

文章编号: 1000-324X(2003)01-0071-07

晶内 / 晶间复合型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷显微结构和力学性能的研究

李国军^{1,2}, 黄校先¹, 郭景坤¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘 要: 采用非均相沉淀法和热压工艺制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷. 在 1450°C 热压 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合粉体得到相对密度 $>98\%$ 的金属陶瓷. 结果表明, Ni 颗粒均匀分布在基体中, 其中 $<100\text{nm}$ 的 Ni 颗粒位于 Al_2O_3 晶内, $100\sim300\text{nm}$ 的分布在晶界, 形成了晶内 / 晶界复合型纳米金属陶瓷. 同单相 Al_2O_3 相比, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 金属陶瓷的三点抗弯强度和断裂韧性分别增加了 26% 和 79% . 分析了纳米金属陶瓷的增强增韧机制.

关 键 词: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷; 非均相沉淀法; 显微结构; 力学性能

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A

1 引言

Al_2O_3 陶瓷以其高熔点、高硬度和优异的化学稳定性而在工程中得到广泛应用. 然而, Al_2O_3 陶瓷自身的脆性已不能满足工程上对其性能提出的更高要求. 研究表明, 在 Al_2O_3 陶瓷基体中引入延性金属粒子能够有效地提高其韧性^[1~4]. 另外, 引入金属粒子还可以降低基体晶粒尺寸和改善烧结体的断裂行为^[5,6]. 自从 90 年代 Niihara 提出纳米复合结构陶瓷的概念以来, 许多研究者对在陶瓷基体中引入纳米金属进行了大量的研究, 表明纳米复合陶瓷能够显著地提高力学性能^[7~9]. 根据强化模型^[10], 若要进一步提高材料的力学性能和可靠性, 不仅要尽量减小基体和第二相晶粒尺寸, 还要提高材料显微结构的均匀性. 一般情况下, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{金属}$ 纳米金属陶瓷很难通过传统的粉末冶金工艺获得均匀的显微结构. 虽然采用 sol-gel 法^[11~13] 可以改善显微结构, 但由于原料昂贵, 工艺复杂, 使其很难用于生产. 因此, 本文将采用相对简单的非均相沉淀法来制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷.

2 实验过程

采用非均相沉淀法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 金属陶瓷的工艺流程如图 1 所示. 将 NiO(约 8nm, 采用有机溶剂法在实验室中制备), PEG 和 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定量的蒸馏水中, 超声分散, 然后, 在强烈的搅拌过程中, 加入氨水溶液, 并调节 pH 在 9~10 之间. 经沉淀过滤、水洗、

收稿日期: 2001-11-26, 收到修改稿日期: 2002-01-10

基金项目: 国家 973 项目 (G2000067204-2)

作者简介: 李国军 (1970-), 男, 博士. E-mail: guojunlee@netease.com

醇洗、干燥、煅烧、球磨和还原后制得复合粉体. 最后, 在不同温度下于氩气气氛中热压烧成, 升温速率为 $20\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 压力为 20MPa , 保温 1h . 根据 Ni 含量不同, 样品记为 ANX , 其中 X 为 Ni 的体积含量.

烧结体被切割、加工成 $5\text{mm}\times 2.5\text{mm}\times 30\text{mm}$ 试样. 采用排水法测定烧结体的相对密度; 在 Instron-1195 试验机上测量三点抗弯强度, 跨距 20mm , 载荷速率 $0.5\text{mm}/\text{min}$; 采用压痕法测试断裂韧性, 计算公式为 $K_{\text{IC}}=A(E/H)^{1/2}(P/c^{2/3})^{1/4}$; 在 RAX-10A 型 X 射线衍射仪上测定不同煅烧温度下复合粉体的相组成; 用 JEM-200CX 型透射电镜 (TEM) 观察复合粉体和烧结体的形貌及晶粒大小; 采用扫描电子显微镜 (SEM)(日本岛津 Shimadzu EPMA8705QHII 型电子探针仪) 观察试样的断口形貌.

