

氧化铝复合陶瓷烧结工艺研究与力学性能改善*

郭瑞松 崔一强[†] 杨正方 袁启明 陈玉如

(天津大学材料科学与工程系 天津 300072)

[†](河北化工学校 石家庄 050031)

摘 要

研究了反应结合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}$ 复合陶瓷的烧结工艺与力学性能改善途径,对快速烧结与 Ar 气氛常压烧结工艺及材料力学性能进行对比,并分析了微观结构.实验结果表明,快速烧结是抑制晶粒生长、获得均匀、细微、致密结构的有效途径,材料的力学性能也达到了较好水平,但其工艺难度大,而 Ar 气氛常压烧结工艺简便易行,也可获得相当水平的力学性能.经热等静压使材料充分致密化,消除缺陷,力学性能大幅度提高.

关 键 词 氧化铝, 复合陶瓷, 反应结合, 烧结, 力学性能

分 类 号 TB 323

1 引言

九十年代以来利用原料中金属 Al 粉氧化制备 Al_2O_3 和莫来石复合陶瓷的反应结合技术(RBAO)受到了广泛重视,它具有传统工艺所不具备的许多优越性,已有一些论文报道了RBAO的制备技术,反应机理、材料性能及RBAO改性等研究成果^[1~6],展现了RBAO技术的良好前景.目前除继续改善力学性能研究外,还着手了应用研究. RBAO材料之所以具有高的力学性能,主要原因为细微的结构.本文对反应结合 Al_2O_3 复合陶瓷的烧结工艺进行探索,比较了快速烧结与常规烧结对制品力学性能及微观结构的影响,然后再施于热等静压以使材料充分致密化,消除缺陷,改善材料的性能.

2 实验

2.1 复合粉末制备与试条成型

原料粉末(见表1)以丙酮作介质砂磨7h,搅棒转速700rpm.浆料干燥后过200目筛,粉未经双向干压(100MPa)和等静压(300MPa)获得试条.

2.2 反应结合

根据热分析结果^[1,2]确定合适的反应制度,升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}(<400^\circ\text{C})$ 和 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}(400\sim840^\circ\text{C})$,以保证反应进行完全,坯体不因反应过激而产生开裂.随后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温.反应结合后,试条相对密度为59%~65%.

2.3 快速烧结与常规烧结

* 1997-03-07 收到初稿, 1997-04-04 日收到修改稿

快速烧结, 即将试条直接放入已升温至预定温度的高温炉中, 待炉温回升至预定温度时 (约 1min) 开始计保温时间, 然后将坯体取出炉外, 于空气中急冷. 作为对比, 再进行 Ar 气氛常压烧结研究. 为了抑制晶粒长大, 采取尽可能快的升温速率, 于 1550°C 保温 30min.

2.4 热等静压烧结

为了消除缺陷, 获得充分致密的材料, 提高其力学性能, 对两种烧结材料再进行热等静压, 条件为 1500°C、20min, Ar 气氛压力 180MPa.

2.5 性能测定

试条经研磨抛光后测定其密度和力学性能, 强度采用四点弯曲法, 断裂韧性采用压痕断裂法, 各至少取 5 根试条的平均值. 维氏硬度取不同试条至少测 6 个点, 用扫描电镜观察材料的微观结构.

表 1 快速烧结材料配方 (vol%) 与性能 *

Table 1 Precursor powder compositions (vol%) and properties of fast-fired samples

No.	A1	A2
¹ Al	10	45
² Al ₂ O ₃	75	40
³ ZrO ₂	10	10
⁴ SiC	5	5
Density/%	98.3	97.8
Strength/MPa	555	515
Toughness/MPam ^{1/2}	3.59	3.43
Hardness/GPa	17.1	16.0

* 1. Alcon 105, 5~50μm, Canada; 2. Ceralox, HPA-0.5, 0.52μm, FRG; 3. TZ-2Y, 24.3 nm, Japan; 4. UF-45, 0.28μm, FRG.

