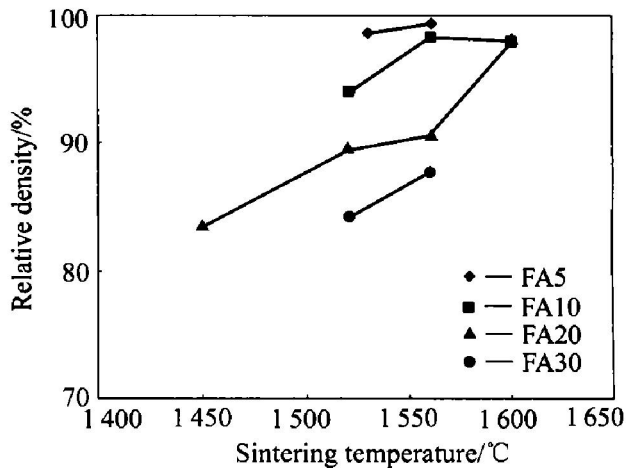


图 2 不同配比复合材料的相对密度与烧结温度的关系

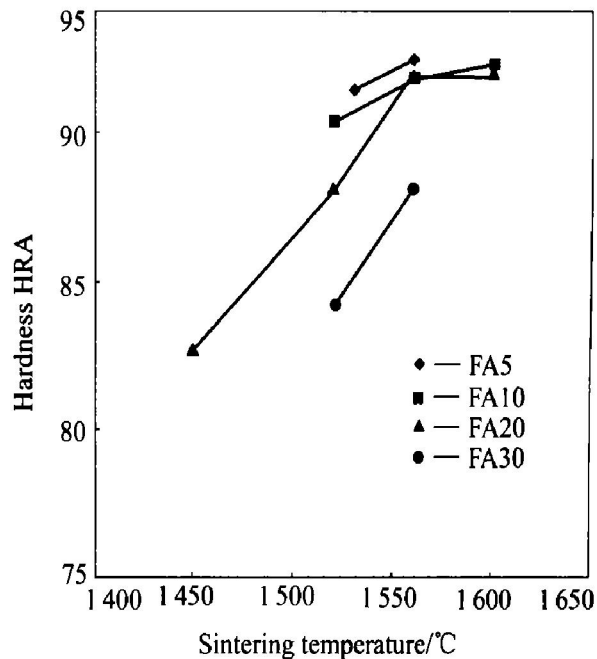
Fig. 2 Relative densities of nano- $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ powders of different mixture ratios at different sintering temperatures

图 3 不同配比纳米复合材料的洛氏硬度 (HRA) 与烧结温度的关系

Fig. 3 Variation of hardness HRA of $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites

with sintering temperature and mixture ratio 密化程度。在致密烧结的情况下, 不同配比的纳米复合材料都可达到大于 HRA92 的较高的硬度值。

图 4 所示为不同温度热压烧结, 配比不同的纳米复合材料的抗弯强度和断裂韧性与烧结温度的关系。

单相 Al_2O_3 在 1530°C 烧结时的抗弯强度与断裂韧性分别为 359 MPa 和 $4.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。FA5 在

