

文章编号:1674-2869(2013)01-0046-05

# 微波烧结氧化铝陶瓷的纳米增韧研究

熊礼威, 张莹, 汪建华, 崔晓慧

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**高纯度氧化铝陶瓷具有极高的机械强度,在航空航天等国防尖端技术领域具有极好的应用前景.针对目前采用普通方法烧结的高纯度氧化铝陶瓷韧性较差的问题,利用圆柱形微波多模烧结腔进行了高纯度氧化铝陶瓷的纳米增韧研究.以氧化铝(质量分数 99.9%)、氧化镁(质量分数 0.05%)和氧化钇(质量分数 0.05%)为基准原料配比,在其中添加不同比例的纳米氧化铝粉末,研究不同比例纳米氧化铝粉末对陶瓷性能的影响.结果表明,当纳米氧化铝粉末添加量达到 30%时,高纯度氧化铝陶瓷试样的密度、维氏硬度和断裂韧性分别达到  $3.92 \text{ g/cm}^3$ 、 $23.2 \text{ GPa}$  和  $4.21 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ;与未添加纳米氧化铝粉末烧结得到的陶瓷试样相比,密度降低 0.5%,但其维氏硬度增加了 2.2%,断裂韧性甚至增强了 33.7%.

**关键词:**微波烧结;氧化铝陶瓷;纳米增韧;维氏硬度;断裂韧性

**中图分类号:**TQ174.1+5

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.01.010

## 0 引 言

$\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷由于强度高、硬度高、耐磨性好、耐腐蚀等特点,成为应用广泛且价格低廉的新型陶瓷<sup>[1]</sup>.高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷(纯度 $>99.9\%$ )相对于普通  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷具有更高的机械强度,在航空航天等国防尖端技术领域具有极好的应用前景,但其烧结条件十分苛刻,普通陶瓷烧结方法很难实现其烧结<sup>[2]</sup>.自 20 世纪 70 年代以来,微波烧结技术逐渐被研究人员所重视,该方法利用微波与原料微细结构间的耦合作用,可以实现陶瓷原料的整体烧结,具有升温速度快、热效率高、安全、无污染等特点,逐渐被用于烧结一些普通方法难以烧结的陶瓷材料,目前高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的烧结多采用微波烧结方法<sup>[3-7]</sup>.

在微波烧结高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的研究中,其中一个核心问题是如何提高高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的韧性<sup>[8-10]</sup>. $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷中的化学键主要是共价键和离子键,这两种键都具有较强的方向性和较高的结合强度,但其脆性也很强,这极大地限制了高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的应用.在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的增韧方面,研究人员探索了很多方法,如  $\text{ZrO}_2$  增韧、 $\text{MgO}$  增韧和纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增韧等<sup>[11-13]</sup>,其中纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增韧属于自增韧,可以在不影响陶瓷纯度的前提

下实现增韧,是一种比较理想的增韧方法.

本文在前期  $\text{MgO}$  增韧微波烧结高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的基础上<sup>[14]</sup>,进一步在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  混合粉末原料中添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (质量分数为 0.05%)和不同比例的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末,主要研究了不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末添加量对烧结得到的高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷微观结构及机械强度的影响,找出了提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷韧性的最佳工艺参数.

## 1 实 验

### 1.1 实验装置

本实验利用圆柱形微波多模烧结腔进行了高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的纳米增韧研究.该装置由微波系统、气氛导入系统、水冷系统及控制系统组成,其具体结构如图 1 所示.实验过程中试样由观察窗处放入烧结腔体,频率为 2.45 GHz 的微波经由 BJ26 标准矩形波导入烧结腔,微波在烧结腔中通过复杂的反射叠加之后,在样品区域出现能量集中的电磁场,利用该能量实现高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的烧结.

实验过程中选用氮气作为保护气氛,以防止烧结过程中原料与空气中的氧气等发生反应.样品的烧结温度通过红外测温仪进行实时测量,测量结果反馈到计算机软件控制系统,可以实现烧

收稿日期:2012-05-21

基金项目:国家自然科学基金项目(11175137);湖北省教育厅科学技术研究项目(Q20121501);武汉工程大学科学研究基金(11111051)

作者简介:熊礼威(1983-),男,湖北仙桃人,讲师,博士.研究方向:低温等离子体技术及新型功能材料制备.

结温度的精确控制.