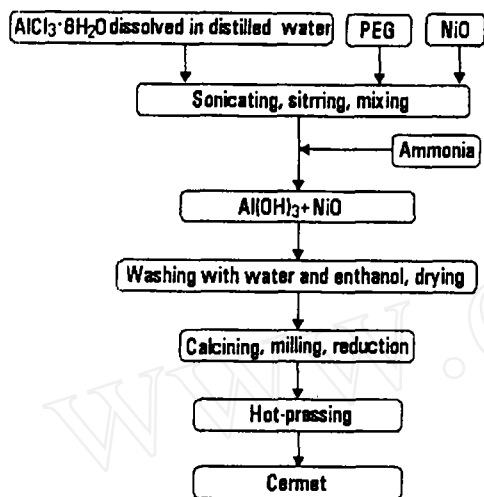


图 1 非均相沉淀法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 金属陶瓷工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for fabricating $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ cermet by heterogeneous precipitation method

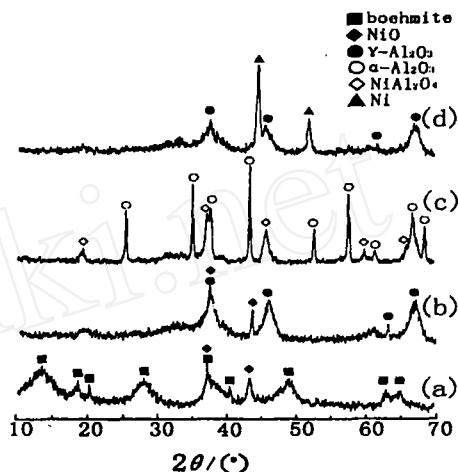


图 2 AN5 复合粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of AN5 composite powders treated at different conditions

(a) Uncalcination; (b) Calcination at 900°C ; (c) Calcination at 1100°C ; (d) Reduction at 700°C

3 结果和讨论

3.1 复合粉体

图 2 为 AN5 复合粉体在不同条件处理下的 XRD 图谱. 由图可知, 沉淀生成的氢氧化铝为勃姆石结构; 在 900°C 煅烧后转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而在 1100°C 煅烧后相变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并伴有 NiAl_2O_4 的生成. 为了保持粉体的烧结活性且不发生反应, 本实验选择 900°C 煅烧, 然后在 700°C 还原 (如图 2(d)). 在以前的研究中发现^[15], 纳米 NiO 颗粒的引入并不能降低 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变温度, 并且团聚严重. 另外, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时会产生 14.3% 的体积收缩, 这对以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料制备 Al_2O_3 陶瓷来说通常都会产生致命的缺陷. 因此, 球磨过程是必不可少的. 球磨的目的, 一是引入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶种, 二是打开团聚. 观察经过煅烧、球磨和还原后的 AN5 复合粉体的 TEM 照片 (图 3) 可知, 粒径约 50nm 的 Ni 颗粒均匀地分散在团聚较少的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中, 且相对细小的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附在 Ni 颗粒的表面, 呈现包裹的特征.

3.2 材料的致密化

图 4 是单相 Al_2O_3 、AN3 和 AN10 三种试样相对密度随烧结温度的变化曲线. 从图中可以看出试样的相对密度随温度的升高而增加. 对于 Ni 含量较低的 AN3 试样, 烧结温度为 1450°C 时相对密度达到 98.7%, 再提高烧结温度相对密度基本不变; 而对于 Ni 含量较高的 AN10 试样, 相对密度在 1400°C 就达到最大 (97.8%), 而后随着温度升高相对密度降低. 同时也表明 Ni 含量较高时, 相对密度下降. 在同样烧结制度下, Al_2O_3 陶瓷相对密度只有 94.7%, 表明引入一定量的 Ni 颗粒能够促进烧结.