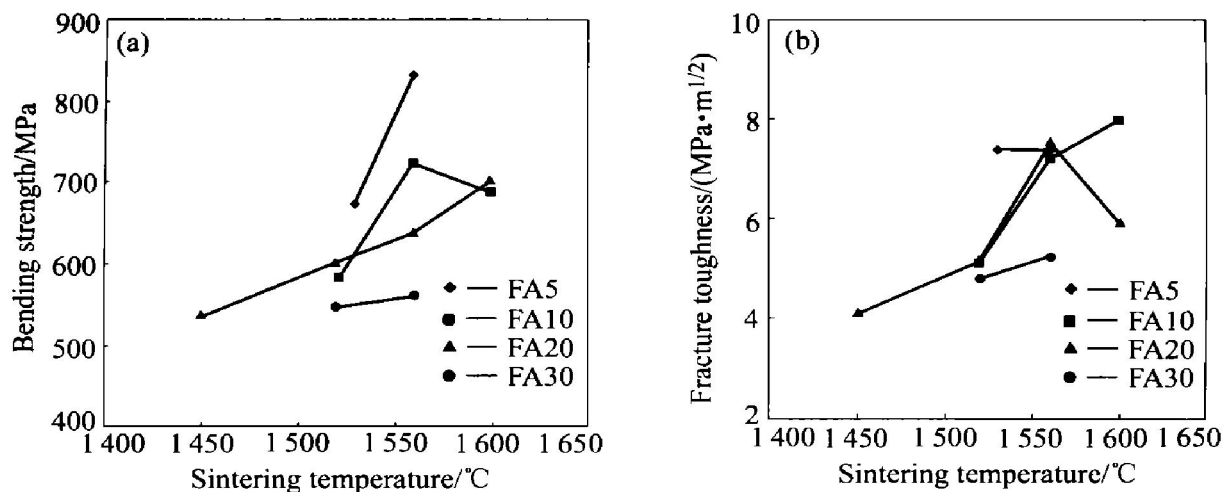


图 4 不同配比纳米复合材料的抗弯强度(a)、断裂韧性(b)与烧结温度的关系

Fig. 4 Variation of bending strength (a) and fracture toughness(b)

of $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite with sintering temperature and mixture ratio

1530 °C 的断裂韧性为 $7.37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, FA10 与 FA20 在 1560 °C 的断裂韧性分别为 $7.72 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $7.61 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 当烧结温度升至 1600 °C, FA10 的断裂韧性可持续上升至 $7.96 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 而 FA20 的值则明显降低。在致密烧结条件下, FA5、FA10、FA20 的抗弯强度分别为 832 MPa、722 MPa 和 701 MPa, 均高于单相 Al_2O_3 陶瓷的值。说明纳米 Fe_3Al 的加入有利于复合材料力学性能的提高。

2.3 材料的断口形貌及增韧机理

图 5 所示为材料的抗弯 SEM 断口形貌, 经能谱确定, 其中较亮的颗粒为 Fe_3Al , 基体为 Al_2O_3 , 可见 Fe_3Al 在基体中的分布较均匀。其中图 5(a) 所示为 FA5 在 1530 °C 的断口, 图 5(b)、5(c) 所示分别为 FA10、FA20 在 1520 °C 的断口。加入 5% 纳米 Fe_3Al 的样品, 发现有大量的片晶出现, 晶粒较大, 结构致密。随纳米 Fe_3Al 的加入量增加, 基体的粒径显著降低, 片晶的尺寸和含量也逐渐减小, 当纳米 Fe_3Al 的加入量为 20% 时, 在图 5(c) 中已很难发现片晶。同时随纳米 Fe_3Al 的加入量增加, 材料的气孔率增加, 致密度变差。关于 Al_2O_3 的片晶结构已有很多的研究^[11, 12], 一般认为是由于原料中微量的杂质如 SiO_2 和 CaO 等在烧结过程中形成的少量液相的不均匀分布引起的, 片晶的过分生长可使材料的强度下降。而纳米 Fe_3Al 的加入抑制了 Al_2O_3 片晶的生长, 适当的片晶尺寸及分布, 在材料断裂时, 其拔出和桥联作用有助于材料力学性能的提高。在图 5(a) 中可见, 由于片晶拔出而留下的狭长的凹坑, 其断裂为沿晶断裂和穿晶断裂混合的

断裂模式。继续增加纳米 Fe_3Al 的加入量, 其对主晶相的阻碍作用增强, 片晶减少, 晶粒细化。在相近的烧结温度下, 不易致密, 材料的力学性能较差。材料的断裂方式也渐变为图 5(c) 的沿晶断裂模式。

FA10、FA20 在 1600 °C 烧结的断口形貌如图 5(d)、5(e)。在致密烧结后, 片晶的分布仍保留了其在低温烧结时的结构特征, 断裂方式均以穿晶断裂为主。图 5(f) 为 FA10 在该温度烧结的更大倍数的 SEM 微观组织, 发现有较多纳米 Fe_3Al 分布在 Al_2O_3 晶粒内部。Niihara 认为纳米复合材料的强韧化主要是由于这种“晶内型”结构造成的。晶内纳米相使基体晶粒内产生许多亚界面, 由于基体与增韧相的热膨胀系数差异, 在复合材料冷却过程中, 在亚界面产生残余热应力, 影响裂纹的扩展方向^[9]。因此 FA10 在 1600 °C 烧结时, 虽然片晶很少, 但仍然有较好的力学性能。但随着 Fe_3Al 的加入量较多, 纳米相易于在晶间聚集长大, 失去了纳米强化作用, 使材料的断裂韧性降低。

