复合材料学报 第17卷 第4期 11月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 4 November 2000

文章编号: 1000-3851(2000)04-0080-04

γ-Al_2O_3 纳米粉对氧化铝、碳化硅陶瓷纤维烧结特性的影响

何巨龙, 于栋利, 刁玉强, 田永君, 李东春
(燕山大学 材料科学与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

摘 要: 研究了纳米 γ-Al_2O_3 添加剂对氧化铝、碳化硅陶瓷纤维烧结特性和显微结构的影响。实验结果表明, 在纤维挤压成形过程中, 纳米 γ-Al_2O_3 粉填充到微米氧化铝粉的孔隙之中, 提高了纤维的素坯密度, 当添加剂含量为40%时, 纤维的素坯相对密度达到最大值。纳米 γ-Al_2O_3 可以促进氧化铝和碳化硅纤维的烧结, 同时降低纤维的烧结温度, 提高纤维的密度。

关键词: 陶瓷纤维; 纳米 γ-Al_2O_3 粉; 烧结
中图分类号: TB332; TQ174.758.2 **文献标识码**: A

INFLUENCE OF NANO-SIZED γ-Al_2O_3 POWDER ON SINTERING CHARACTERISTICS OF ALUMINA AND SILICON CARBIDE FIBERS

HE Ju-long, YU Dong-li, DIAO Yu-qiang, TIAN Yong-jun, LI Dong-chun
(College of Materials Science and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The effect of adding nano γ-Al_2O_3 powder on the sintering characteristics and microstructure of alumina and silicon carbide fibers was investigated. The results showed that the nano γ-Al_2O_3 powder was stuffed into the pores formed from the packing of micron alumina powder when its fiber was extruded. The density of the green alumina fiber increased with addition of nano γ-Al_2O_3 powder. The maximum density of the green fiber was obtained when γ-Al_2O_3 content is approximately 40%. Nano γ-Al_2O_3 powder, can promote the sintering of alumina and silicon carbide fibers, and a lower sintering temperature and higher fiber density may be expected.

Key words: ceramic fiber; nano γ-Al_2O_3; sintering

氧化铝、碳化硅陶瓷纤维具有高强度和优良的耐高温性能, 广泛地用于复合材料的增强。由于传统工艺制备的陶瓷纤维的表面十分光滑, 纤维与基体的界面结合问题成为复合材料研究的主要课题之一。日本东京大学中川威雄等人于1988年开发了挤压法制备氧化铝、碳化硅、氮化硅等陶瓷纤维工艺[1,2], 将陶瓷微粉与PVA水溶液混合, 挤压出 φ30～φ1000μm 的陶瓷纤维, 这种纤维烧结后表面粗糙、表面积增大, 可以增加基体对纤维的机械把持力。由于所用的粉料粒度分布为0.5～3.0μm, 纤维烧结后孔隙率高, 因而未能获得广泛应用。近年来, 随着纳米陶瓷微粉的广泛研究和开发, 人们发现纳米陶瓷的烧结温度可以降低几百度, 实现了陶瓷材料在无压烧结的条件下可以达到理论密度[3,4]。因此, 我们采用在氧化铝、碳化硅微粉中添加纳米级 γ-Al_2O_3 粉, 使纤维成形后获得最佳的粒度级配, 减小纤维素坯中的孔隙尺寸, 降低陶瓷纤维的烧结温度, 使氧化铝、碳化硅纤维烧结后趋于完全致密。

1 实 验

实验所用粉料中纳米 γ-Al_2O_3 粉粒度分布为5～10nm, 纯度大于99.99%; 微米 Al_2O_3 粉粒度分布为0.5～2.5μm, 纯度大于99.9%; SiC 粉粒度分布为0.5～5μm, 纯度大于99.5%。

收稿日期: 1999-04-18; 收修改稿日期: 1999-06-18
基金项目: 河北省自然科学基金(596192)资助项目
作者介绍: 何巨龙(1958), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为复合材料、功能材料与器件。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

将粉料按比例配制, 在研钵中混合均匀, 添加适量 6wt% 聚乙烯醇水溶液搅拌成糊状后放入挤压模具进行挤压, 氧化铝纤维经自然干燥后放入高温电阻烧结炉中进行烧结, 碳化硅纤维放入管式石墨电阻炉中, 在流动的氩气气氛保护下进行烧结。

采用排水法测量纤维烧结前后的密度, 由于挤压出的纤维素坯中含有粘结剂, 在测量素坯密度时需将其除掉, 同时, 为使纤维素坯具有一定强度, 将 Al_2O_3 纤维素坯加热到 800℃煅烧 5min。计算相对密度时取氧化铝的理论密度为 3.98g/cm^3, 碳化硅的理论密度为 3.217g/cm^3。用 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜扫描电镜观察纤维表面和断口形貌, 用 Dmax-RB X 射线衍射仪测定纤维结构的变化。

