

文章编号: 1000-3851(2002)01-0054-05

原位 Al_2O_3 片晶/Ce-TZP 和 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 棒晶 /Ce-TZP 复合材料的制备与显微结构

叶建东, 李红彦, 吴建青, 王迎军

(华南理工大学 无机材料系, 广州 510641)

摘要: 通过在 Ce-TZP 基体中加入 AlOOH 及矿化剂 TiO_2 或反应剂 SrCO_3 制备了原位 Al_2O_3 片晶/Ce-TZP 复合材料和原位 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 棒晶/Ce-TZP 复合材料。在烧结过程中 TiO_2 促进 Al_2O_3 晶粒发生显著的各向异性生长原位生成的片晶、 Al_2O_3 与 SrCO_3 发生反应, 原位生成的高度各向异性的棒晶, 它们在基体中分布均匀, 具有较大的纵横比。烧结温度对片晶/棒晶的大小和含量有明显影响。通过在基体中原位形成片晶或棒晶, 材料的力学性能有明显的改善。

关键词: 氧化锆; 氧化铝; 铝酸锶; 片晶; 棒晶**中图分类号:** TQ174; TB332 **文献标识码:** A

PREPARATION AND MICROSTRUCTURE OF IN SITU REINFORCED Ce-TZP MATRIX COMPOSITES

YE Jian-dong, LI Hong-yan, WU Jian-qing, WANG Ying-jun

(Department of Inorganic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: In situ reinforcement of ceramic matrix can be achieved by the elongated grains or platelets in situ formed in matrix during sintering through the mechanisms of crack bridging, crack deflection, elongated grain/platelet pullout, etc. In this work, in situ Al_2O_3 platelet/Ce-TZP composites and in situ $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ rod-like grain/Ce-TZP composites were prepared by adding AlOOH together with the mineralizer of TiO_2 or the reactant of SrCO_3 to Ce-TZP matrix. The microstructure of the composites was observed by SEM, and the density and mechanical properties of the composites were measured. The results indicated that TiO_2 markedly promoted the anisotropic grain growth of Al_2O_3 and SrCO_3 reacted with Al_2O_3 , forming Al_2O_3 platelets and anisotropic $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ rod-like grains respectively. The in situ Al_2O_3 platelets and $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ rod-like grains were well-distributed in the matrix with a larger aspect ratio. Sintering temperature obviously affected the grain size and the content of Al_2O_3 platelet and $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ rod-like grain. The mechanical properties of the composites were improved by in situ introduction of Al_2O_3 platelets and $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ rod-like grains.

Key words: zirconia; alumina; strontium aluminate; platelet grain; rod-like grain

四方 ZrO_2 多晶体(TZP)陶瓷具有高硬度、耐高温、耐腐蚀、耐磨、机械强度和断裂韧性好等优点, 可应用于机械、冶金、化工、军事等领域, 有很好的应用前景。然而在中高温条件下逐渐失去相变增韧作用, 其力学性能严重衰减。通过传统的方法复合强化可提高 TZP 陶瓷的中高温力学性能^[1], 但通过直接外

加晶须或片晶复合强化往往会使常温性能下降^[2]。而通过原位生长片晶强化, 则有可能使其常温力学性能也得到提高。

陶瓷复合材料传统的制备方法存在以下缺点:^[3~4] (1)需预先制备第二相增韧元; (2)增韧元分散不均匀, 易形成大的结构缺陷, 一般需要通过热压

或热等静压实现致密化; (3) 从商业上得到的晶须或片晶往往尺寸过大, 易于在材料中产生大缺陷, 导致强度下降, 性能不稳定; (4) 成本较高; (5) 吸入晶须会损害人体健康。而原位增韧是通过晶粒的各向异性生长或原位反应在基体中引入长晶或片晶, 通过裂纹桥联、裂纹偏转、界面分离、长晶或片晶的拔出等机理来提高材料的力学性能, 起到类似于晶须增韧的作用。原位引入的增韧元在基体中分布均匀, 不会产生聚集, 一般不影响烧结; 可通过调整配方和工艺条件来控制长晶或片晶的大小; 界面清洁, 缺陷少。因此, 在增韧的同时通常不会引起强度下降, 往往强度也同时得到提高。如果将原位增韧和相变增韧结合起来协同增韧, 就有可能进一步提高其整体力学性能。