3 结果和讨论

3.1 快速烧结初探

采取快速烧结技术旨在大大缩短烧结时间, 抑制晶粒长大, 获得均匀细微的结构. 首先取小试块进行探索. 图 1 表明, 短时间保温对烧结密度无明显影响. 由图 2 结果可见, 随着温度升高, 烧结体密度有较明显提高. 综合考虑操作条件、烧结体晶粒生长及致密度等因素, 选择 1550°C、10min 这组条件进行试条的快速烧结, 研磨后用 Archimedes 原理测定其密度, 并进行力学性能测试, 结果也列于表 1. 材料仅经 1550°C、10min 的烧结大都已达相当高致密度, 强度也达到较好水平.

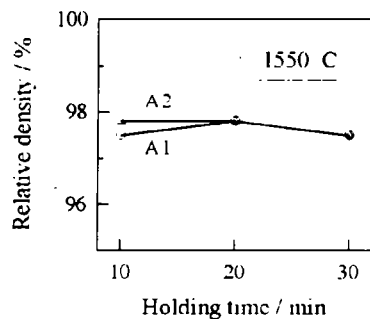


图 1 快速烧结密度与保温时间的关系
Fig.1 Density after fast-firing at 1550°C for different holding times

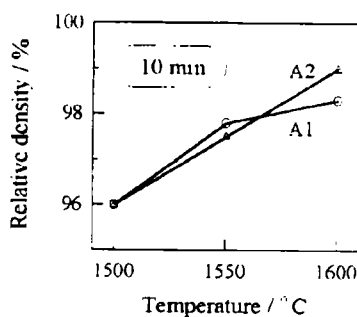


图 2 快速烧结密度与温度的关系
Fig.2 Density after fast-firing at different temperatures for 10min

3.2 两种烧结材料的对比

快速烧结 (FF) 与 Ar 气氛常压烧结 (CS) 对比研究结果见表 2. 虽然利用快速烧结可以有效地抑制晶粒长大, 并获得了较高的致密度, 材料强度均 $>500\text{MPa}$. 考虑到这种操作条件恶劣, 快速烧结中传热不均匀, 导致试样均呈现不同程度的变形弯曲, 增加了加工量. 为了克服上述问题, 又采用 Ar 气氛常压烧结 (升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温 30min), 烧结后试样无变形弯曲. 从表 2 结果可见, 两者并无大的差别.

表 2 两种烧结材料的性能对比

Table 2 Properties of fast-fired (FF) and conventionally sintered (CS) materials

	Density/%		Strength/MPa		Toughness/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$		Hardness/GPa	
	FF	CS	FF	CS	FF	CS	FF	CS
A1	96.3	96.8	527	587	3.52	3.58	17.8	17.5
A2	97.1	97.3	598	542	3.43	3.83	17.1	17.8

3.3 材料力学性能改善

虽然烧结后试样密度已达到较高值, 但微观结构观察发现, 材料中多多少少存在一些工艺缺陷, 造成材料强度不高 ($<600\text{MPa}$). 为了使材料达到充分致密及消除缺陷, 对材料再进行热等静压烧结 (HIP) 是一个极好的途径. 热等静压后材料性能列于表 3, 材料达到了完全致密, 强度获得了大幅度提高, Ar 气氛常压烧结材料强度高于快速烧结材料, 其中 A2 材料强度达到 931MPa , 为最大值.

表 3 热等静压烧结材料的力学性能

Table 3 Properties of HIPed materials

	Density/%		Strength/MPa		Toughness/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$		Hardness/GPa	
	FF+HIP	CS+HIP	FF+HIP	CS+HIP	FF+HIP	CS+HIP	FF+HIP	CS+HIP
A1	99.5	99.8	688 ± 42	817 ± 78	3.66	3.85	19.0	19.0
A2	99.9	100	766 ± 88	931 ± 78	3.68	4.12	19.2	19.2

材料的断裂韧性并无大的差别, 并且相对较低, 这与材料中 $t\text{-ZrO}_2$ 过于稳定及 ZrO_2 含量偏低有关. 从 X 射线衍射分析获知, 经机械研磨后的材料表面 ZrO_2 基本上全呈四方相. 另外取同一断口试样, 分别测定试样于 1200°C 退火处理前后的 $t\text{-ZrO}_2$ 含量, 结果表明, 在断裂过程中可相变的 $t\text{-ZrO}_2$ 含量并不高, 所以 K_{IC} 不高.

