

文章编号: 1000-324X(2003)06-1192-07

纳米晶添加氧化铝粉体的低温烧结研究

李江, 潘裕柏, 宁金威, 黄莉萍, 郭景坤

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

摘要: 以湿化学法制备的纳米 α - Al_2O_3 粉体作为添加剂, MgO 和 SiO_2 为烧结助剂, 对商用 γ - Al_2O_3 粉体预处理后, 采用无压烧结工艺, 有效的降低了烧结温度. 在 1450°C 制备了高性能的氧化铝陶瓷, 并对添加 α - Al_2O_3 纳米晶的作用机理进行了研究.

关键词: 氧化铝陶瓷; 低温烧结; 湿化学法; 纳米晶

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

随着科学技术的发展, 特别是能源、空间技术、汽车工业等的发展, 对材料的要求越来越苛刻, 迫切需要开发出各种新型的高性能结构材料. 氧化铝陶瓷由于强度高、耐高温、绝缘性好、耐腐蚀, 并且具有良好的机电性能, 广泛的应用于电子、机械、化工等行业. 但在改善氧化铝陶瓷材料性能的同时往往也提高其生产成本, 要解决这一矛盾, 在保证性能的前提下尽可能地降低成本, 实现陶瓷的低温烧结是关键.

本实验以湿化学法制备的纳米 α - Al_2O_3 粉体作为添加剂, 以 5wt% 的 MgO 和 SiO_2 为烧结助剂, 对商用 γ - Al_2O_3 粉体预处理后, 采用无压烧结工艺, 用低温烧结的途径来制备氧化铝陶瓷材料, 并对添加纳米晶 α - Al_2O_3 的作用进行了研究.

2 实验步骤

2.1 纳米 α - Al_2O_3 粉体的制备

实验用的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 均为分析纯, 用去离子水配制成一定浓度的溶液. 将 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液缓慢滴入剧烈搅拌的 NH_4HCO_3 溶液中 (NH_4HCO_3 过量), 反应生成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体. 为防止 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 纳米粒子团聚, 采用 2wt% 聚乙二醇 (PEG1000) 为分散剂. 抽滤后用去离子水和无水乙醇反复洗涤沉淀, 除去杂质离子和水分子. 将抽滤干的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体放入 80°C 的烘箱烘干. 在前驱体中加入 2wt% 纳米 α - Al_2O_3 籽晶 (50nm 左右), 以无水乙醇为介质, 用高纯氧化铝球磨 24h, 烘干后过 200 目筛, 在 1100°C 灼烧 2h, 获得疏松的白色粉体.

2.2 氧化铝陶瓷的制备

收稿日期: 2002-09-04, 收到修改稿日期: 2002-11-25

基金项目: 国家 973 资助项目 (G2000067204-2); 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室资助项目 (2310000)

作者简介: 李江 (1977-), 男, 硕士研究生. E-mail: lijiaang@mail.sic.ac.cn

原料为商用 γ - Al_2O_3 (经 1200°C 灼烧处理 2h, XRD 表明已完全转化成 α 相), 纳米 α - Al_2O_3 粉体 (湿化学法制备), 化学纯 MgO 和 SiO_2 粉体. 按一定的配比, 以无水乙醇为介质, 用高纯氧化铝磨球球磨 24h, 干燥后过 200 目筛. 制备的粉体经钢模单轴 100MPa 成型后, 再用 200MPa 等静压. 于 $1400\sim 1550^\circ\text{C}$ 温度下烧结, 保温时间为 3h. 试样经粗磨抛光后加工成尺寸为 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 36\text{mm}$ 的试条.

2.3 材料的表征

用美国 Micromeritics 公司的 Tristar-3000 比表面分析仪 (BET) 测粉体的比表面积, 以估计颗粒当量球径; 用日本岛津公司的 UV-3101 红外吸收光谱仪 (IR) 对物质化学组成和分子结构进行定性分析; 用日本理学的 X 射线衍射仪 (XRD) 对粉体进行物相分析; 利用 JEM-200CJX 顶插式透射电镜观察粉体形貌并估计颗粒大小. 在 Instron-1195 试验机上, 用三点弯曲法测量材料的抗弯强度, 跨距均为 30mm, 加载速度为 $0.5\text{mm}/\text{min}$.