通过在基体中加入 AlOOH 同时添加矿化剂或反应剂, 在高温烧结过程中促进 Al_2O_3 晶粒的各向异性生长原位生长成 Al_2O_3 片晶或 Al_2O_3 与反应剂反应生成铝酸盐棒晶, 探索这种原位复合陶瓷材料的制备工艺条件, 分析了材料的烧结性能, 观察了材料的显微结构。

1 实验过程与方法

1.1 原料与配方

设计了 ZAT 和 ZAS 两个系列配方, 以 12 mol% CeO_2 稳定的 TZP(12Ce-TZP)作为基体。对于 ZAT 系列, 设计了含 Al_2O_3 8 vol%、15 vol%、30 vol% 3 个配方, 添加 TiO_2 作为矿化剂, 添加量为 Al_2O_3 的 0.4 wt%, 3 个配方分别标记为 ZAT8、ZAT15、ZAT30; 对于 ZAS 系列也设计了 3 个配方, 分别加入 Al_2O_3 15 vol%、30 vol%、45 vol%, 以 SrCO_3 作为反应剂, 添加量为 Al_2O_3 的 12.3 wt% (相当于 $\text{SrO}: \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 0.1), 3 个配方分别标记为 ZAS15、ZAS30、ZAS45。

ZrO_2 为工业原料, 纯度 99.5%; CeO_2 为工业原料, 纯度为 99.9%; 为了获得高的反应活性, 用 AlOOH 作为 Al_2O_3 源引入, AlOOH 是用化学纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加热至 400 ℃ 分解得到; TiO_2 和 SrCO_3 为化学纯试剂。

1.2 制备工艺

先将 ZrO_2 与 CeO_2 湿球磨混合, 在 1300 ℃ 煅烧预合成, 然后按配方加入 AlOOH 和 TiO_2 或 SrCO_3 , 湿球磨混合, 200 MPa 压力等静压成型, 坯体在 1520 ℃、1550 ℃、1580 ℃ 和 1600 ℃ 保温 3 hrs 烧成。

1.3 密度测定

用阿基米德排水法测定烧结体的体积密度, 并

根据其与理论密度之比计算相对密度。复合材料的理论密度按叠加法计算。

1.4 显微结构分析及元素分布和相组成分析

用扫描电镜(Hitachi S510)观察烧结体的显微结构。试样表面预先进行研磨、抛光和热腐蚀。用 X 射线能谱仪(美国 PGT 公司生产 IMIX-IIIC 型)分析试样中的元素分布。用 X 射线衍射仪(日本理学 D/max-III A 型)进行烧结体的相分析。

2 结果与讨论

2.1 材料制备

图 1 和图 2 分别为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 复合材料的体积密度和相对密度与烧结温度的关系曲线。由图 1 和图 2 可见, 烧结体的体积密度和相对密度随着烧结温度的提高, 相对密度随着 Al_2O_3 含量的增加而降低。这说明 Al_2O_3 的加入会阻碍 Ce-TZP 的烧结。Ce-TZP 在 1550 ℃ 左右、ZAT8 配方在 1580 ℃ 左右、ZAT15 配方在 1600 ℃ 左右烧成后达到最终密度, 试样接近全致密, 而 ZAT30 需要在更略高一些的温度下烧成才能达到最终密度。尽管复合材料的烧结温度比 Ce-TZP 高, 但还是可以在常压下烧结。通过原位生长制备 Al_2O_3 片晶/Ce-TZP 复合材料目前尚未见有报道。