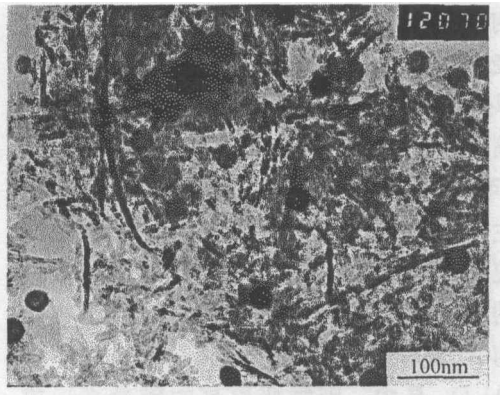


图 3 煅烧 (900°C)、球磨和还原后 AN5 复合粉体的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photo of the AN5 composite powder after calcining, milling and reducing

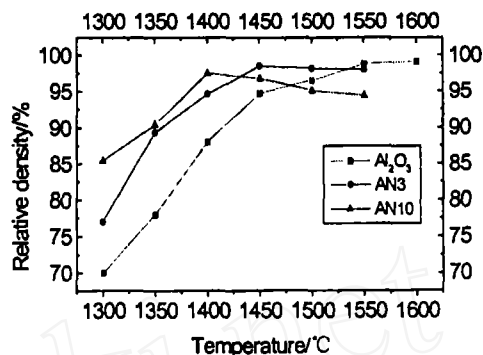


图 4 三种试样相对密度随热压温度的变化曲线

Fig. 4 Variation of relative density of three kinds of samples with hot-pressing temperature

3.3 材料的微观结构

图 5 是 AN10 热压烧结的金属陶瓷的 TEM 照片. 从图中可以看出不论 Ni 颗粒是位于晶界还是位于晶内, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 界面上都有空隙存在, 这是由于 Ni 的膨胀系数高于 Al_2O_3 的, 在降温阶段 Ni 颗粒的收缩量超过了 Al_2O_3 的收缩量, 尤其是在晶内. 这种热膨胀系数失配必然使得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 界面存在径向张应力, 形成弱的界面粘合. 从图中可观察到 Ni 颗粒在样品离子束减薄过程中脱落而留下的空位.

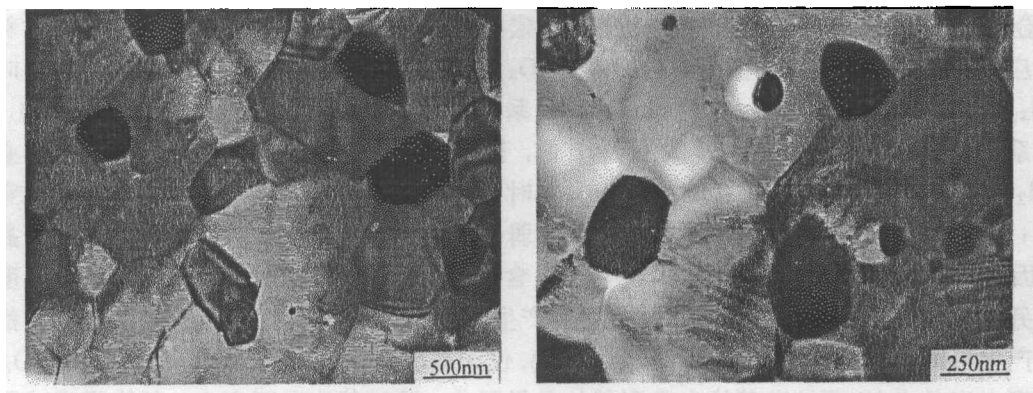


图 5 AN10 试样的显微结构

Fig. 5 Microstructure of AN10 sample

总的来说, Al_2O_3 晶粒呈等轴状, 晶粒大小在 600nm 左右, Ni 颗粒均匀地分布于 Al_2O_3

基体中, 其中大部分位于晶界上(主要是三角晶界处), 这些 Ni 颗粒在 100~250nm, 平均粒径 150nm. 位于 Al_2O_3 晶内的 Ni 颗粒在 100nm 以内. 由此看来, 由非均相沉淀法热压制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 金属陶瓷是晶内 / 晶间复合型纳米金属陶瓷.

