

利用复合烧结助剂改善氧化铝陶瓷力学性能初探

郭瑞松 陈玉如 杨正方 袁启明

(天津大学)

摘 要

在复合助剂对氧化铝基陶瓷烧结性研究结果基础上,本文继续就其力学性能进行探索。复合添加剂包括如下三部分物质: MgO、硅酸盐物质及过渡/稀土化合物,利用其综合叠加效应,在加入量不大的前提下($<5\%$),不但较显著地降低氧化铝陶瓷烧结温度,同时获得较好力学性能。实验发现,添加少量(2%)硅酸盐物质材料既具有良好的烧结性,又保持了较高强度。在此特性基础上,研究了继续添加过渡/稀土化合物对材料强度的影响。结果表明,不同物质对材料强度产生不同影响,复合烧结助剂中添加 La_2O_3 和 CeO_2 对材料强度有较大程度改善。

关键词 力学性能,复合添加剂,烧结

IMPROVEMENT OF MECHANICAL PROPERTY OF ALUMINA-BASED CERAMICS BY TAKING ADVANTAGE OF COMPLEX SINTERING AIDS

Guo Ruisong Chen Yuru Yang Zhengfang Yuan Qiming

(Tianjin University)

Abstract

Improvement of mechanical property of alumina-based ceramics is investigated taking advantage of a small amount of complex sintering aids which includes MgO, silicate and rare earth or transition metal oxide. It is expected to realize high mechanical property of ZTA ceramics while keeping good sinterability by means of complex sintering aids. It is found that the addition of relatively small amount (2%) of silicate gives rise to densified material and increased strength when sintering at low temperature for short soaking time. Further introduction of different rare earth/transition metal oxides into the material exhibits different effects on strength of ZTA ceramics. The strength is improved to a large extent by La_2O_3 and CeO_2 inclusion.

Keywords mechanical property, complex sintering aids, sintering

1 引 言

氧化铝陶瓷具有优良的综合性能,如高强度、耐高温、耐磨性好等,是一种重要的先进陶瓷材料,已在许多领域获得广泛应用。但是氧化铝陶瓷烧结温度较高,易引起晶粒长大,导致力学性能下降。若采用加入

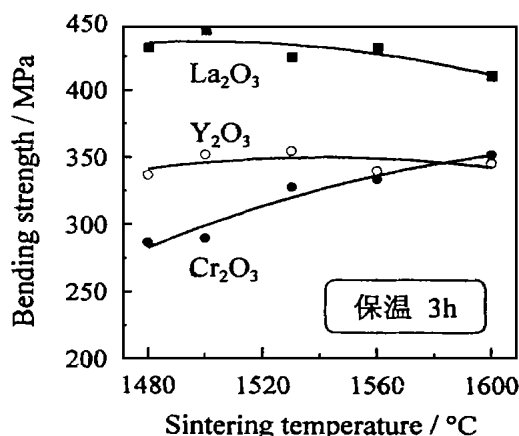
液相物质促进烧结的办法,当加入量较少时(如 95 及 95 以上氧化铝瓷),烧结温度仍然偏高;当加入量增大时,虽然有利于烧结,但最终材料力学性能出现较大幅度下降。研究证明,选择复合添加剂,利用它们的综合叠加效应,在加入量不大的前提下($<5\%$),仍能较显著地降低氧化铝陶瓷的烧结温度。经过优选复合添加剂,使 95 以上氧化铝瓷烧结温度下降至 $\sim 1450^\circ\text{C}$,而

材料仍能获得相当好致密度^[1,2]。本文在此基础上,在氧化铝中加入氧化锆和复合添加剂,研究材料的力学性能与复合添加剂及烧结条件之间的关系。加入氧化锆不但起相变增韧作用^[3],还可抑制氧化铝晶粒长大^[4]。

2 实 验

2.1 材料配方

在氧化铝基体中加入 15vol%Y-TZP 粉末,再外加总量分别为 2.5%和 4.5%复合添加剂。复合添加剂含如下三部分物质:(1)MgO,(2)硅酸盐物质,(3)过渡/稀土化合物。(1)和(2)作为复合添加剂的基本组分,改变(3)的种类和数量。