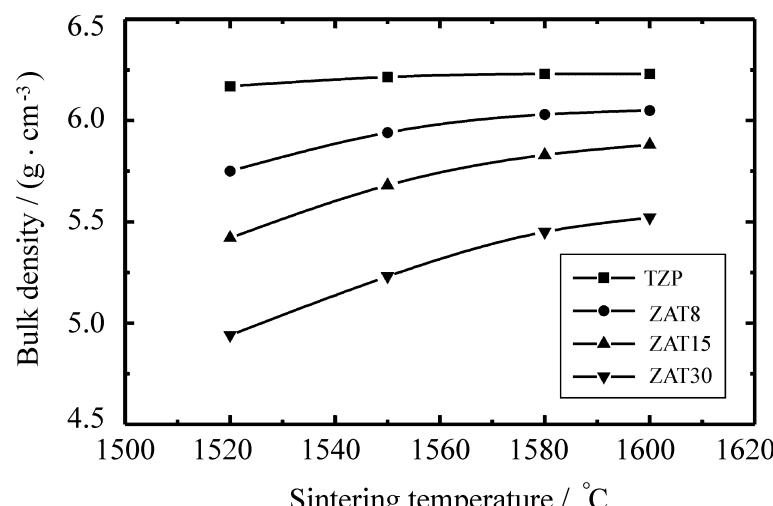


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 复合材料的体积密度与烧结温度的关系曲线

Fig. 1 Bulk density vs sintering temperature curves for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ composites

图 3 和图 4 分别为 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 复合材料的体积密度和相对密度与烧结温度的关系曲线。由图 3 和图 4 可见, 这一系统复合材料的致密化规律与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 复合材料基本上是一样的, 但烧结温度要稍微高一些, 而且第二相含量越高影响越明显。这可能与在烧结过程中发生化学反应有关。复合材料的致密化温度估计在 1600 ~ 1650 ℃ 之间。Cutler 等^[6] 通过加入 SrZrO_3 和 Al_2O_3 在 Ce-TZP 基体中原位生成 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 片晶, 笔者则是直接加入 AlOOH 和 SrCO_3 , 不需预先合成 SrZrO_3 , 工艺较简单。

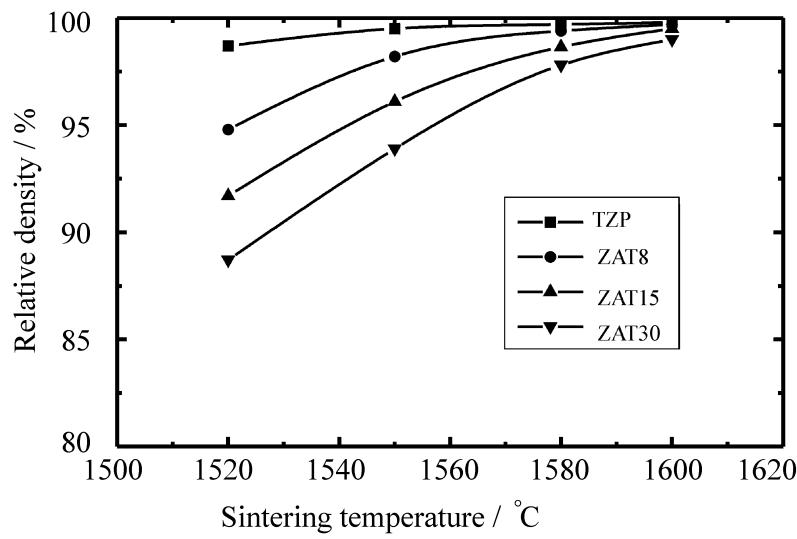


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 复合材料的相对密度与烧结温度的关系曲线

Fig. 2 Relative density vs sintering temperature curves for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ composites

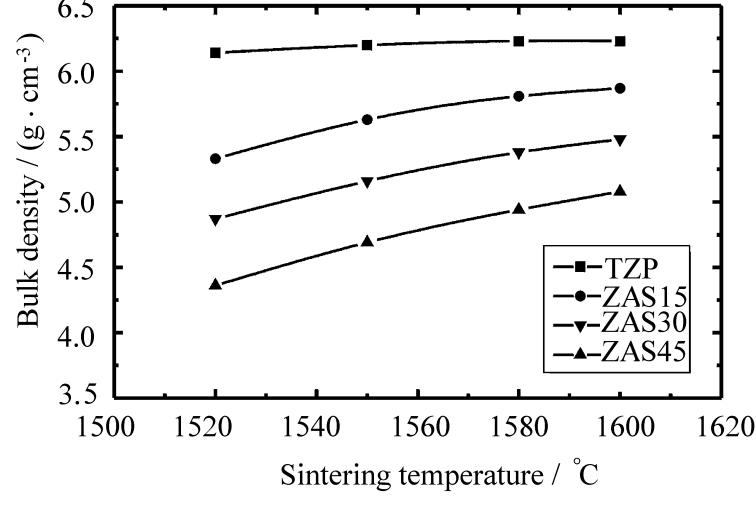


图 3 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 复合材料的体积密度与烧结温度的关系曲线

Fig. 3 Bulk density vs sintering temperature curves for $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ composites