2 结果与讨论

2.1 纳米 γ-Al_2O_3 粉对氧化铝纤维烧结特性的影响

图 1 为纳米 γ-Al_2O_3 粉的加入量与纤维素坯密度的关系。从图中可以看出, 随着纳米 γ-Al_2O_3 粉含量的增加, 纤维素坯的密度升高, 当纳米 γ-Al_2O_3 粉

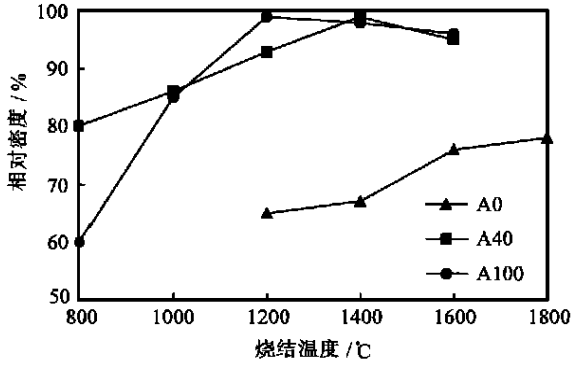

图 1 Al_2O_3 纤维的相对密度与烧结温度的关系

Fig. 1 Relative density of Al_2O_3 fibers *vs* sintering temperature

含量达到 40wt% 左右时, 纤维素坯密度达到最大值, 而纯纳米 γ-Al_2O_3 粉纤维的素坯密度只达到 52% 的理论密度。图 2 为微米 Al_2O_3 粉纤维(A0)、纳米 γ-Al_2O_3 粉含量为 40wt% 的纤维(A40)和纯纳米 γ-Al_2O_3 纤维(A100)的烧结密度与烧结温度的关系。可以看出, A0 纤维在 1300℃以上才开始烧结, 在 1600℃达到最高烧结密度。在 A40 纤维中, 由于纳米氧化铝粉末可以填充到微米颗粒形成的孔隙之处, 使纤维素坯内的孔隙由微米级变为纳米级, 消除了产生这种微米级孔隙的可能性, 而且纳米粉体具

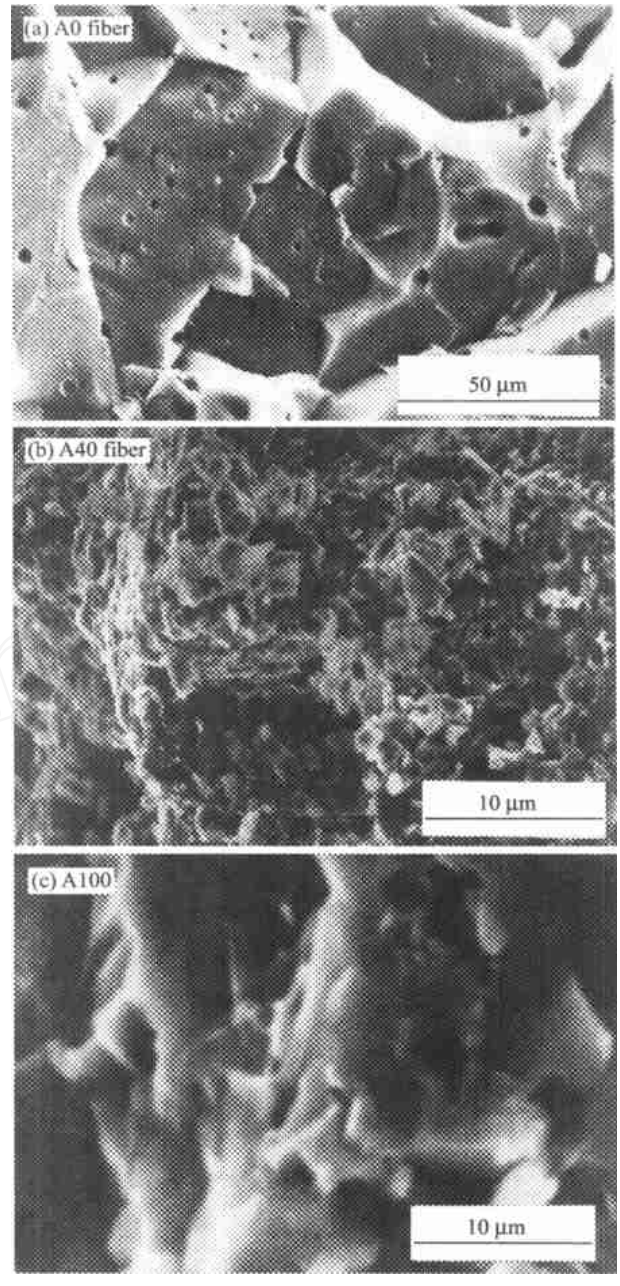

图 2 Al_2O_3 纤维断口的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photographs showing fracture surface of Al_2O_3 fibers