采用 Vickers 压痕法测量氧化铝陶瓷材料的断裂韧性, 压力为 98N, 保压 7s. 用阿基米德法测量材料的密度. 用日本岛津 Shimadzu EPMA-8705QH2 型电子探针仪观察材料显微结构.

3 结果和讨论

在 NH_4HCO_3 溶液中滴加 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 该实验条件下生成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体. 图 1 是实验制备得 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的 TEM 照片, 不同的陈化时间制备出的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的比表面积发生规律性变化. 随着陈化过程的进行, 非晶粉体通过成核、生长过程形成极为细小的晶粒, 比表面积逐渐增大. 在 60°C 陈化 12h, 粉体比表面积高达 $381.3\text{m}^2/\text{g}$. 但是当针状晶粒出现长大时, 粉体的比表面积反而降低. 对含有 2wt% 纳米 α - Al_2O_3 籽晶的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体在 1100°C 灼烧 2h, 所得 Al_2O_3 粉体的比表面 $S_w=72.63\text{m}^2/\text{g}$. 根据公式 $d_{\text{BET}}=6/(S_w\cdot\rho)$, 得 Al_2O_3 粉体的当量球径为 20nm 左右. 所制备 Al_2O_3 粉体的 TEM 形貌见图 2, 由于煅烧温度比通常低了 100°C 左右, 颗粒尺寸小, 平均粒径约为 30nm. 同时少量 θ 相 Al_2O_3 的存在, 粉体颗粒球形和针状共存.

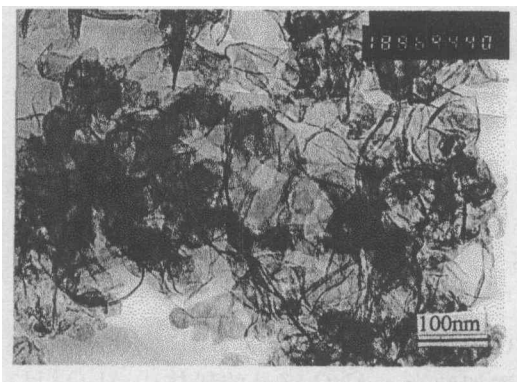


图 1 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的 TEM 形貌
Fig. 1 TEM micrograph of $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor

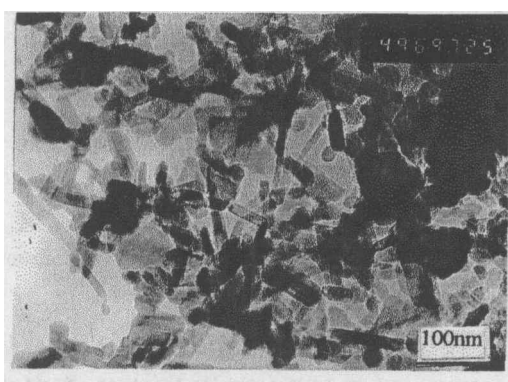


图 2 Al_2O_3 粉体的 TEM 形貌
Fig. 2 TEM micrograph of nanocrystalline Al_2O_3

图 3 是 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的红外吸收光谱图谱, 生成的化合物在 3740cm^{-1} 附近

有一吸收谱带, 这可能是由于 OH^- 的存在. 在 3450cm^{-1} 附近出现的吸收谱带是由于吸附水的 OH 基伸缩振动引起的; 在 1620cm^{-1} 附近出现的吸收谱带是由于吸附水 OH 基弯曲振动引起的; 在 $1320\sim 1530\text{cm}^{-1}$ 范围内及 1100 、 855 、 740cm^{-1} 处是由于 CO_3^{2-} 离子的存在; 在 3175cm^{-1} 附近出现吸收谱带, 表明 $[\text{NH}_4^+]$ 离子的存在; 在 $1830\sim 1675\text{cm}^{-1}$ 之间出现吸收谱带是由于 Al-H 键的存在; 在 985cm^{-1} 出现吸收谱带是由于少量聚乙二醇 (PEG1000) 中 C-C 键的存在; 在 $699\sim 499\text{cm}^{-1}$ 之间出现吸收谱带是由于 Al-O 键的存在引起的. 红外吸收光谱分析定性的验证了生成物为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的正确性.