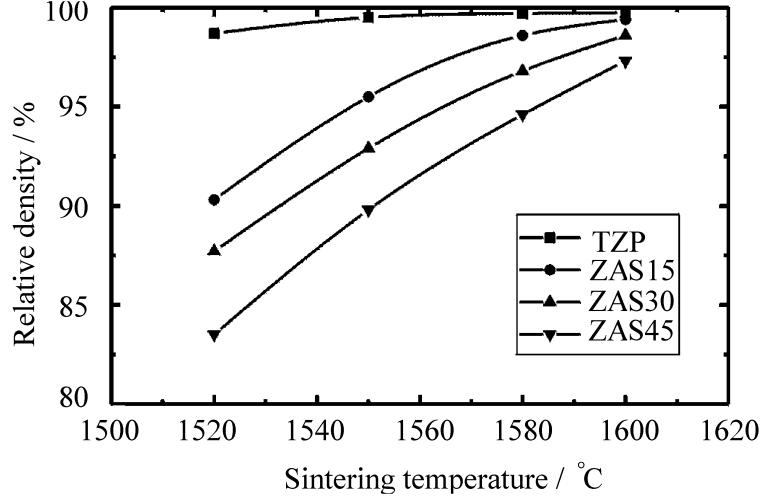


图 4 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 复合材料的相对密度与烧结温度的关系曲线

Fig. 4 Relative density vs sintering temperature curves for $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ composites

对于 Ce-TZP 基体本身来说, 可以直接将 CeO_2 与 ZrO_2 混合后成型、烧结, 不需预先煅烧合成。预先将 CeO_2 与 ZrO_2 煅烧合成是由于: 预先合成可基本避免在烧结过程中 CeO_2 与 Al_2O_3 及矿化剂、反应剂

发生反应, 这样既可保持基体均为 12Ce-TZP, 又不会导致产生复杂的新矿物。X 射线衍射分析表明, 用未经预先合成的原料制备的复合材料, 烧结后 ZrO_2 以单斜相为主, 而用预先合成的原料, 则烧结体中 ZrO_2 基本上是四方相, 如图 5。这说明要制备以 Ce-TZP 为基体的复合材料, 需要预先将 CeO_2 与 ZrO_2 煅烧合成。另外, AlOOH 在 500~600 ℃之间分解为 Al_2O_3 , 对烧结应该没什么影响, 但 Al_2O_3 的相变 $\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{T}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 1100~1300 ℃发生体积收缩, 可能对复合材料的烧结有一定的影响。