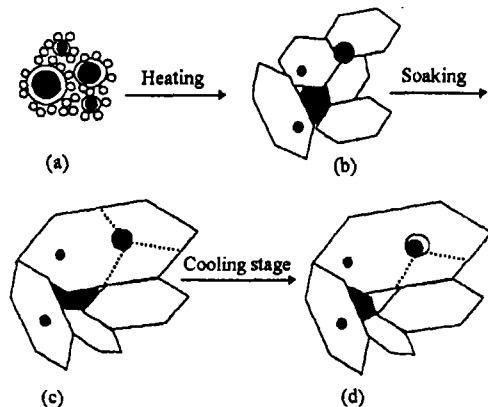


图 6 晶内 / 晶间复合型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷热压烧结过程中微观结构示意图

Fig. 6 Schematic of microstructure evolution of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ nanocermet prepared by hot-pressing

相距较远的细颗粒才会在 Al_2O_3 相变和长大时进入晶内, 而较大颗粒则处于三角晶界(图 6(b)). 随着温度的升高, Al_2O_3 晶粒将进一步长大, 并使晶界处相对较小的 Ni 颗粒进入 Al_2O_3 晶内(图 6(c)). 在降温阶段, 由于热膨胀系数的差别使得 Ni 的收缩量超过 Al_2O_3 的收缩量, 从而在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 界面出现空隙(图 6(d)).

3.4 断裂方式的改变

图 7 为不同 Ni 含量试样的断口扫描照片. Ni 含量较低(包括未加 Ni)的试样, 如 AN0, AN3 和 AN5, 断裂方式以沿晶断裂为主, 伴有少量的穿晶断裂, 而 Ni 含量较高的试样, 如 AN10, 几乎都是穿晶断裂. 研究表明^[19~22], 无论采用何种制备方法, 金属在 Al_2O_3 基复合材料中的分布有两种: 一种位于晶界, 一种位于晶内. 且位于晶界的金属颗粒远大于位于晶内的, 金属含量越高, 位于晶内的相对越少. 王宏志^[23]和 Ohji^[24]在对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 复合材料进行热应力分析表明, 当 SiC 位于晶内时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶界为压应力; 而 SiC 位于晶界时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶界则为张应力. 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 系统中, Al_2O_3 的热膨胀系数大于 SiC 的, 而在本系统中, Al_2O_3 的热膨胀系数小于 Ni 的, 因此热应力对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶界的影响必然与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 系统相反. 当 Ni 颗粒位于晶界时能够增加 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶界强度, 导致穿晶断裂; 相反, 如果 Ni 颗粒位于晶内, 那么就弱化了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶界强度, 会产生沿晶断裂. 因此, 当 Ni 含量较低时, 位于晶内的 Ni 含量相对较高, 所以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶界强度变弱, 另外, 单相 Al_2O_3 各向膨胀系数不同所产生的残余微观张应力(100MPa 左右)^[25], 都使材料产生沿晶断裂; 当 Ni 含量较高时(AN10), 位于晶界的 Ni 相对增加, 使 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶界强度大于晶内 Ni 颗粒和基体自身引起的晶界弱化, 同时基体受张应力, 基体强度减弱, 从而产生穿晶断裂.