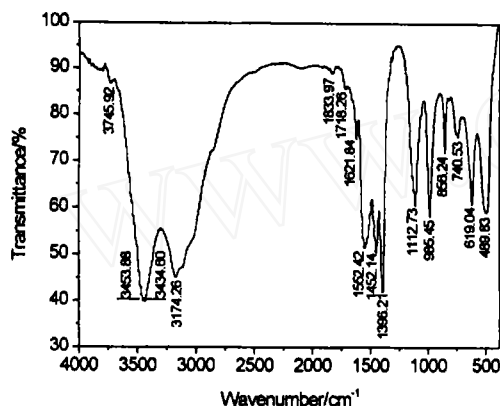


图 3 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的 IR 光谱图
Fig. 3 IR spectrum of $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor

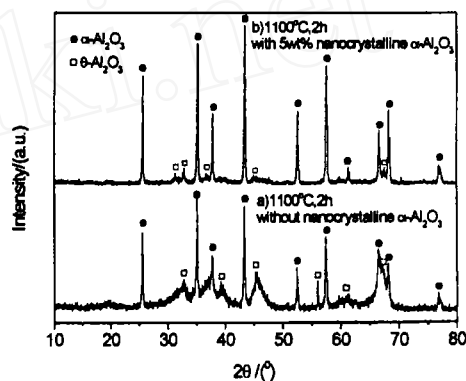


图 4 Al_2O_3 粉体的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of Al_2O_3 powders

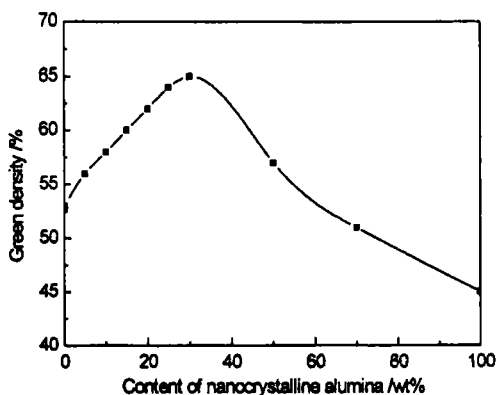


图 5 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量对生坯密度的影响
Fig. 5 Effect of nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ content on green relative density

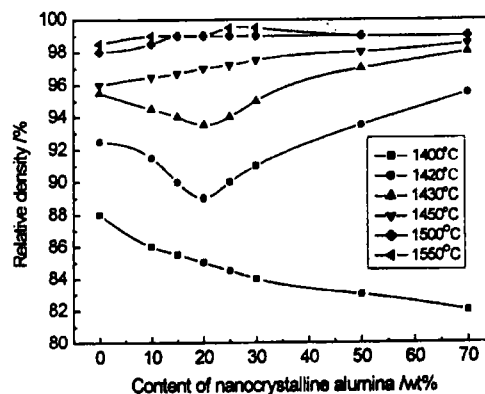


图 6 纳米晶含量对氧化铝陶瓷相对密度的影响
Fig. 6 Effect of nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ content on relative density of alumina ceramics

图 4 是制备的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体在 1100°C 灼烧 2h, 所得粉体的 XRD 图谱. 未添加纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 籽晶的粉体中 Al_2O_3 存在 θ, α 两相, 添加纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 籽晶的粉体中 Al_2O_3 已基本转化成 α 相 (含少量 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). 出现这种结果的原因是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 籽晶不仅提高了 α 在 θ 相中的形核密度, 而且显著降低了 α 相的形核势垒^[1], 所以在较低的温度下 Al_2O_3 几乎全部转化成 α 相.