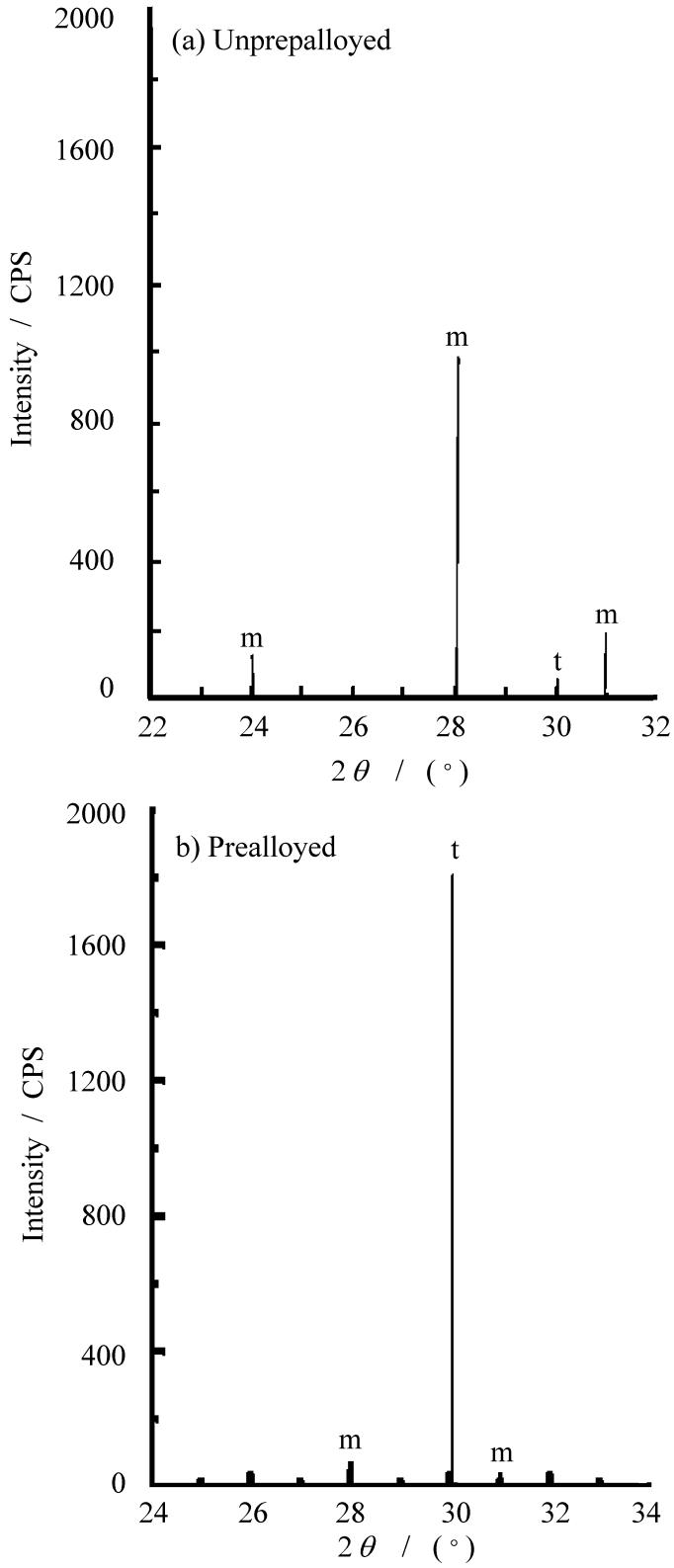


图 5 (a) 原料未合成和(b) 预合成的烧结体(ZAS30)的 XRD 谱线示意图(t 为四方峰, m 为单斜峰)

Fig. 5 XRD spectrum sketch for the as-sintered samples
(a) unprealloyed and (b) prealloyed

为了防止 ZAS 系列复合材料中存在游离 SrO , 配方采用 Al_2O_3 过量, $\text{SrO}: \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 0.1, 小于分子式中的摩尔比 0.166。加上有少量 SrO 与