3.4 微观结构

微观结构观察表明, 快速烧结材料微观结构是均匀致密的, 晶粒尺寸 $1\mu\text{m}$ 左右 (图 3(a)), 材料仅经 10min 的快速烧结, 强度就已达到 $>500\text{MPa}$. 由于 Ar 气氛烧结时间稍长, 材料的晶粒略长得大些 (图 3(b)), 但性能相仿. 从多个试样、多个部位观察发现, 材料中多多少少存在一些工艺缺陷, 尺寸大的可达十几 μm , 这些缺陷极大地限制了强度的提高. 经热等静压之后, 晶粒无明显长大, 缺陷基本消除, 材料显微结构获得明显改善, 断口上出现了相当比例的穿晶断裂方式 (见图 3(c)).

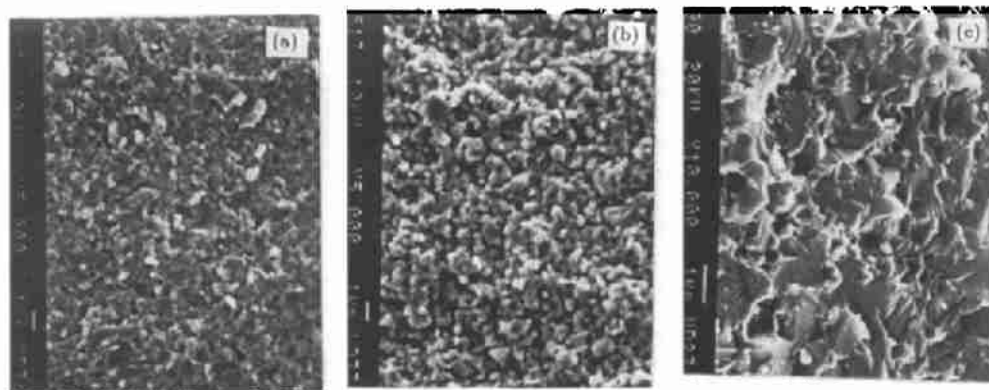


图 3 复合材料断口 SEM 形貌

Fig.3 SEM photographs of composite cross section

(a) Fast-firing; (b) Conventional sintering (CS); (c) CS+HIPing

4 结论

1. 快速烧结虽可获得细晶致密材料, 性能也较好, 但 Ar 气氛常压烧结简便易行, 性能与前者相仿.

2. 热等静压保持了细晶结构, 明显改善了显微结构, 使力学性能获得大幅度提高.

参 考 文 献

- 1 郭瑞松, 杨正方, 袁启明. 硅酸盐通报, 1997, 16 (6): 42-44
- 2 郭瑞松, 袁启明, 杨正方. 天津大学学报, 1998, 3 (1):
- 3 Wu S, Claussen N. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74 (10): 2460-2463
- 4 Wu S, Claussen N. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77 (11): 2898-2904
- 5 Claussen N, Wu S, Holz D. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1994, 14 (2): 97-109
- 6 Claussen N, Le T, Wu S. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1989, 5 (1): 29-35

Sintering and Properties Improvement of Alumina Composites

GUO Rui-Song CUI Yi-Qiang[†] YANG Zheng-Fang YUAN Qi-Ming CENG Yu-Ru
(Department of Materials Science and Engineering, Tianjin University Tianjin 300072 China)
[†](Chemical Engineering School of Hebei Shijiazhuang 050031 China)

Abstract

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}$ composites were prepared by RBAO technology and then fast-fired or conventionally-sintered. The materials obtained by both processes proved to have dense, fine-grained and homogeneous microstructure, which gave rise to good mechanical properties. Fully dense and flaw-free materials were obtained after HIPing, therefore their properties were significantly improved.

Key words alumina, composite, fast firing, mechanical properties