图 5 是不同的纳米晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量与生坯相对密度的关系曲线. 可以看出, 随着纳

米晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的增加, 生坯的相对密度也随着增加. 添加量达到 30wt% 时, 生坯密度最大. 然后随着纳米晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的继续增加, 生坯密度反而降低. 理论上认为, 添加的纳米晶含量在 20~30wt% 的范围内, 生坯具有最好的堆积密度^[2], 实验所得的结果与理论值比较吻合. 图 6 是在 6 个不同的温度下保温 3h, 添加纳米晶含量与氧化铝陶瓷相对密度的关系曲线. 由图可知, 烧结温度为 1400°C 时, 随着纳米晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的增加, 烧结体致密度有下降的趋势. 这是因为无团聚粉体的素坯致密度较低, 粉体中的气孔含量很高, 并且一次颗粒间气孔并不像团聚粉体消失得那么快. 要将这类气孔排除, 必须使晶粒生长, 从而才能使气孔在热力学上有可能被排除. 在这个温度下, 玻璃相虽然已经形成, 但由于粘度较高, 原子通过玻璃相扩散的速率不大, 液相烧结的作用不是很明显. 在双粒度分布 Al_2O_3 混合粉体中, 亚微米级 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体存在大量团聚, 而纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体可以看作一次颗粒. 团聚体内部的一次颗粒间距比纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的一次颗粒间距小, 在这个温度下, 聚体内部一次颗粒间烧结活性最大, 气孔优先排除而达到完全致密化. 所以在较低的温度下, 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加反而不利于致密化. 当烧结温度上升至 1420、1430°C 时, 不添加纳米晶的烧结体中只剩下团聚体间气孔, 这时团聚体之间中心距相互靠近. 由于玻璃相粘度开始降低, 生成的玻璃相沿各团聚体界面分布, 原子通过液相扩散传输, 团聚体之间开始发生烧结. 在纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量高的烧结体内, 一方面玻璃相的形成使氧化铝晶格畸变而发生活化; 另一方面晶粒生长速度加快, 一次颗粒间气孔排出速率也加快. 在这两种效果作用下, 随着纳米晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加, 烧结体的致密度增加, 曲线出现极值点. 当烧结温度上升到 1450°C 时, 团聚体之间仍不能发生明显的烧结(致密化)作用, 随着纳米晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加, 烧结体的致密度略有增加. 当烧结温度上升到 1500、1550°C 时, 团聚体之间发生烧结, 但仍然有少量气孔难以排出. 在这种温度下, 部分晶粒发生定向生长, 大晶粒骨架的刚性增加, 从而限制了细晶对局部致密化的影响. 同时高温下晶粒生长速度比致密化速度占优势, 容易在大晶粒中出现气孔, 从而影响致密度. 所以烧结体的致密度随着纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加先略有增加, 然后基本保持不变.

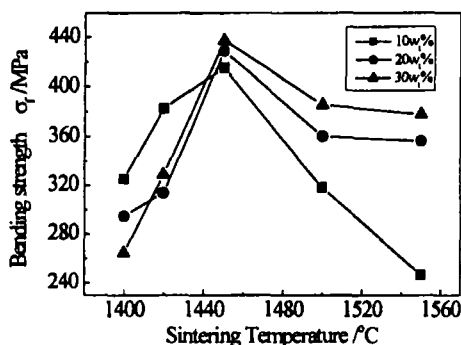


图 7 烧结温度对氧化铝陶瓷抗弯强度的影响
Fig. 7 Effect of sintering temperature on bending strength of alumina ceramics sintered at 1450°C