ZrO_2 固溶, 所以材料中有部分 Al_2O_3 没有参与反应。从 X 射线能谱分析(图 6)可见试样中棒晶为铝酸盐, 并存在残余 Al_2O_3 晶相。

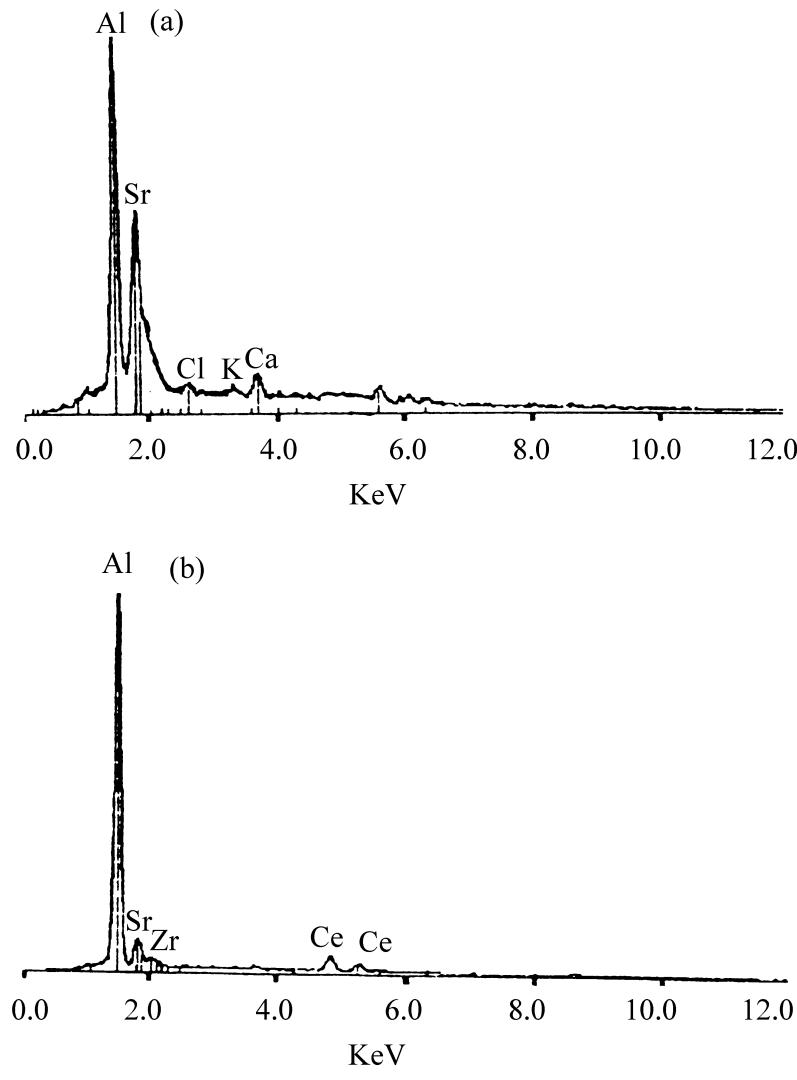


图 6 ZAS30 试样中(a) 铝酸盐棒晶和
(b) Al_2O_3 晶粒的 X 射线能谱图

Fig. 6 X-ray energy dispersive spectrum of
(a) an aluminate rod-like grain and
(b) an alumina grain in ZAS sample

2.2 显微结构

材料的性能取决于材料的组成和结构, 而对于组成一定的陶瓷材料, 其性能就主要取决于材料的显微结构。本研究目的就是在 Ce-TZP 陶瓷基体中原位形成第二相片晶或棒晶, 从而达到强韧化。

图 7 为 1550 ℃ 和 1600 ℃ 烧结的 ZAT30 试样热腐蚀表面的电子显微照片。由图 7 可见, 复合材料由粒状 ZrO_2 主晶相和片状 Al_2O_3 第二相晶体组成, 片晶分布均匀。 Al_2O_3 晶粒的生长是各向异性的, 这是由于原子面表面自由能的差异引起^[7]。但在没有添加矿化剂等物质时各向异性生长并不显著。烧结体中 Al_2O_3 晶粒在矿化剂的促进下, 发生明显的各向异性生长, 成为片状晶粒。Horn 和 Messing^[8]就是在一水软铝石中加入微量 TiO_2 制得含原位 Al_2O_3 片晶的氧化铝陶瓷。随着烧结温度的提高, 烧结体更致密, 晶粒生长更完整, 片晶尺寸更大, 但基体 ZrO_2

