

添加纳米 Al_2O_3 对 Al_2O_3 陶瓷 增韧和增强的影响*

70174.758

李广海 江安全[✓] 张立德

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘要 添加尺寸为 37 nm 的 Al_2O_3 不仅可以显著地提高通用 Al_2O_3 陶瓷的烧结性能, 降低烧结体的晶粒度, 而且可以提高烧结体的断裂韧性和抗弯强度. 添加量为 20% (摩尔分数) 时, 能产生最佳增韧和增强作用.

关键词 纳米 Al_2O_3 添加, Al_2O_3 陶瓷, 增韧, 增强

三氧化二铝, 陶瓷, 纳米材料添加

Al_2O_3 陶瓷是使用最广泛的一种陶瓷, 具有机械强度高、硬度大、耐高温、抗氧化、对气氛不敏感等性能. 在能源、航天航空、机械及电子等方面都有广泛的应用前景. 然而, Al_2O_3 陶瓷的致命弱点在于脆性和均匀性差, 从而可靠性差. 近一二十年围绕这些关键问题, 尤其是对增韧问题开展了广泛的基础研究, 取得了一些进展. 纳米陶瓷和纳米陶瓷基复合材料的发展, 已经成为当前陶瓷研究的重要发展趋势. 由于纳米陶瓷的晶粒细化有助于晶粒间的滑移, 因而使材料具有超塑性行为, 也因晶粒细化从而会引起材料内气孔或缺陷尺寸减少. 纳米陶瓷与传统陶瓷相比具有较高的致密速率和低的烧结温度^[1], 低温韧性、硬度和强度均可得到改善^[2-6]. 本文研究了添加纳米 Al_2O_3 对 Al_2O_3 陶瓷的增韧和增强效果, 探讨纳米 Al_2O_3 添加量和晶粒度对 Al_2O_3 陶瓷显微结构、断裂韧性和抗弯强度的影响.

1 实验方法

纳米 Al_2O_3 粉体是由 99.9% 的纯 Al 片采用水解方法制备, 本实验所用的两种纳米 Al_2O_3 粉体的平均晶粒度分别为 37 和 80 nm, 粗晶 Al_2O_3 粉体的平均晶粒度为 0.2 μm . 所配制的 Al_2O_3 粉体的成分如表 1 所示, 其中 7—10 号样品中都含有 10% 晶粒度为 37 nm 的纳米 Al_2O_3 . 粉体中 MgO, CaO 和 SiO_2 的摩尔分数分别为 0.2%, 0.6% 和 0.2%; 晶粒度分别为 100, 100 和 25 nm. 将配制的粉体在酒精溶液中球磨混合 24 h, 干燥后在 100 $^\circ\text{C}$ 焙烧 24 h. 素坯是将粉体在 100 MPa 冷压成型后, 再经 300 MPa 冷等静压制得, 素坯在 1600 $^\circ\text{C}$ 空气中烧结 4 h. 用排水法 (ASTM C373 标准) 测定烧结体的密度, 采用 SEM 分析烧结体在不同条件下的显微结构, 并用截距法测定晶粒尺寸. 抗弯强度和断裂韧性 (Chevron-notch specimen) 由四点弯曲试验测定. 试样的外形尺寸为 4 mm \times 4 mm \times 20 mm, 由金刚石锯片从大块烧结体中切取. 实验前试样在 1250 $^\circ\text{C}$ 退火 1 h.

* 收到初稿日期: 1995-12-27, 收到修改稿日期: 1996-08-12

本文通讯联系人: 李广海, 副研究员, 合肥(230031)中国科学院固体物理研究所

2 实验结果和讨论

当添加的纳米 Al_2O_3 的晶粒度为 37 nm 时, 烧结体的密度随着纳米添加量的增加而增加(图 1a). 为研究纳米晶粒度的影响, 实验在已添加 10% 晶粒度为 37 nm 的 Al_2O_3 粉体的基础上, 再添加晶粒度为 80 nm 的 Al_2O_3 , 结果如图 1b 所示. 可以看出, 烧结体密度随纳米 Al_2O_3 含量的增加而减少. 烧结体密度在添加的纳米晶粒度较小时增加与纳米材料较大的表面扩散速率以及较高的致密速率有关; 添加的纳米晶粒较大时密度降低则与其表面活性较低有关^[7]. 烧结体平均晶粒度都随着纳米添加量的增加而减小(图 1a, b). 没有添加纳米 Al_2O_3 的烧结体显微结构是不均匀的, 如图 2a 所示, 晶粒非连续生长, 板状晶粒清晰可见; 添加纳米 Al_2O_3 烧结体的晶粒为球形, 尺寸分布相对均匀, 如图 2b. 以上结果表明, 添加晶粒度较小的纳米 Al_2O_3 能够显著地改善 Al_2O_3 陶瓷烧结性能, 降低烧结体的晶粒度. 图 3 为烧结体的抗弯强度和断裂韧性随着纳米添加量间的关系, 由图可以看出, 当添加的纳米 Al_2O_3 的晶粒度为 37 nm 时, 烧结体的抗弯强度和断裂韧性随着纳米含量的增加而增大, 在纳米 Al_2O_3 含量为 20% 时达到最大值(图 3a); 当添加的纳米 Al_2O_3 的晶粒度为 80 nm 时, 烧结体的抗弯强度随着纳米含量的增加开始略为增大, 随后减小, 断裂韧性则随着纳米添加量的增加而