有极大的比表面积、丰富的晶界和极短的扩散距离, 使得纳米材料的烧结温度可以降低 400～600℃[3], 因此, A40 和 A100 纤维的起始烧结温度在 800℃左右。随着烧结温度的升高, 纤维的密度迅速提高, A40 的密度在 1400℃接近完全致密, 而 A100 纤维的致密化速率更高, 在 1200℃即可达到理论密度。从纤维断口的扫描电镜照片(图 2)中可以看到, 经 1600℃烧结后的 A0 纤维中不仅存在连通的大孔隙, 而且存在大量 1～3μm 直径的闭孔隙(图 2(a)),

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

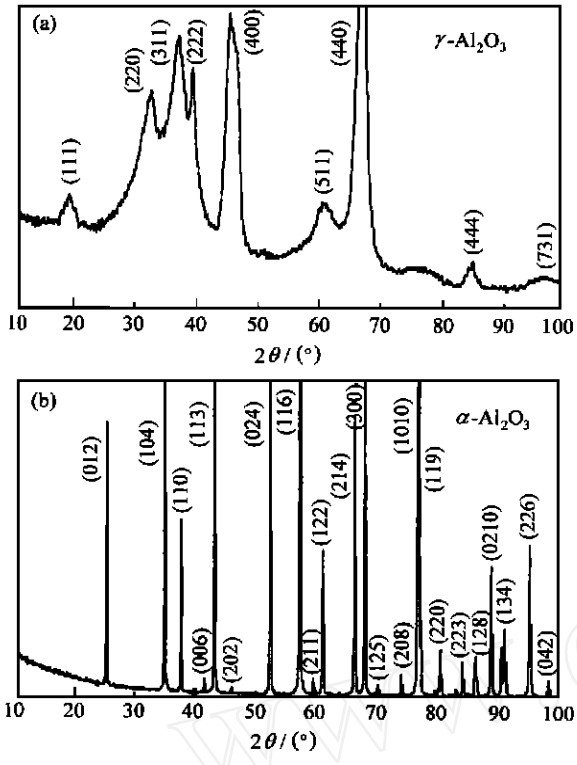

图 3　纳米 γ-Al2O3 粉和 A40 纤维的 X 射线衍射图

Fig. 3　XRD pattern for unsintered nano γ-Al2O3 powder and (a) nano γ-Al2O3 powder; (b) A40 fiber sintered at 1400℃

烧结时闭孔隙内的气压对气孔的排除具有阻碍作用[4], 这是 A0 纤维达不到理论密度的主要原因。同时, 由于烧结温度高, A0 纤维烧结后晶粒显著长大。在 A40 纤维中, 由于纳米粉体的加入和烧结温度的降低, 抑制了晶粒的长大(图 2(b))。A100 纤维在烧结过程中晶粒长大, 粒度达到微米级, 分布均匀(图 2(c))。虽然 A100 纤维的素坯密度较低, 由于纳米粉体成形后产生的微孔隙在埃数量级, 形成的闭孔隙一般由数十个空位组成, 在烧结过程中, 由于空位崩塌、扩散[5], 导致纤维迅速致密化。

纳米 γ-Al2O3 粉和 A40 纤维烧结后的 X 射线衍射结果如图 3 所示。可以看出, Al2O3 纤维烧结后 γ-Al2O3 全部转变为 α-Al2O3, 而且由衍射峰的宽度变窄可知, 在烧结过程中纳米晶粒长大。

2.2　纳米 γ-Al2O3 粉对碳化硅纤维烧结特性的影响

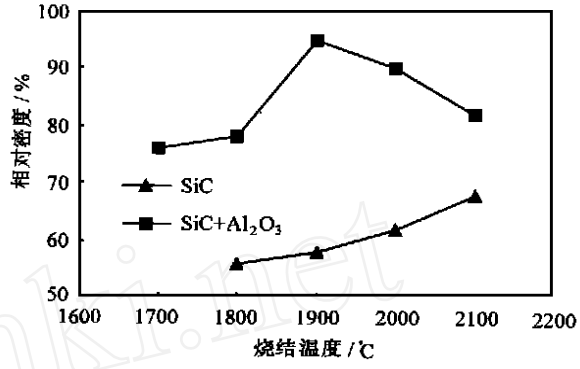

图 4　SiC 纤维的相对密度与烧结温度的关系

Fig. 4　Relative density of SiC fibers *vs* sintering temperature

为研究纳米 γ-Al2O3 对 SiC 纤维烧结特性的影响, 我们在 SiC 微粉中加入 10wt% 的 γ-Al2O3, 与不加添加剂的碳化硅纤维进行对比实验。图 4 为 SiC 纤维的烧结密度与烧结温度的关系。可以看出, 随着烧结温度的提高, 纯 SiC 纤维的密度增加缓慢, 在 2100℃烧结后相对密度仅为 68%。加入 γ-Al2O3 的 SiC 纤维烧结时, 密度随着烧结温度升高迅速增加, 在 1800℃烧结后, 相对密度达到 95%。进一步提高烧结温度, 纤维的密度下降, 这是由于碳化硅和氧化铝可能发生下列反应[6]