采用非均相沉淀法热压制备晶内 / 晶间复合型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷的微观结构形成过程, 可以通过图 6 所示的模型进行说明^[16]. 在复合粉体的素坯中, 纳米 Ni 颗粒均匀地分布于多孔的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体中, 在烧成温度升高到 1100~1200°C 时, 多孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化, 这一过程是一个成核 - 生长的过程^[17], 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶核或晶种(球磨时引入)为中心放射状地向 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中生长^[18]. 由于在此温度或更低的温度 Ni 颗粒是不稳定的, 容易扩散, 通过相邻或较近的孔道聚合成较大的颗粒, 若使这些较大的 Ni 颗粒在 Al_2O_3 相变和长大过程中进入 Al_2O_3 晶内, 则需要更高的能量来形成新的界面. 因此, 只有那些同其它 Ni 颗粒

相距较远的细颗粒才会在 Al_2O_3 相变和长大时进入晶内, 而较大颗粒则处于三角晶界(图 6(b)). 随着温度的升高, Al_2O_3 晶粒将进一步长大, 并使晶界处相对较小的 Ni 颗粒进入 Al_2O_3 晶内(图 6(c)). 在降温阶段, 由于热膨胀系数的差别使得 Ni 的收缩量超过 Al_2O_3 的收缩量, 从而在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 界面出现空隙(图 6(d)).

从而产生穿晶断裂.

3.5 材料的力学性能

图 8 是在 1450°C 热压烧结的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 金属陶瓷的抗弯强度和断裂韧性与 Ni 体积含量间的关系. 作为对比实验的单相 Al_2O_3 在 1550°C 热压 1h 得到相对密度超过 98%. 抗弯强度随着 Ni 含量的增加而增加, 并在 Ni 含量为 5vol% 时达到最大值. 而断裂韧性随着 Ni 含量的增加于 3vol% 时达到最大值, 而后随 Ni 含量的继续增加而下降. 总的来讲, 在 Al_2O_3 基体中引入 Ni 颗粒后, 材料的抗弯强度和断裂韧性比单相 Al_2O_3 有大幅度的提高, 最大的强度和韧性分别提高了 26% 和 79%.