表 1 Al_2O_3 粉体的成分

Table 1 Composition (mole fraction) of Al_2O_3 powder, %

No.	Coarse-grained Al_2O_3		Nano- Al_2O_3	
	Al_2O_3		37 nm	80 nm
1	0		99	0
2	99		0	0
3	94		5	0
4	89		10	0
5	79		20	0
6	69		30	0
7	79		10	10
8	69		10	20
9	59		10	30
10	49		10	40

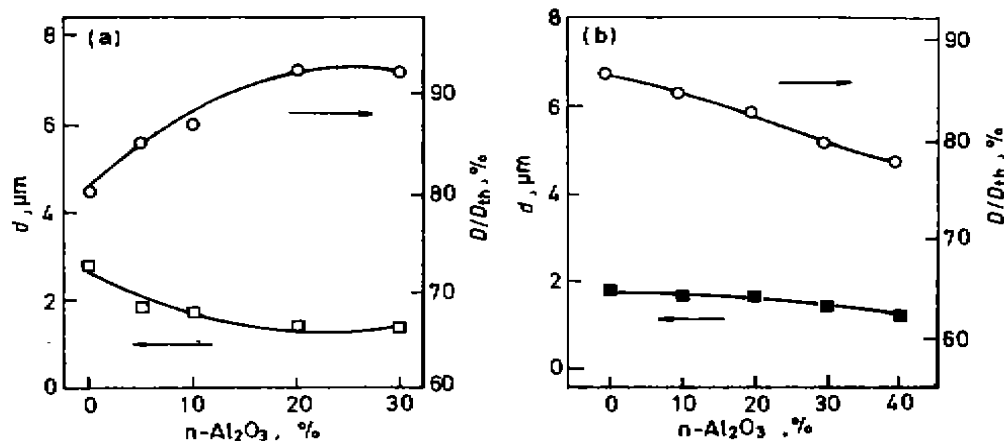
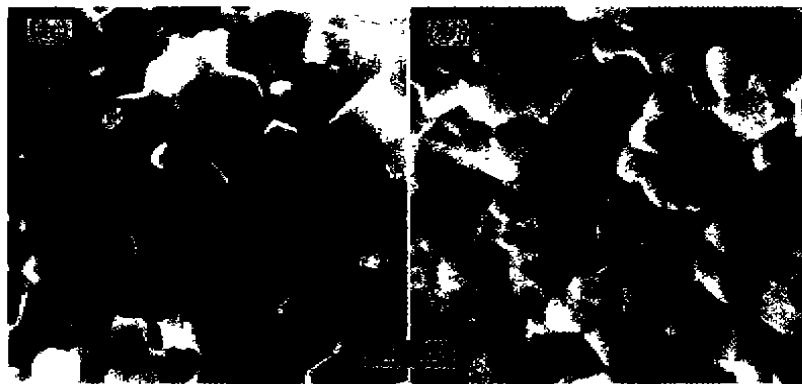
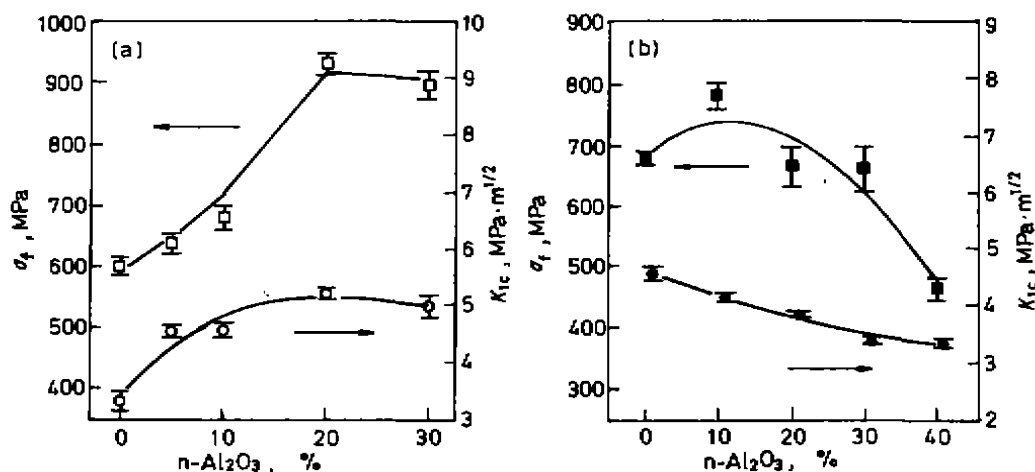