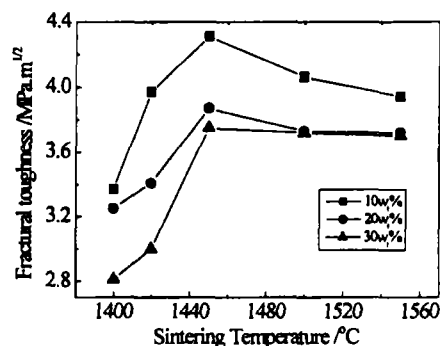


图 8 烧结温度对氧化铝陶瓷断裂韧性的影响
Fig. 8 Effect of sintering temperature on fracture toughness of alumina ceramics

图 7 是烧结温度与不同纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的氧化铝陶瓷抗弯强度的关系曲线. 随着烧结温度的升高, 抗弯强度显著增大, 当烧结温度为 1450°C 时, 抗弯强度达到最大值. 当

烧结温度继续升高时, 抗弯强度反而随着降低. 图 8 是烧结温度与不同纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的氧化铝陶瓷断裂韧性的关系曲线, 当烧结温度上升到 1450°C 时, 断裂韧性急剧上升并达到最大值. 随着温度的继续上升, 断裂韧性略有下降但变化不明显. 这是因为在升温过程中, 氧化铝陶瓷烧结体迅速致密化, 在 1450°C 时不同纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的氧化铝陶瓷的相对密度均高达 97%, 所以材料具有较高的抗弯强度和断裂韧性.

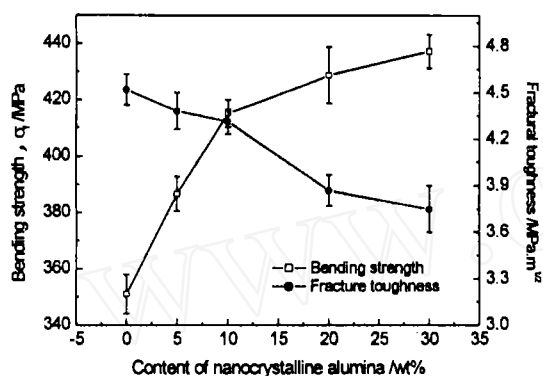


图 9 纳米晶添加量对氧化铝陶瓷力学性能的影响
Fig. 9 Effect of nanocrystalline content on mechanical properties of alumina ceramics

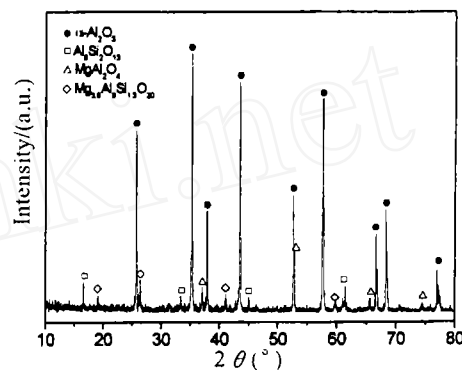


图 10 氧化铝陶瓷断口 XRD 图谱
Fig. 10 XRD patterns of prepared alumina ceramics with 30wt% nanocrystalline alumina sintered at 1450°C for 3h