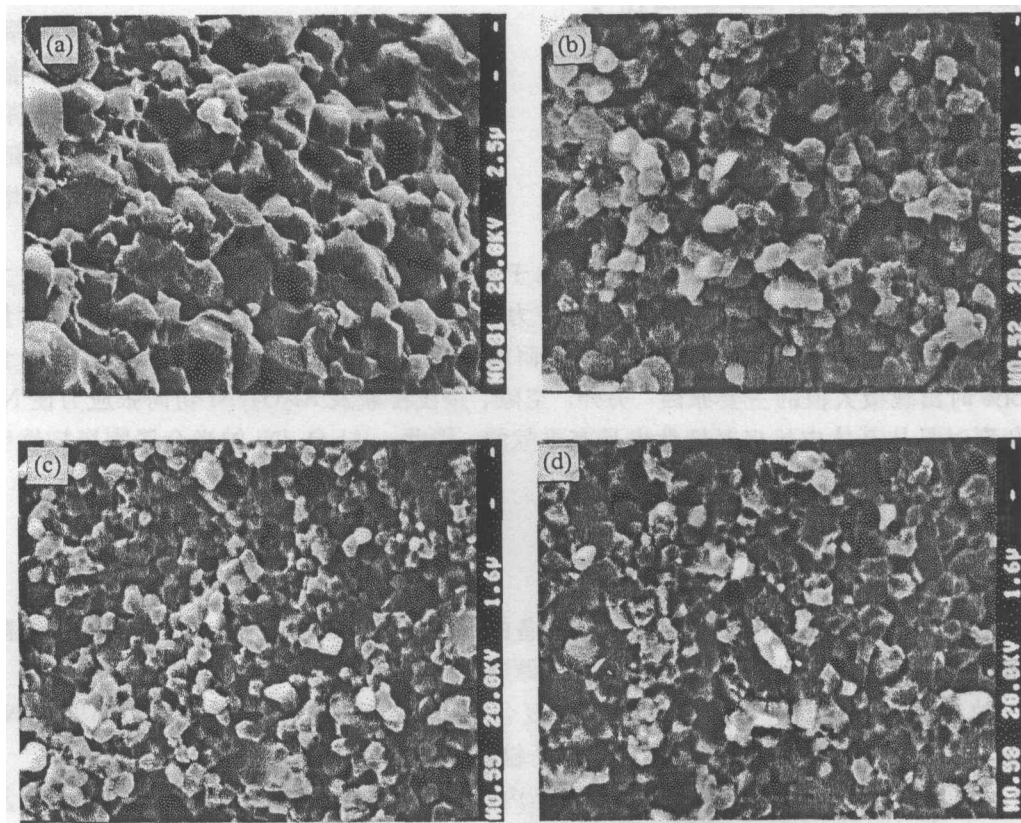


图 7 样品的断口形貌

Fig. 7 Fracture surfaces of samples

(a) AN0; (b) AN3; (c) AN5; (d) AN10

从图 7 可以看出, 加入 Ni 颗粒后, Al_2O_3 基体的晶粒要比单相 Al_2O_3 的小得多. 根据脆性材料强度理论, 减小晶粒尺寸有利于强度的增加. 因此, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 金属陶瓷要比单相 Al_2O_3 强度高. 从图 7 中也可以明显看出, Ni 含量高时, 其抑制基体晶粒长大的作用不如 Ni 含量低时那么明显, 原因可以用 Zener 模型^[26]来解释. 这也是金属陶瓷的抗弯强度随 Ni 含量的增加而出现极大值的原因之一.

根据 Zener 模型, 在陶瓷中引入第二相, 能够阻碍晶界迁移, 抑制晶粒长大. 极限基体晶粒尺寸 (G) 遵循以下等式

$$G = 4r/3f \quad (1)$$

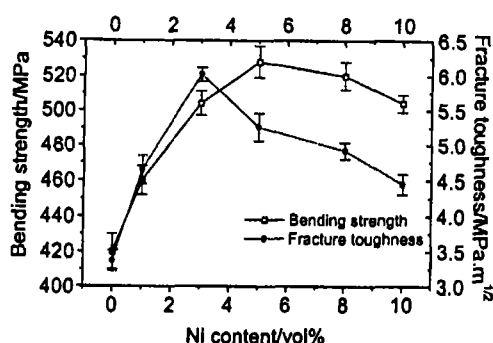


图 8 抗弯强度、断裂韧性与 Ni 含量的关系曲线

Fig. 8 Relation of bending strength, fracture toughness and Ni content

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 金属陶瓷断裂韧性的提高则由于基体晶粒细小, 增加了裂纹扩展长度, 尤其在 Ni 含量较低时, 由于晶界上存在径向张应力, 断裂时使裂纹沿晶界扩展, 这比 Ni 含量较高时的穿晶断裂更能增加裂纹扩展长度, 从而消耗更多的能量. 这也是断裂韧性在 Ni 含量为 3vol% 时出现极大值的主要原因. 另外, 空隙、裂纹桥联及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 切向张应力使 Ni 颗粒在断裂时易从基体中拔出对韧性也是有贡献的. 因此, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷韧性明显高于单相 Al_2O_3 陶瓷.

4 结论

通过对采用非均相沉淀法和热压工艺制备的晶内 / 晶间复合型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷的致密化、显微结构以及力学性能的研究, 得到如下主要结论.

1. 热压非均相沉淀法制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合粉体能得到 >98% 理论密度的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 金属陶瓷. 纳米 Ni 颗粒的引入能够抑制基体晶粒长大, 降低烧结温度.
2. 烧结体中, 一部分纳米 Ni 颗粒位于晶内, 一部分位于晶界, 构成了晶内 / 晶间复合型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米金属陶瓷.
3. 随着 Ni 含量的增加, 断裂方式从沿晶断裂为主转变为穿晶断裂为主.
4. 同单相 Al_2O_3 相比, 材料的抗弯强度和断裂韧性分别提高了 26% 和 79%.