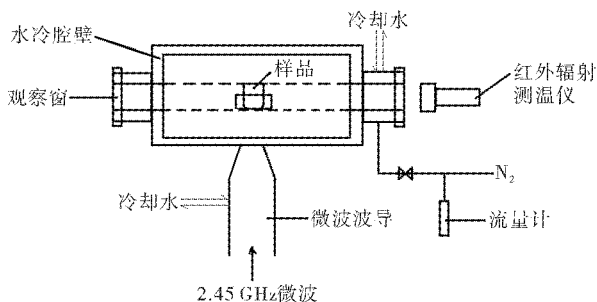


图 1 微波烧结装置结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of microwave sintering device

## 1.2 烧结原料制备

首先将纯度 99.99%、平均粒度  $4\ \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉与纯度 99%、平均粒度  $1\ \mu\text{m}$  的  $\text{MgO}$  粉以及纯度 99%、平均粒度  $1\ \mu\text{m}$  的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (质量分数为 99.9%) +  $\text{MgO}$  (质量分数为 0.05%) +  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (质量分数为 0.05%) 的配比充分混合,然后在上述混合粉末中分别加入质量分数为 0%、10%、20%、30%、40% 的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉(纯度 99.99%、平均粒度 30 nm),制作成待烧结试样进行烧结实验.

待烧结试样的具体制备过程为:首先将混合粉末在无水乙醇溶液中超声分散 90 min,以实现各种粉末的充分混合,接着烘干、过筛;然后在去离子水中用刚玉球球磨 6 h,再烘干、过筛;最后利用 FY-24-A 型台式压片机将混合粉体在 8 MPa 的压力下进行冷压成型,形成直径 12 mm、厚度 3 mm 的待烧结试样.

## 1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷烧结及其检测

烧结过程中的相关参数通过 SYNO-THERM 型微波监测与控制系统进行调节,该系统可以通过计算机实现烧结温度的精确控制.在本实验中,初始微波功率设定为 50 W,微波输出功率平均每 1.5 min 升高 50 W,总升温时间为 25 min,当微波功率为 800 W 时烧结温度可达到  $1700\ ^\circ\text{C}$ ,将试样在  $1700\ ^\circ\text{C}$  保温 40 min,然后每 2 min 将微波输出功率降低 100 W,使试样在烧结腔体中慢慢冷却,即可获得陶瓷试样.

利用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对陶瓷试样的断面进行观察,以确定不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末添加量对陶瓷微观结构的影响;利用阿基米德排水法测量陶瓷试样的密度;采

用 DHV-1000 型显微维氏硬度计检测陶瓷试样的硬度,并通过压痕法计算陶瓷试样的断裂韧性<sup>[14]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 陶瓷试样断面 SEM 分析