2.2 试样制备

粉末采用球磨混合 8h,烘干过筛后,先干压(100MPa)后等静压(200MPa)成型获得试条。

2.3 烧成

试条在空气气氛中于不同条件下烧成(具体条件见实验结果)。

2.4 性能测试

试条经磨平后采用三点弯曲法测抗弯强度,对某些试样进行 XRD 物相分析。

3 结果与讨论

3.1 复合添加剂中的 R₂O₃ 化合物对 ZTA 材料强度的影响

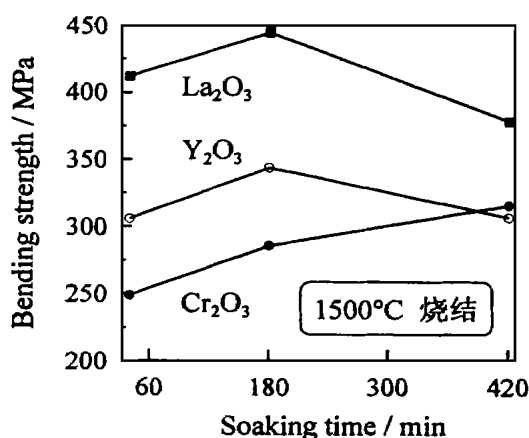


图 1 复合添加剂中三价化合物对 ZTA 陶瓷强度的影响

Fig. 1 Effect of R₂O₃ compounds in complex sintering aids on strength of ZTA ceramics

图 1 给出了三种化合物 La₂O₃、Cr₂O₃、Y₂O₃ 在复合添加剂中对 ZTA 材料强度的影响,根据文献[1,2]所得密度测试结果,材料在 1500°C 就已获得相当高致密度。随着温度继续升高将出现晶粒长大、残余气孔聚集等现象,导致密度有所下降。从总体上看,强度随温度和保温时间无大的变化,除添加 Cr₂O₃ 强度呈现一定程度提高外,其他两种材料在 1600°C 烧结及保温 420min 条件下强度略有下降,说明与材料出现一定程度过烧现象有关。此外还可发现,文献[1,2]中虽然加 Cr₂O₃ 密度高于加 Y₂O₃,但其强度却不如加 Y₂O₃。Cr₂O₃ 与 Al₂O₃ 形成连续固溶体,起到显著促进氧化铝烧结的作用^[5],而 Y₂O₃ 与 Al₂O₃ 生成钇铝石榴石,位于晶界处,可抑制晶界移动,细化微观结构,起到阻

碍裂纹扩展的作用,所以使强度提高。添加 La₂O₃ 的 ZTA 陶瓷强度最高,XRD 分析表明,材料中生成了 La₂O₃·11Al₂O₃ 新化合物,它起到与尖晶石或石榴石相类似的作用,位于晶界抑制晶界移动,促进致密化过程。另外,还可能有很少量 La₂O₃ 固溶进入 Al₂O₃,对强度改善起到一定作用。

3.2 其它复合添加剂对 ZTA 陶瓷强度的影响

图 2 示出复合添加剂中所含三种其它添加剂对 ZTA 材料强度的影响。添加 CuO 后,虽然可利用其在较低温度下生成低粘度液相而显著促进致密化进程,但其强度却不高,特别是随着烧结温度升高和保温时间延长,强度出现较大幅度下降。加 Nb₂O₅ 的 ZTA 材料除在 1600°C 烧结时强度有较明显下降外,其它大

体上变化都不大。加入 CeO_2 的 ZTA 材料强度在此三者中为最高,但提高强度的作用不如 La_2O_3 。我们发现,在图 1 和图 2 所给出的结果中, R_2O_3 和 CeO_2 都是添加量为 2% 时材料强度高于 1% 添加量,仅 Nb_2O_5 和 CuO 例外,添加量为 1% 时强度反而高,对于添加 CuO ,因生成了低粘度液相,其含量越多对材料性能越

不利,这与通常加硅酸盐液相时情形相类似。对于添加 Nb_2O_5 ,根据有关文献报道,它可以提高 $t\text{-ZrO}_2$ 马氏体相变温度,促进 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变^[6],因此含量高对材料性能也造成不良影响。