图 1 纳米添加对 Al_2O_3 陶瓷烧结性能的影响

Fig.1 Influence of nano- Al_2O_3 content (mole fraction) on grain size (d) and relative density D/D_{th} of Al_2O_3 ceramics (a) addition of Al_2O_3 with 37 nm size (b) addition of Al_2O_3 with 80 nm size

图 2 Al_2O_3 陶瓷的 SEM 显微结构Fig.2 SEM micrographs of Al_2O_3 ceramics without (a) and with 10% Al_2O_3 of 37 nm size (b)图 3 添加纳米 Al_2O_3 对 Al_2O_3 陶瓷抗弯强度和断裂韧性的影响Fig.3 Influence of nano- Al_2O_3 addition on the bending strength and fracture toughness(a) addition of Al_2O_3 with 37 nm size (b) addition of Al_2O_3 with 80 nm size

减小. 抗弯强度和断裂韧性的下降可能与烧结体密度的降低有关. 以应力强度因子表征的断裂韧性 $K_{Ic} = A\sigma_f C^{1/2}$, σ_f 为断裂强度; C 为临界裂纹长度, 当裂纹长度超过 C 时便失稳扩展; A 为一常数. 因此, 断裂强度的增大将导致断裂韧性的增大, 反之亦然. 图 3 所示结果清楚地表明了这一依赖关系. 另一方面, 陶瓷的机械损坏是由于外力及内应力共同作用所造成的. 在外力作用下, 陶瓷中的裂纹便扩展. 当添加的纳米颗粒的热胀系数与基体失配时, 将在基体中产生一个应力场. Al_2O_3 陶瓷断口的 STM 观察结果表明, 在添加纳米 Al_2O_3 的 Al_2O_3 陶瓷大晶粒间仍然存在很多纳米级的小晶粒⁽⁷⁾, 而纳米 Al_2O_3 陶瓷的热胀系数比粗晶 Al_2O_3 陶瓷的热胀系数高⁽⁸⁾. 因此, Al_2O_3 基体中存在一个应力场, 并且为压应力场, 应力场的大小与热胀系数的差别有关, 而后者取决于所添加的纳米材料与基体材料晶粒尺寸的差别程度,

只有当晶粒尺寸差别足够大时,所产生的应力场才显著.当这个压应力场叠加在所加的外应力场时,将降低所加的外应力,表现为抗弯强度的增大(图 3a).当材料中存在宏观裂纹时,所叠加的应力场将在裂纹尖端形成一个过渡区⁽⁹⁾,由此导致裂纹尖端应力强度下降、韧性增加(图 3a).

3 结 论

添加纳米 Al_2O_3 不仅可以显著地提高 Al_2O_3 陶瓷的烧结性能,降低烧结体的晶粒度,而且可以提高烧结体的抗弯强度和断裂韧性.对于尺寸为 37 nm 的 Al_2O_3 ,添加量不超过 20 mol% 时有明显的增韧和增强作用.

参 考 文 献

- 1 Hahn H. *Nanostruct Mater*, 1993; 2: 251
- 2 Gleiter H. *Prog Mater Sci*, 1991; 33: 223
- 3 Jang J S C, Koch C C. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 1599
- 4 Hofter H J, Averback R S. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 2401
- 5 Suryanarayana C. *Int Mater Rev*, 1995; 40: 41
- 6 Andrievski R A. *J Mater Sci*, 1994; 29: 614
- 7 李广海, 费广涛, 张立德. '95 秋季中国材料研讨会论文集. 北京, 1996: 48
- 8 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994
- 9 Davidge R W, Green T J. *J Mater Sci*, 1968; 3: 629

TOUGHENING AND STRENGTHENING OF Al_2O_3 CERAMICS THROUGH NANO- Al_2O_3 ADDITION

LI Guanghai, JIANG Anquan, ZHANG Lide (Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

(Manuscript received 1995-12-27, in revised form 1996-08-12)

ABSTRACT Nano- Al_2O_3 powders processed by the hydrolysis technique of pure Al sheet after activation were added into Al_2O_3 ceramics. The results indicated that the nano- Al_2O_3 addition can increase not only the sinterability of the Al_2O_3 ceramics, but the fracture toughness and bending strength as well, and this kind of increase can be obtained only when the grain size of the added nano- Al_2O_3 is small enough, for example, 37 nm.

KEY WORDS nano- Al_2O_3 addition, Al_2O_3 ceramic, toughening, strengthening

Correspondent: LI Guanghai, associate professor, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031