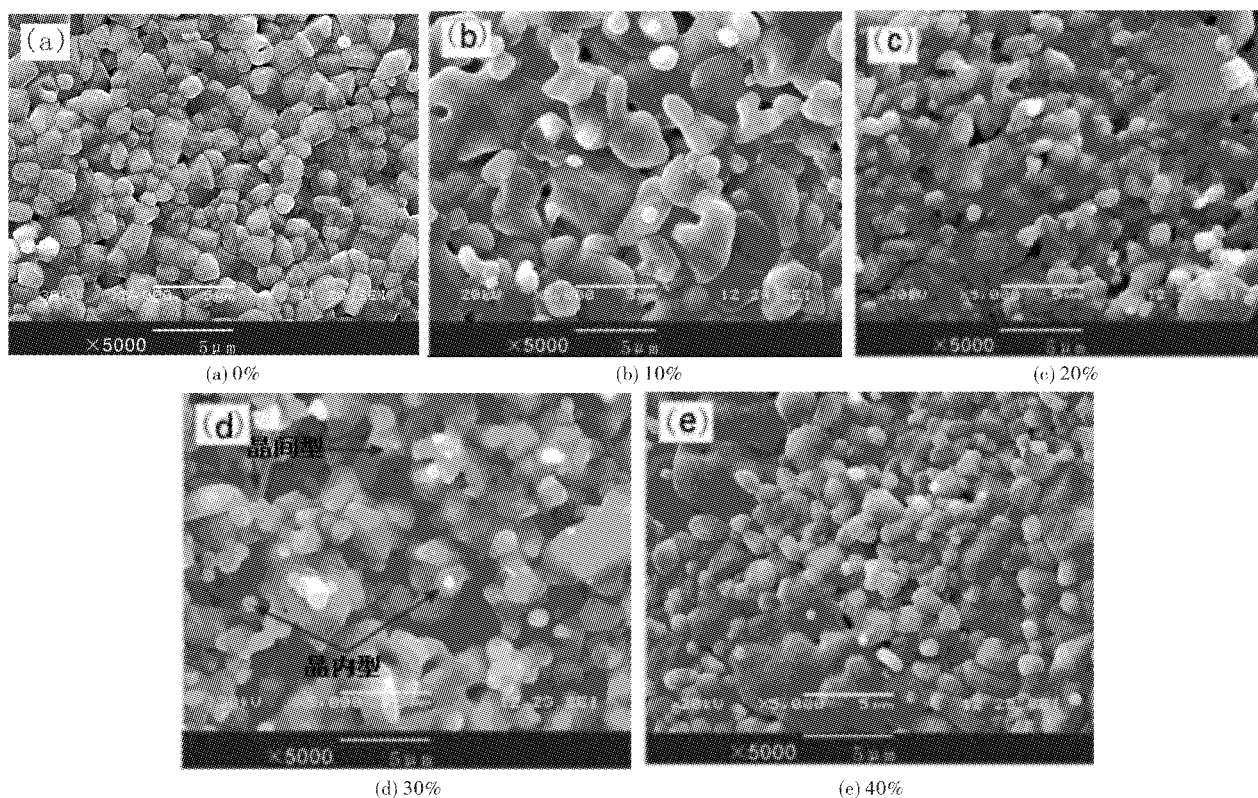
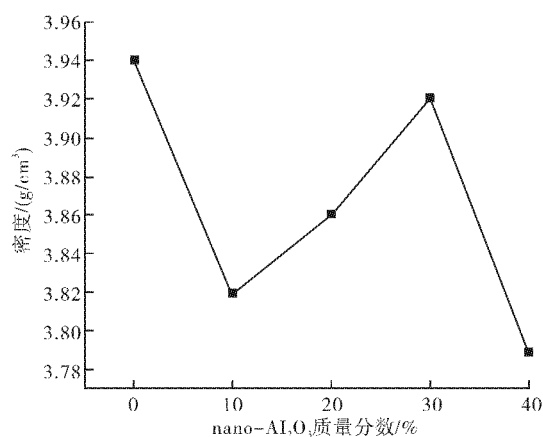
在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的增韧过程中,纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒存在两种形态:晶内型和晶间型<sup>[10,13]</sup>.晶内型是指纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒进入到陶瓷的晶粒内部,而晶间型则是纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒分布在晶粒与晶粒之间.图 2 为不同纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量下烧制的陶瓷试样断面的显微结构,从图 2a 中可以看到,未添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末时,陶瓷断面晶粒大小分布十分均匀;由图 2b 可以看到,添加少量纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末,陶瓷晶粒出现了一定程度的长大,绝大部分的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒属于晶内型,这样导致试样中的空隙较多;

从图 2b 到图 2e 的比较可以看出,随着烧结原料中纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量的逐渐增大,纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在陶瓷试样中的存在形式逐渐从晶内型向晶间型转变,同时,陶瓷中出现晶粒异常长大的趋势也逐渐明显,从图 2e 中可以明显看到一些异常长大的大晶粒.

### 2.2 陶瓷试样密度分析

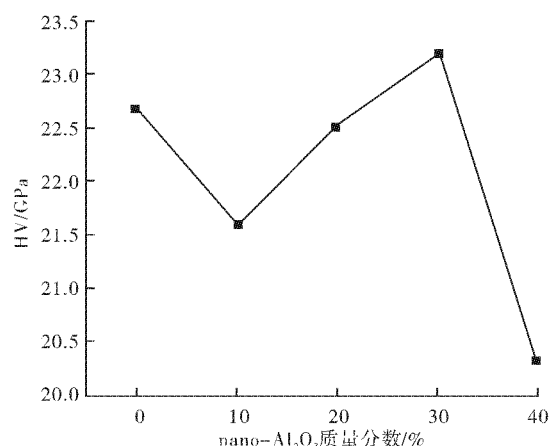
不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量与烧结试样密度之间的关系见图 3.从图 3 中可以看出,在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量较少时,陶瓷试样的密度比未添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时低,这主要是由于此阶段纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒主要以晶内型存在,使得晶粒增大,晶粒与晶粒之间的空隙增多(如图 2b 所示),降低了试样的密度.在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量从 10% 到 30% 过程中,陶瓷试样的密度逐渐增大,这主要是由于纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒由晶内型向晶间型转变,逐步填充大晶粒间的空隙,因此密度存在一定的增大趋势.当纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒含量达到 30% 时,试样的密度达到最高值.