参考文献

- [1] Tuan W H, Brook R J. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1990, **6**: 31-37.
- [2] Sekino T, Niihara K. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**: 3943-3949.
- [3] Tuan W H, Wu H H, Yang T J. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**: 855-859.
- [4] Oh S T, Sekino T, Niihara K. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1998, **18**: 31-37.
- [5] McHugh C O, Whalen T J, Humenik M Jr. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1966, **49**: 486-491.
- [6] Simpson L A, Wasylshyn A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971, **54**: 56-57.
- [7] Sekino T, Niihara K. *Nanostruc. Mater.*, 1995, **6**: 663-666.
- [8] Sekino T, Nakajima T, Niihara K. *Mater. Lett.*, 1996, **29**: 165-169.

其中 r 为第二相的颗粒直径, f 为第二相体积分数. Zener 模型表明基体的晶粒尺寸与第二相颗粒直径成正比, 而与第二相的加入量成反比. 换句话说, 在第二相颗粒直径一定的情况下, 基体晶粒尺寸随着第二相含量的增加而减小. 然而在本系统中, 纳米 Ni 颗粒在低温下具有很高的活性, 在烧结前期大部分聚合长大成较大的 Ni 颗粒而退缩到三角晶界处, 并且随着 Ni 含量的增加, Ni 颗粒聚合长大越明显, 从而削弱了其抑制基体晶粒长大的作用. 另外, 随着 Ni 含量的增加, 相对密度下降, 空隙增多也导致了强度下降.

- [9] Nawa M, Sekino T, Niihara K. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**: 3185–3192.
- [10] Evans A G. *Mat. Sci. Eng. A*, 1988, **105/106**: 65–75.
- [11] Breval E, Dodds G, Pantano C G. *Mat. Res. Bull.*, 1985, **20**: 1191–1205.
- [12] Breval E, Deng Z, Chiou S, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**: 1464–1468.
- [13] Rodeghiero E D, Tse O K, Chisak J, *et al.* *Mate. Sci. Eng. A*, 1995, **195**: 151–161.
- [14] Anstb G R, Chantikul P, Lawn B R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, **64**: 533–538.
- [15] 李国军. 博士论文. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2001.
- [16] 卢金山. 博士后研究出站报告. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2000.
- [17] Dynys F W, Halloran J W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**: 442–448.
- [18] Piciacchio A, Lee S H, Messing G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 2157–2164.
- [19] Chen F Z, Tuan W H. *J. Eruo. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 463–468.
- [20] Oh S T, Sekino T, Niihara K. *J. Eruo. Ceram. Soc.*, 1998, **18**: 31–37.
- [21] Sekino T, Niihara K. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**: 3943–3949.
- [22] Breval E, Pantano C G. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**: 5463–5469.
- [23] 王宏志. 博士论文. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 1998.
- [24] Ohji T, Nakahira A, Niihara K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 33–45.
- [25] Levin I, Kaplan W D, Brandon D G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**: 254–261.
- [26] Zener C. As communicated by Smith C S, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, 1948, **175**: 48–50.

Microstructure and Mechanical Properties of the Intra/Inter-type $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ Nanocermets

LI Guo-Jun^{1,2}, HUANG Xiao-Xian¹, GUO Jing-Kun¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. National Key Lab of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautic Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ nanocermets were prepared by the heterogeneous precipitation method and hot-pressing technique. The strengthening and toughening mechanisms of the nanocermets with respect to the microstructure were analyzed. Hot-pressed at 1450°C , a more than 98% theoretical density of the cermet can be achieved. Microstructural observations reveal that Ni grains are uniformly dispersed in the Al_2O_3 matrix, some fine Ni grains of less than 100nm are entrapped within Al_2O_3 grains, some Ni grains about 100~300nm are distributed at the grain boundaries, forming intra/inter-type nanocermets. With Ni addition, the three-point bending strength and the fracture toughness of the dense $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ cermet increase by 26% and 79%, respectively.

Key words $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ nanocermets; heterogeneous precipitation method; microstructure; mechanical properties