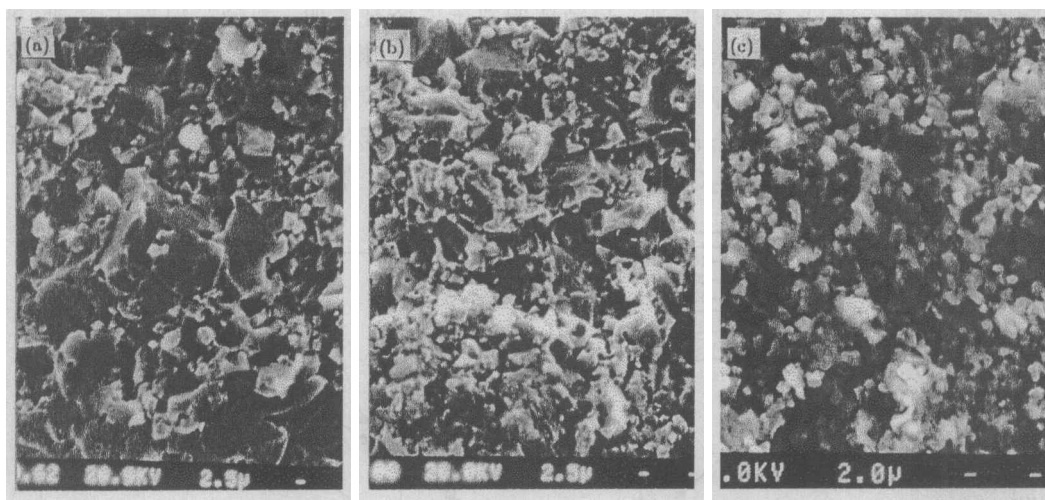


图 11 添加不同量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米晶的试样在 1450°C 烧结的氧化铝陶瓷的 SEM 形貌

Fig. 11 SEM micrographs of alumina ceramics sintered at 1450°C for 3h

(a) 10wt% nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ added; (b) 20wt% nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ added; (c) 70wt% nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ added

图 9 是烧结温度在 1450°C , 保温 3h, 氧化铝陶瓷力学性能与纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的关系曲线. 从图中可以看出, 少量纳米晶的添加, 能使材料的抗弯强度有较大幅度的提高, 但是断裂韧性只是略有下降. 随着纳米晶添加量的继续增加, 抗弯强度继续提高, 但断裂韧性变化不是很明显. 当纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 10wt% 时, 抗弯强度为 415MPa, 断裂韧性为

$4.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 而当纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量增加到 30wt% 时, 抗弯强度达到 440MPa, 断裂韧性为 $3.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 从而在较低的烧结温度下获得了性能较好的氧化铝陶瓷材料. 图 10 是添加 30wt% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米晶在 1450°C 烧结的氧化铝陶瓷断面 XRD 图谱. 从图中可以看出, 除了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 主晶相外, 还存在 MgAl_2O_4 、 $\text{Mg}_{3.5}\text{Al}_9\text{Si}_{1.5}\text{O}_{20}$ 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 等玻璃相析晶.

图 11 是添加不同量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米晶的试样在 1450°C 烧结的氧化铝陶瓷显微结构照片. 由于纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体具有很高的比表面积, 表面活性大, 烧结活化能低. 所以纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加, 有效的降低了烧结活化能, 能在较低的温度下与大颗粒的边界发生烧结. 从图中可以看出, 细小氧化铝晶粒比较均匀的分布在大晶粒的骨架中, 并且随着纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的增加, Al_2O_3 细晶粒的数量明显增多, 在有效降低烧结温度的同时起到了弥散增强的作用. 图 12 是添加 10wt% 纳米晶的试样在不同温度下烧结 3h 的氧化铝陶瓷热腐蚀 ($1400^\circ\text{C}\times 1\text{h}$) 抛光表面的 SEM 形貌. 1450°C 烧结时, 晶粒呈等轴状, 氧化铝细晶粒较均匀的分布在大晶骨架中, 在裂纹扩展过程中导致其发生偏转, 从而有效的提高了材料的断裂韧性. 烧结温度在 1500°C 时, 可以观察到部分板条状氧化铝. 烧结温度通过改变致密化和粗化速率, 从而引发晶粒的异向生长. 烧结温度从 1500°C 升高到 1550°C 对氧化铝陶瓷的显微结构几乎没有影响, 晶粒尺寸也相等. 在烧结温度从 1450°C 上升到 1550°C 的过程中, 虽然材料的相对密度略有提高, 但氧化铝晶粒异向生长对材料的性能产生了不良的影响.