而当纳米颗粒的添加量超过 30% 时,陶瓷试样的密度开始下降,并且当添加量为 40% 时,试样的密度低于添加量为 10% 时的密度,这主要是由于大量纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒处于晶粒与晶粒之间,并且在烧结的过程中这些晶粒没有很好地融合到一起(如图 2e 所示),此外,部分晶粒的异常长大也必然会导致试样密度的降低.

图 2 不同纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量下陶瓷试样断面的 SEM 图片Fig. 2 SEM spectra of cross-section of ceramic samples with different nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition图 3 不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量与烧结试样密度之间的关系Fig. 3 Relationship of ceramic samples' density on different nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition

### 2.3 陶瓷试样硬度分析

图 4 给出了不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量下的烧结试样硬度的变化趋势. 从图中可以看出, 当纳米颗粒含量达到 30% 时, 试样维氏硬度达到最高值, 相比未添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的烧结试样, 其硬度增加了 2.2%. 纳米颗粒的添加量在 10%~30% 时, 随着纳米颗粒的增加, 试样的硬度也随之增大; 当纳米颗粒的添加量超过 30% 时, 陶瓷试样的硬度开始逐渐变小, 这些趋势都与陶瓷试样的密度变化趋势一致, 其原因也可由纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒由晶内

图 4 不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量与烧结试样硬度之间的关系Fig. 4 Relationship of ceramic samples' hardness on different nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition

型向晶间型转变来解释.

### 2.4 陶瓷试样断裂韧性分析

纳米增韧的机理是在陶瓷烧结原料中添加主晶相纳米颗粒, 这些纳米颗粒在陶瓷烧结过程中会使陶瓷中晶粒的表面积和晶界的体积成倍增加, 出现小尺寸效应、量子效应、表面效应和界面效应, 从而引起陶瓷韧性的提高<sup>[10,12]</sup>. 由此可见, 纳米增韧时晶间型结构对于陶瓷韧性的贡献更大.

图 5 给出了不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量与烧结

试样断裂韧性的关系. 从图 5 可以看出, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的添加量在 10%~30% 时, 随着纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的增加, 试样的断裂韧性逐渐增大. 当纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的添加量为 30% 时, 试样的断裂韧性达到最高值  $4.21 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 相比于未添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样提高了 33.7%. 当纳米颗粒的添加量超过 30% 时, 陶瓷试样的断裂韧性出现下滑.

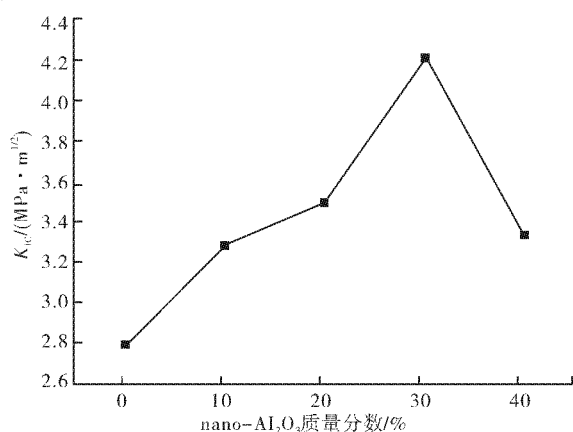


图 5 不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量与烧结试样断裂韧性的关系

Fig. 5 Relationship of ceramic samples' fracture toughness on different nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition

这一趋势可以从纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在陶瓷中所处的位置来解释: 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量较小时, 大部分纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒进入到陶瓷晶粒内部, 还有少部分颗粒分布于晶粒与晶粒之间, 这些小颗粒与晶粒之间结合都较好, 如图 2c 和图 2d 所示. 但是, 当纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量超过一定量时, 晶间型纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒比例过高, 会出现过多的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒简单堆积的现象, 如图 2e 所示. 这些细小颗粒之间没有像图 2d 中那样很好地融合到一起, 其结合力相对较差. 因此, 过多的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加会降低陶瓷的强度.