3 结论

1) 用热压烧结法制备了系列纳米 Fe_3Al 增强 Al_2O_3 复合材料。其抗弯强度最高可达 832 MPa, 断裂韧性最高可达 $7.96 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

2) $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料的力学性能与烧结工艺及纳米 Fe_3Al 的加入量紧密相关。

3) Al_2O_3 基体在烧结时易发生取向生长, 纳米 Fe_3Al 的加入, 可抑制 Al_2O_3 的生长, 控制基体片

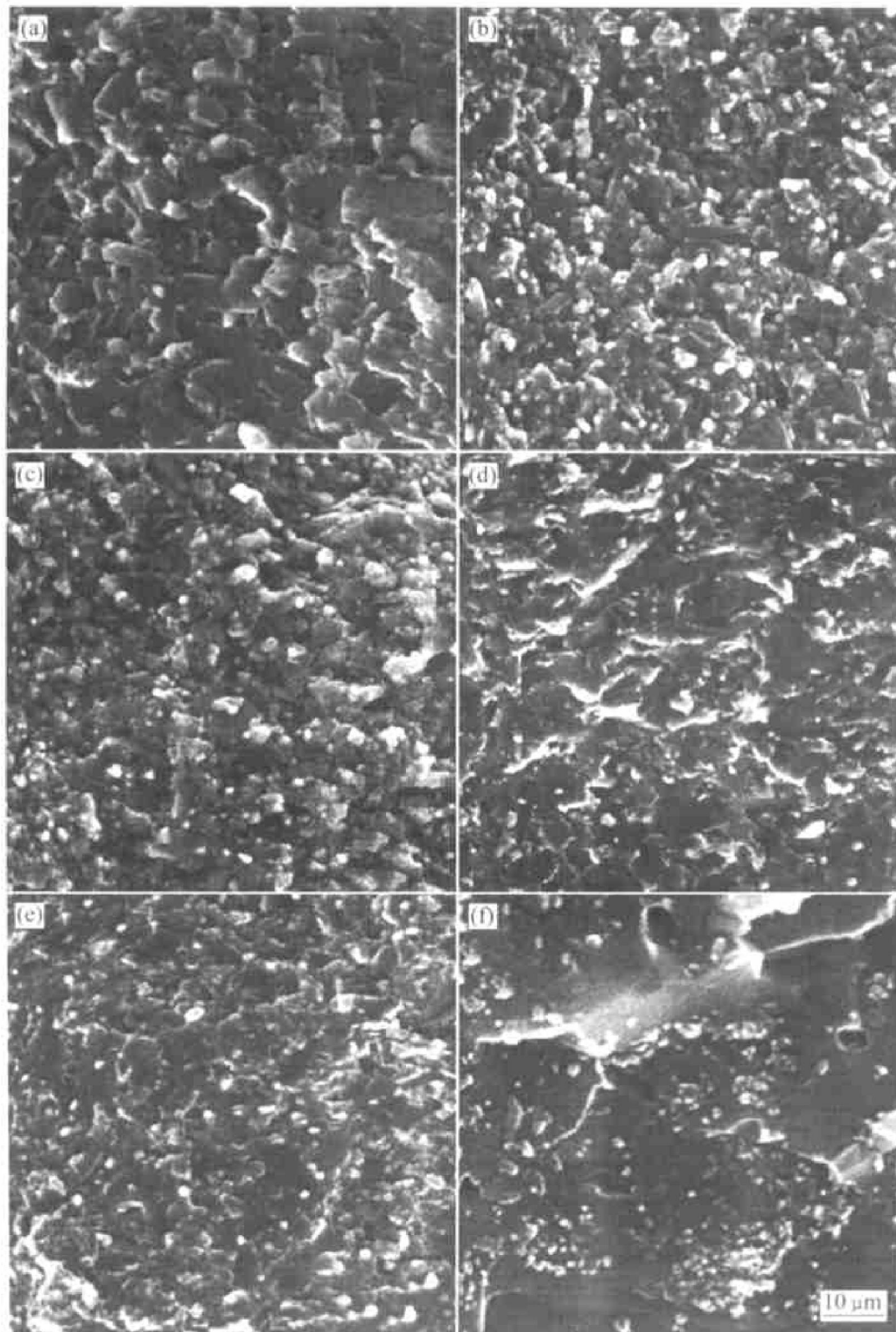


图 5 材料的扫描断口形貌

Fig. 5 SEM micrographs of fracture surface of $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at different sintering conditions and mixture ratio

