

晶内型 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的制备*

王宏志 高 濂 归林华 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

摘 要

研究了沉淀法制备 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的工艺过程, 利用 Al_2O_3 从 γ 相到 α 相的蠕虫状生长过程, 使大部分纳米 SiC 颗粒位于 Al_2O_3 晶粒内. 用沉淀法制得的、含有 5vol%SiC 的 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷, 其强度为 467MPa, 韧性为 $4.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 与一般的 Al_2O_3 陶瓷相比有较大的提高, 显示了沉淀法制备 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的优点.

关键词 沉淀法, 纳米复合陶瓷, 氧化铝

1 引言

纳米复合陶瓷是指在陶瓷基体中存在着纳米尺寸的第二相颗粒的材料^[1]. 近年来, 日本的 Niihara 等人报道了他们制备的纳米复合陶瓷具有很高的力学性能^[2], 例如在 Al_2O_3 基体内加入 5~10vol% 的纳米尺寸 SiC ($0.3\mu\text{m}$) 颗粒可以使其抗弯强度从单相 Al_2O_3 陶瓷的 350MPa 提高到 1GMPa 以上, 从而引起了人们的广泛注意.

Niihara 把纳米复合材料分为晶内、晶间以及晶内/晶间复合等几种类型, 他认为由于纳米 SiC 颗粒所处晶内、晶间位置的不同, 在两相间产生局部张应力或压应力, 从而影响材料的力学性能, 而最有利于提高力学性能的结构是大部分 SiC 颗粒都位于 Al_2O_3 晶粒内. 因而如何在工艺上促使更多的纳米 SiC 颗粒均匀分布于 Al_2O_3 晶粒内, 成为制备高性能 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的关键.

制备不同微观结构的 Al_2O_3 -SiC 复合材料有两条不同的途径^[3], 比较传统的方法是把 SiC 与 α - Al_2O_3 直接用球磨混合, 当烧结温度较高时, 利用 Al_2O_3 的晶粒生长, 使 SiC 颗粒位于 Al_2O_3 晶粒内. 第二种方法是利用 Al_2O_3 从 γ 相到 α 相的蠕虫状生长过程, 在较低的温度下可以使 SiC 位于晶粒内. 其中 γ 相 Al_2O_3 是一种多孔^[4]、具有较大比表面的相, 在向 α - Al_2O_3 转变过程中逐渐粗化, 比表面降低, 如果 SiC 颗粒均匀分散于 γ - Al_2O_3 粉中, 在烧结时, 将易于分布于 Al_2O_3 晶粒内.

目前, 制备 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷时多采用 SiC 与 α - Al_2O_3 直接混合的方法, 但由于在热压条件下, Al_2O_3 的晶粒生长有限, 要使大部分 SiC 位于 Al_2O_3 晶粒内是困难的. 而利用 Al_2O_3 的相变制备晶内型纳米复合陶瓷的报道还不多见, 本实验希望通过采用沉淀法来实现这一设想.

2 实验过程

2.1 粉料的制备

95vol% Al_2O_3 +5vol%SiC 粉末制备流程如图 1 所示.

* 1997 年 3 月 25 日收到初稿, 5 月 12 日收到修改稿
国家攀登计划项目

ISSN 1000-324X
CODEN WCXUET

无机材料学报

JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS

第12卷 第5期

Vol. 12 No. 5

1997

中国科学院上海硅酸盐所主办
科学出版社出版

通过对 SiC 的水悬浮液进行超声分散, 调整 pH 值为 9~10 的办法, 得到如图 3 所示的纳米 SiC 粉体, 其颗粒大小为 60~100nm.

3.2 Al_2O_3 -SiC 粉体的制备及烧成

在 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{SiC}$ 中加入氨水, 制得 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiC}$ 灰色沉淀, 经 700°C 煅烧, 得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$ 粉料, 如图 4 所示.



图 4 Al_2O_3 -SiC 粉体的扫描电镜照片
Fig.4 SEM micrograph of Al_2O_3 -SiC powder

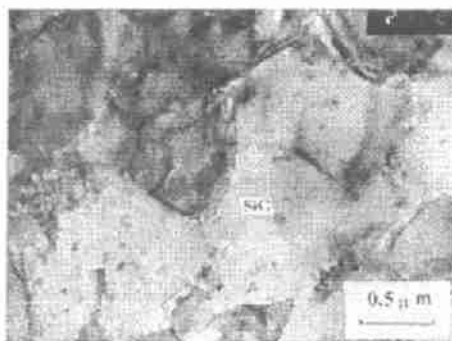


图 5 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的透射电镜照片
Fig.5 TEM micrograph of Al_2O_3 -SiC nanocomposites

在图 4 中看不到单个的 Al_2O_3 颗粒, 也看不到 SiC 颗粒, SiC 颗粒分布于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔结构的骨架或孔道中, 这种结构在一些文献中被称为“Colony”结构^[5]. 其比表面为 $150\text{cm}^2/\text{g}$.