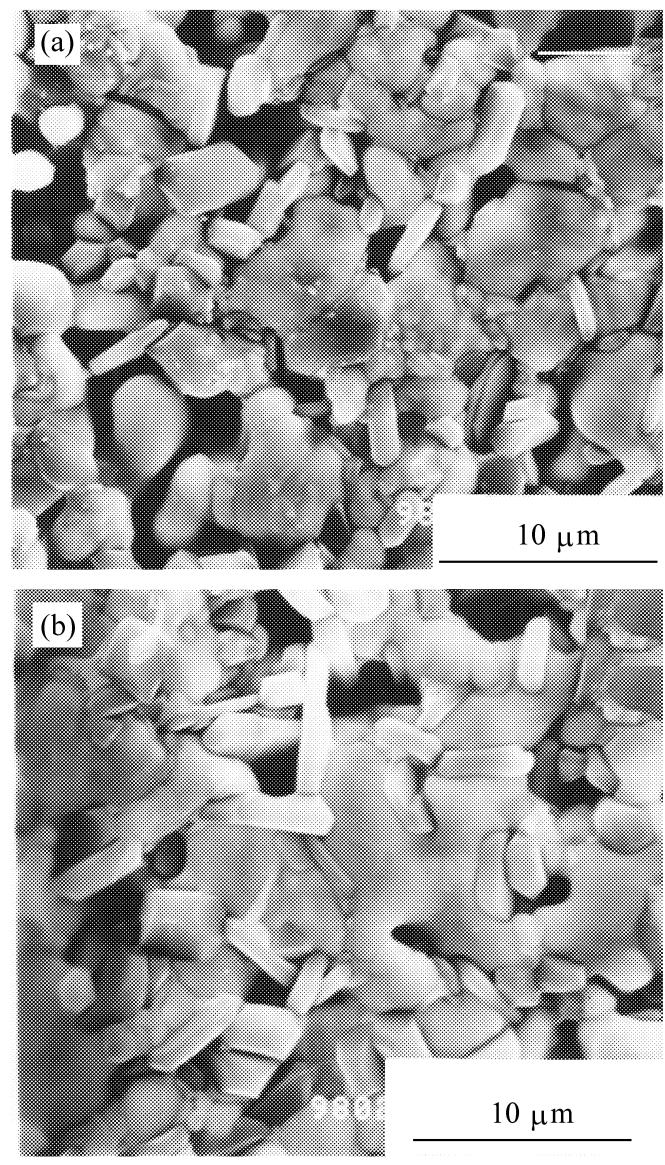


图 7 在(a) 1550 ℃ 和(b) 1600 ℃ 烧结的 ZAT30 试样的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrograph of the ZAT30 sample sintered at
(a) 1550 °C and (b) 1600 °C

晶粒尺寸增加不明显。1550 ℃ 烧结的试样中 Al_2O_3 片晶宽约 2 μm ~ 5 μm , 厚约 0.5 μm ~ 1 μm ; 而 1600 ℃ 烧结的试样中 Al_2O_3 片晶宽约 3 μm ~ 7 μm , 厚约 0.5 μm ~ 1.5 μm 。后者的径厚比略大于前者。烧结温度的提高可促进片晶的各向异性生长。试样中并非所有 Al_2O_3 晶粒都是片状, 还有部分晶粒是粒状或厚板状。通过原位生成 Al_2O_3 片晶, 材料的力学性能得到了改善, 其中在 1600 ℃ 下烧结的 ZAT15 试样的抗弯强度达到 761 MPa(Ce-TZP 基体本身的强度为 667 MPa), 而断裂韧性提高至 14.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (Ce-TZP 基体本身的韧性为 10.6 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。

图 8 为 1550 ℃ 烧结的 ZAS30 试样热腐蚀表面的电子显微照片。由图 8 可见, 与 ZAT 系统一样, ZAS 复合材料由粒状 ZrO_2 主晶相和棒状 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 第二相晶体组成, 棒晶分布均匀。从照片看, $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的形状应该是棒状的长晶, 而不是 Cutler 等^[6] 所认为的片状。烧结体中, $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 棒晶长约 1 μm ~ 3 μm , 直径小于 1 μm , 比相

同温度下烧结的 ZAT 材料中的片晶尺寸要小。SEM 观察同样发现, 提高烧结温度不但棒晶尺寸增大, 而且长径比也增大。另外, 烧结体中存在粒状的 Al_2O_3 晶粒, 与前面的分析一致。对于这一系列复合材料, ZAS30 配方的力学性能最好, 在 1600 ℃ 下烧结的 ZAS30 试样的抗弯强度为 752 MPa, 而断裂韧性则达到 $14.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