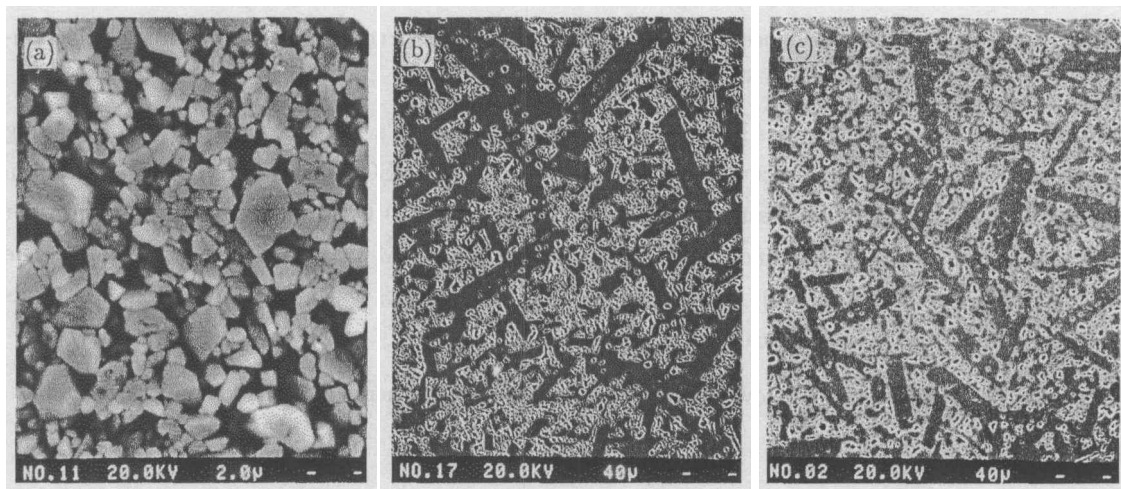


图 12 不同温度下烧结的氧化铝陶瓷热腐蚀抛光表面的 SEM 形貌

Fig. 12 SEM micrographs of polished and heat treated alumina ceramics sintered at different temperatures

(a) Sintered at 1450°C for 3h; (b) Sintered at 1500°C for 3h; (c) Sintered at 1550°C for 3h

4 结论

1. 用湿化学制备纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过程中, 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 籽晶的添加, 有效地降低了 Al_2O_3 从 $\theta \rightarrow \alpha$ 相的转变温度, 在 1100°C 的灼烧温度下获得一次粒径为 30nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体.
2. 在氧化铝陶瓷的制备过程中发现, 添加 30wt% 的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体, 生坯密度最大, 这是由于粉体颗粒具有最优化堆积.
3. 纳米晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加, 促进了烧结活性, 有助于降低烧结温度. 烧结温度为 1450°C

时, 抗弯强度和断裂韧性均达到最大值. 当烧结温度继续升高时, 抗弯强度和断裂韧性反而降低.

4. 少量纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加, 能有效的提高材料的力学性能. 在 1450°C 烧结氧化铝陶瓷, 当添加量为 10wt% 时, 抗弯强度为 415MPa, 断裂韧性为 $4.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 而纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量增加到 30wt% 时, 抗弯强度高达 440MPa, 断裂韧性为 $3.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

参考文献

- [1] 李继光, 孙旭东, 茹洪强, 等. 材料研究学报, 1998, 12 (1): 105-107.
- [2] Zheng J, Carlson W B, Reed J S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, 15: 479-483.
- [3] Ravi B G, Chaim R, Gedanken A. *Nanostructure Materials*, 1999, 11 (7): 853-859.

Low Temperature Sintering of Bimodal Alumina Powder Mixtures with Nanocrystalline Component

LI Jiang, PAN Yu-Bai, NING Jin-Wei, HUANG Li-Ping, GUO Jing-Kun

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

Abstract: Nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder was prepared by a wet-chemical method calcining the dry $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor synthesized from $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ and NH_4HCO_3 . Alumina ceramics were fabricated by pressureless sintering process at 1450°C from bimodal alumina powder mixtures with the prepared nanocrystalline component using MgO and SiO_2 as additives. The effect of nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ component on alumina ceramics was also studied. The materials fabricated have better mechanical properties.

Key words Al_2O_3 ceramics; low temperature sintering; wet-chemical method; nanocrystalline