表 1 不同温度烧结体的密度

Table 1 The densities of Al_2O_3 -SiC nanocomposites sintered at different temperatures

Hot-pressing temperature/ $^\circ\text{C}$	1650	1700	1750
time/h	1	1	1
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.83	3.92	3.91
Relative density (Theoretical density $3.948\text{g}/\text{cm}^3$)	97.0	99.4	99.1

在不同温度下热压烧结, 表 1 为所得烧结体的密度, 可见在 1700°C 保温 1h 其相对密度可以达到 99.4%. 这表明尽管初始粉料为多孔结构, 但烧结后仍能获得完全致密的材料.

3.3 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的显微结构

图 5 为 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的 TEM 照片, 从图中可以看出 Al_2O_3 晶粒大小在 $1\mu\text{m}$ 左右, 晶界曲折. 纳米 SiC 颗粒均匀分布在基体中, 其中大部分位于晶粒内, 少部分位于晶界处. 这表明沉淀法可以制备出接近晶内型的纳米复合材料.

对于这种微观结构的形成, 可以作如下解释: 如果 SiC 颗粒均匀分布于 AlCl_3 溶液中, 在经沉淀法制备 Al_2O_3 -SiC 粉料时, 它们将随机地分布于前驱体基体 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 中, 可能分布在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔道中, 也可能分布于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒中. 当烧结时, 在 1200°C 左右, 多孔结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化, 这一过程是个成核-生长过程^[5], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以晶核为中心放射状向 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中生长, 其初始结构也为“Colony”结构^[3], SiC 的位置不发生改变, 随着温度的升高, 多孔结构中的孔道消失, 由于在此温度 SiC 是稳定的, 而且不会发生扩散, SiC 将被包裹在新形成的 Al_2O_3 晶粒内. 但当 SiC 颗粒的尺寸比较大时, 由于需要较大的能量来形成新的界面, SiC 颗粒不易被包裹于晶粒内, 所以大部分较大的 SiC 颗粒位于晶界或晶粒交界处. 因此要形成完全的晶内型纳米复合材料, SiC 的颗粒尺寸有一定的限制, 并且要大小均匀. 从以上的分析可以看出沉淀法有利于制备晶内型的纳米复合材料, 并且由于工艺简单、产量大等优点, 所以更具潜力.

3.4 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的力学性能

测定制得的 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的力学性能, 其强度为 467MPa, 韧性为 $4.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 对比一般的热压 Al_2O_3 陶瓷^[2](强度为 350MPa、韧性为 $3.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 其强度及韧性都有显著的提高. 对于这种现象的解释有多种^[1,2,6], 一般认为与在 Al_2O_3 中加入纳米 SiC 颗粒有关. 如果大部分 SiC 颗粒位于晶粒内, 由于 Al_2O_3 和 SiC 的热膨胀系数不同 (分别为 $8.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 和 $4.7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), 使得位于晶粒内的 SiC 颗粒周围产生局部张应力, 这种张应力有以下几个方面的作用: (1) 通过 Al_2O_3 晶粒传到晶界上, 张应力变成了有利于晶界加强的压应力, 这样, 纳米 SiC 的加入强化了晶界. (2) 在 Al_2O_3 晶粒内, 纳米 SiC 周围的局部应力引发位错, 纳米相使位错钉扎或堆积, 在基体晶粒中产生亚晶界, 从而产生强化效应. (3) Al_2O_3 晶粒内的张应力导致穿晶断裂, 同时裂纹尖端遇到 SiC 颗粒产生偏转, 从而达到增韧的目的. 反之, 如果大部分 SiC 颗粒位于晶界上, 将在晶界上产生张应力, 不利于晶界的加强, 也不能促使断裂模式从沿晶到穿晶的改变, 这说明晶内型的结构有利于提高纳米复合材料的力学性能.

4 结论

1. 用沉淀法制备的粉体经热压可以得到接近完全致密的 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷.
2. 用沉淀法可以使大部分纳米 SiC 颗粒均匀分布在 Al_2O_3 晶粒内, 能够制备出晶内型的纳米复合陶瓷.
3. 用沉淀法制备的 Al_2O_3 -SiC 纳米复合陶瓷的力学性能与一般 Al_2O_3 陶瓷相比有较大的提高.

参 考 文 献

- 1 Zhao J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76: 503.
- 2 Niihara K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1991, 99: 974.
- 3 Picicchio A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77: 2157.
- 4 Ingram V, et al. *J. Mater. Chem.*, 1996, 6: 73.
- 5 Dynys F, et al. *J. am. Ceram. Soc.*, 1982, 65: 442.
- 6 Stearns L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1992, 10: 473.

Processing and Microstructure of Intragranular Al_2O_3 -SiC Nanocomposites

WANG Hongzhi GAO Lian GUI Linhua GUO Jingkun

(The State Key Lab on High Performance Ceramics and Suprefine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Al_2O_3 -5vol% SiC nanoscale composite powder was prepared by the precipitation method. Al_2O_3 -SiC nanocomposites were made by HP sintering. The strength of Al_2O_3 -SiC nanocomposites is 467MPa, toughness is $4.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Nano SiC particles were located in Al_2O_3 grains because of the transformation of Al_2O_3 from γ phase to α phase. This intragranular microstructure is effective in improving mechanical properties. Therefore, the precipitation method is a good way to fabricate Al_2O_3 -SiC nanocomposites.

Key words precipitation mothod, nanocomposites, alumina