原位形成的片晶和棒晶在复合材料中与 TZP 基体的相变增韧能起到协同增韧的作用。

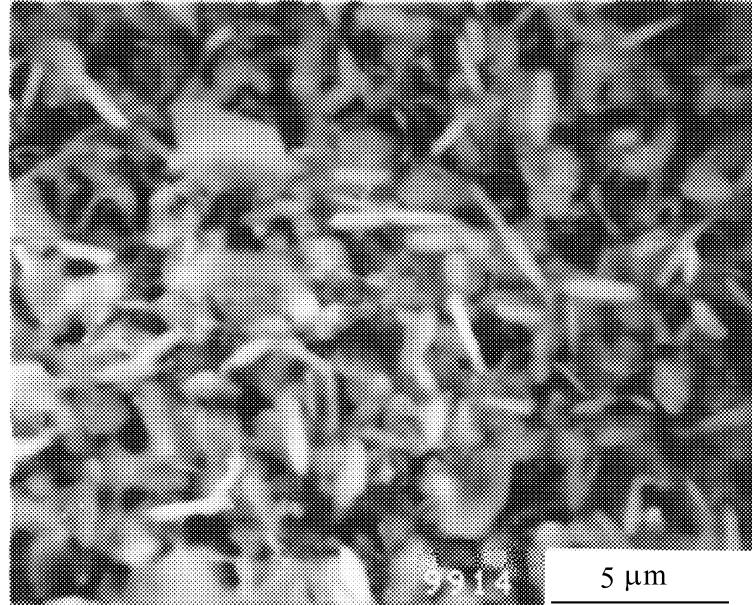


图 8 在 1550 ℃ 烧结的 ZAS30 试样的 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrograph of the ZAS30 sample sintered at 1550 °C

3 结 论

研究表明, 通过在 Ce-TZP 基体中加入 AlOOH 及矿化剂 TiO_2 或反应剂 SrCO_3 , 在烧结过程中促使 Al_2O_3 晶粒各向异性生长或 Al_2O_3 与 SrCO_3 发生反应, 原位形成的 Al_2O_3 片晶/Ce-TZP 复合材料和 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 棒晶/Ce-TZP 复合材料。所生成的片晶和棒晶在基体中分布均匀, 具有较大的径厚比或

长径比。第二相的加入会阻碍 Ce-TZP 的烧结, 相对密度随着 Al_2O_3 含量的增加而降低。尽管复合材料的烧结温度比 Ce-TZP 高, 但还是可以在常压下烧结。烧结温度对片晶/棒晶的大小和含量有明显影响, 提高烧结温度会增大片晶/棒晶的大小和含量, 而且纵横比略有提高。复合材料中除了片晶和棒晶外还含有部分粒状或厚板状的 Al_2O_3 晶粒。通过在基体中原位形成片晶或棒晶, 复合材料的力学性能有明显的改善。

参 考 文 献:

- [1] 司文捷, 黄 勇, 等. SiC 颗粒弥散对相变增韧陶瓷高温蠕变性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 1993, 21(1): 208- 214.
- [2] Poorteman M, Descamps P, Cambier F, et al. Hot isotropic pressing of SiC-platelets/Y-TZP composites [J]. J Eur Ceram Soc, 1993, 12 (2): 103- 109.
- [3] Claussen N. Ceramic platelets composites [A]. In: Bentzen J J, et al. Eds. Proc. 11th Riso Int. Symp. Metallurgy and Materials Science [C]. Riso Natl Lab, Danmark, 1990. 1- 12.
- [4] Heussner K H, Claussen N. Yttria- and ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP, Ce-TZP) reinforced with Al_2O_3 platelets [J]. J Eur Ceram Soc, 1989, 5 (3): 193- 200.
- [5] Birchall J D, Stanley D R, Mockford M J, et al. Toxicity of silicon carbide whiskers [J]. J Mater Sci Lett, 1988, 7 (4): 350- 352.
- [6] Cutler R A, Mayhew R J, Prettyman K M, et al. High-toughness Ce-TZP/ Al_2O_3 ceramics with improved hardness and strength [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (1): 179- 186.
- [7] Rodel J, Glaeser A M. Anisotropy of grain growth in alumina [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (11): 3292- 3301.
- [8] Horn D S, Messing G L. Anisotropic grain growth in TiO_2 -doped alumina [J]. Mater Sci Eng, 1995, A195: 169- 178.