(a) $-1530\text{ }^\circ\text{C}$, FA5; (b) $-1520\text{ }^\circ\text{C}$, FA10; (c) $-1520\text{ }^\circ\text{C}$, FA20;
(d) $-1600\text{ }^\circ\text{C}$, FA10; (e) $-1600\text{ }^\circ\text{C}$, FA20; (f) $-1600\text{ }^\circ\text{C}$, FA10

晶的晶粒尺寸。

4) 基体片晶的拔出效应有利于材料断裂韧性的提高, 纳米相 Fe_3Al 对基体的结构细化作用及纳米“内晶型”结构的形成使复合材料进一步强韧化。

REFERENCES

- [1] XU Dong-sun, Yeomans J A. Microstructure and fracture toughness of nickel particle toughened alumina matrix composites [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31: 875 - 880.

- [2] Loehman R E, Ewsuk K, Tomsia A P. Synthesis of Al_2O_3 -Al composites by reactive melt penetration [J]. Journal of American Ceramic Society, 1996, 79: 27 - 32.
- [3] 汤文明, 丁厚福, 郑治祥. Al/ Al_2O_3 陶瓷基复合材料的研究[J]. 机械工程材料, 1995, 9(6): 38 - 40.
TANG Wen-ming, DING Hou-fu, ZHENG Zhi-xiang. Research of Al/ Al_2O_3 ceramic matrix composites [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1995, 19(6): 38 - 40.
- [4] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
LI Rong-jiu, Ceramic-metal Composites [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [5] Aldrich D E, Edirisinghe M J. Addition of copper particles to an alumina matrix [J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17(12): 965 - 967.
- [6] Tuan W H. Toughening alumina with nickel aluminide inclusions [J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 895 - 899.
- [7] Zhang Y J, Yin Y S, Zhou Y. Microstructure and mechanical properties of Fe-Al intermetallic compounds/ Al_2O_3 composites manufactured by hot pressing [J]. Inter-ceram, 2000, 49(1): 36 - 39.
- [8] 尹衍升. Fe-Al 金属间化合物/ Al_2O_3 复合材料的制备工艺[P]. CN981195•X, 2000, 6.
YIN Yan-sheng. Fabrication of Fe-Al intermetallic/ Al_2O_3 composites [P]. CN981195•X, 2000, 6.
- [9] Niihara K. New design concept of structural ceramics: nanocomposites[J]. J Ceram Soc Jpn, 1991, 99(10): 974 - 982.
- [10] Draper S L, Gaydos D J, Nathal M V. Compatibility of Fe-40Al with various fibers [J]. J Mater Res, 1990, 5(9): 1976 - 1980.
- [11] Il-Joon Bae, Sunggi Baik. Abnormal grain growth of alumina, 1997, 80(5): 1149 - 1156.
- [12] Handwerker C A, Morris P, Coble R L. Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in Al_2O_3 [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(1): 130 - 136.

Fabrication and properties of Fe_3Al nano-particle toughening Al_2O_3 matrix composites

GONG Hong-yu, YIN yan-sheng, HAO Chun-cheng, LIU Ying-cai, WANG Xin
(Key Laboratory of Education Ministry for Material Liquid Structure and Heredity,
Key Laboratory of Shandong Province for Engineering Ceramics,
Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Fe_3Al nanoparticle toughening Al_2O_3 matrix composites are fabricated by hot pressing. The effect of hot-pressed temperature and nano- Fe_3Al contents on the densifications, mechanical properties and microstructure were researched. The results show that addition of nano- Fe_3Al inhibits the growth of Al_2O_3 , therefore the sintered temperature is increased. $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites exhibit attractive mechanical properties. The best values of bending strength and fracture toughness of the composite are 832 MPa and $7.96 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively.

Key words: Fe_3Al ; Al_2O_3 ; nanocomposite; hot pressing

(编辑 朱忠国)