### 3 结 语

本文利用圆柱形微波多模烧结腔进行了高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的纳米增韧, 通过在质量分数比为 99.9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.05%  $\text{MgO}$  + 0.05%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的混合原料中添加不同比例的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末, 研究了不同的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量对高纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷密度、维氏硬度和断裂韧性等的影响. 结果表明, 当纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量较低时, 纳米颗粒主要进入陶瓷晶粒中; 随着纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量的逐渐增大, 纳米颗粒逐渐由晶内型向晶间型转变; 陶瓷的断裂韧性在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量为 30% 时达到最高值

$4.21 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 比未添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样提高了 33.7%.

### 致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅、武汉工程大学提供的资金资助, 还有武汉工程大学优秀团队的支持, 在此一并致以衷心的感谢!

### 参考文献:

- [1] Sutton W H. Microwave processing of ceramic materials [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1989, 68(2): 376.
- [2] 艾云龙, 刘书红, 刘长虹, 等. 陶瓷材料的微波烧结及研究进展[J]. 热处理技术与装备, 2008, 29(3): 1-4.
- [3] Hu X L, Chen K, Yin H. Microwave sintering-new technology for ceramic sintering [J]. China Ceramic, 1995, 31(1): 29-32.
- [4] Roy R, Agrawal D, Cheng J, et al. Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field [J]. Nature, 1999, 399: 668-670.
- [5] Ebadzadeh T. Effect of mechanical activation and microwave heating on synthesis and sintering of nano-structured mullite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489: 125-129.
- [6] Saitou K. Microwave sintering of iron, cobalt, nickel, copper and stainless steel powders [J]. Scripta Material, 2006, 54: 875-879.
- [7] Oghbaei M, Mirzaei O. Microwave versus Conventional Sintering: A Review of Fundamentals, Advantages and Applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494: 175-189.
- [8] Demirskyi D, Agrawal D, Ragulya A. Neck growth kinetics during microwave sintering of nickel powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 1790-1795.
- [9] Chockalingam S, Earl D A, Amarakoon V R W. Phase Transformation and Densification Behavior of Microwave-Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{ZrO}_2$  System [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009, 6: 102-110.
- [10] 穆柏春. 陶瓷材料的强韧化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [11] Tahmasebi K, Paydar M H. Microwave assisted solution combustion synthesis of alumina-zirconia, ZTA, nanocomposite powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 1192-1196.
- [12] Golkar G, Zebarjad S M, Khaki J V. Optimizing the ignition behavior of microwave-combustion

- synthesized  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$  composite using Taguchi robust design method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504: 566-572.
- [13] Bose S, Dasgupta S, Tarafder S, et al. Microwave-processed nanocrystalline hydroxyapatite: Simultaneous enhancement of mechanical and biological properties [J]. Acta Biomaterial, 2010, 6: 3782-3790.
- [14] 李远,汪建华,熊礼威,等.圆柱形微波多模烧结腔烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的性能[J].武汉工程大学学报, 2011,33(4):58-61.

## Nano-toughening of alumina ceramic by microwave sintering

*XIONG Li-wei, ZHANG Ying, WANG Jian-hua, CUI Xiao-hui*

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology,  
Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** High purity alumina ceramic has bright application prospect in advanced national defense technology fields of aeronautics and astronautics because of its high mechanical strength. Ordinary sintered high purity alumina ceramic has poor toughness, so it's necessary to find out efficient methods to enhance its toughness. Nano-toughening of high purity  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic was carried out in multi-mode cylindrical microwave sintering resonant cavity. The influence of nano-crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder on the properties of sintered ceramic was researched by adding different amount of nano-crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9 wt. %),  $\text{MgO}$  (0.05wt. %),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0.05wt. %) mixture. Results show that the density, vickers hardness and fracture toughness of sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic reaches  $3.92 \text{ g/cm}^3$ ,  $23.2 \text{ GPa}$  and  $4.21 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$  respectively when the addition of nano-crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder is 30wt. %. Compared with no nano-crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder addition, the density reduces 0.5%, vickers hardness increases 2.2% while fracture toughness enhances 33.7%.

**Key words:** microwave sintering; alumina ceramic; nano-toughening; vickers hardness; fracture toughness

本文编辑:龚晓宁