$$SiC + Al_2O_3 \rightarrow SiO + Al_2O + CO$$

$$2SiC + Al_2O_3 \rightarrow 2Si + Al_2O + 2CO,$$

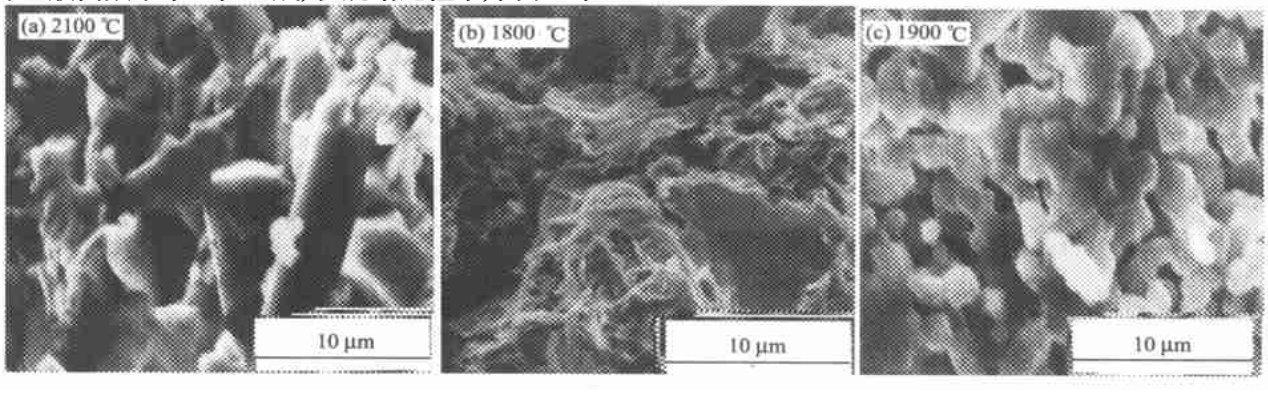

图 5　SiC 纤维烧结后的断口形貌

Fig. 5　SEM photographs of fracture surface of SiC fibers

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

而产生失重现象, 使烧结密度下降。

纤维烧结后的断口形貌如图 5 所示。从照片中可以看到, 纯 SiC 纤维在 2100℃烧结后结构疏松(图 5(a)); 纤维中加入纳米 γ-Al_2O_3 后, 纳米 Al_2O_3 填充到纤维的孔隙之中, 使纤维在 1800℃烧结后的组织致密(图 5(b))。随着烧结温度的进一步提高, 产生挥发性气体, 在原位留下孔隙(图 5(c))。

3 结 论

(1) 在微米氧化铝粉中加入纳米 γ-Al_2O_3 粉, 可以使纳米氧化铝颗粒分布于微米氧化铝、碳化硅粉体颗粒之间和孔隙中, 提高纤维的素坯密度。当纳米 γ-Al_2O_3 粉加入量为 40% 时, 氧化铝纤维的素坯相对密度达到 80%, 烧结后 Al_2O_3 纤维的烧结密度接近完全致密, 同时可以使氧化铝纤维的烧结温度降低。

(2) 纳米 γ-Al_2O_3 粉可以促进碳化硅纤维的烧结, 当烧结温度为 1800℃时, 碳化硅纤维的密度达到最高值, 进一步提高烧结温度, 纤维的密度下降。

参考文献:

[1] 中川威雄, 张 黎红, 野口裕之, 铃木清. 精细陶瓷粉末的挤压成型[A]. 昭和 63 年陶瓷协会年会论文集[C]. 日本: 陶瓷学会, 1988. 326.

[2] 张 黎红, 中川威雄. 粉末挤压法制造 SiC 纤维[J]. 生产研究, 东京大学, 1990, 42(6): 357.

[3] 张立德, 牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 304.

[4] Suryanarayana C. Nanocrystalline materials[J]. *Int Mater Rev*, 1995, 40(2): 41.

[5] 施剑林. 固相烧结——Ⅰ: 气孔显微结构模型及其热力学稳定性, 致密化方程[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(5): 499.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net