3.3 复合添加剂中不含过渡/稀土化合物的 ZTA 材料强度

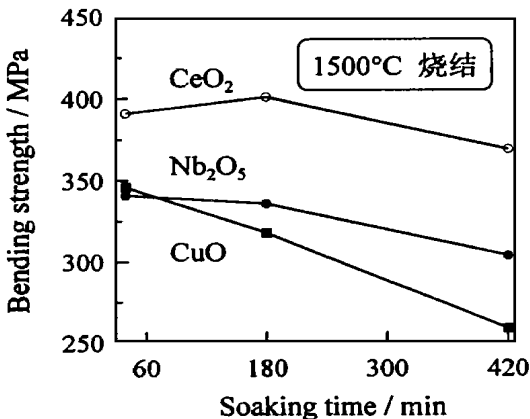
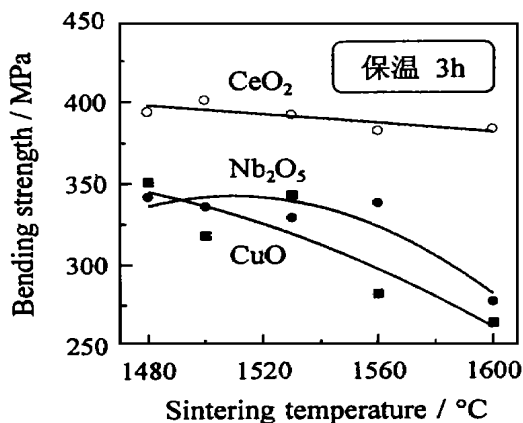


图 2 复合添加剂中其它化合物对 ZTA 陶瓷强度的影响

Fig. 2 Effect of other compounds in complex sintering aids on strength of ZTA ceramics

不加任何烧结助剂的 ZTA 陶瓷强度仅约 300MPa 左右,可见其强度值并不高,这与所用氧化铝来源及所采取的简化工艺(便于推广)有关。添加 MgO 后强度出现较大幅度上升。XRD 分析发现材料中生成了镁铝尖晶石,它位于晶界起抑制晶粒长大、促进气孔排除的作用,因此使材料强度提高。在添加 MgO 的基础上,再加入硅酸盐物质,当加入量为 2% 时,强度随烧结温度一直呈现下降趋势,但在较低温度时(不高于

1500°C)两者强度相当;温度高于 1500°C 时,强度低于单独添加 MgO 。从强度与保温时间关系看,保温时间短时,强度明显高于仅添加 MgO ;延长保温时间,强度也呈下降趋势,且与单独加 MgO 相当。当加入较多硅酸盐物质时,虽然生成较大液相有助于烧结^[1,2],但却使材料强度随温度和保温时间呈现较明显的下降。

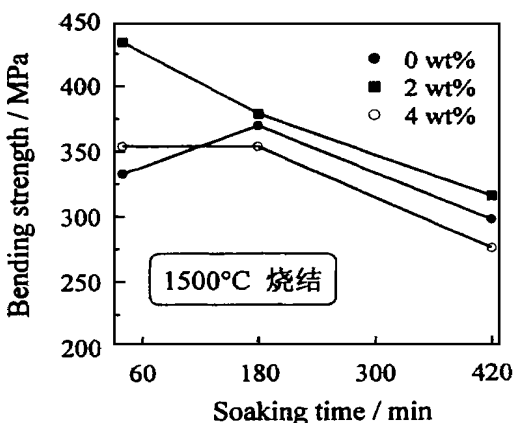
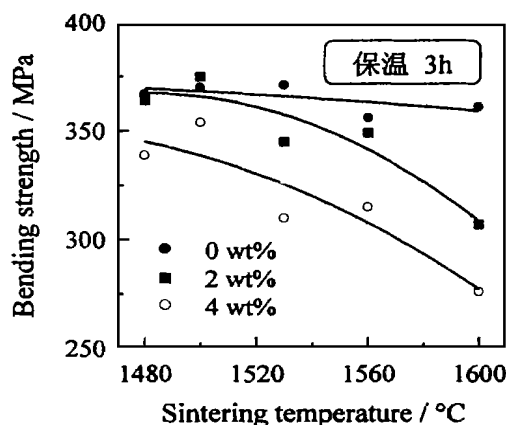


图 3 不含过渡/稀土化合物的 ZTA 陶瓷强度

4 结束语

通过比较图 1~图 3,我们可以发现,在 ZTA 材料中添加硅酸盐液相物质虽然可以促进烧结致密化,但高加入量却对材料性能带来不利影响。在低加入量基础上再添加过渡/稀土化合物对材料性能出现不同的影响:添加 La_2O_3 的材料强度出现较大幅度上升,添加 CeO_2 也出现一定程度的提高,显示了优选复合添加剂既可实现在较低温度下达到致密烧结,又可使材料获得较高强度。而添加其它烧结助剂虽然对材料烧结性呈现不同程度促进作用,但对获得高强度材料没有起到明显作用。

参 考 文 献

1 郭瑞松,陈玉如,杨正方等.复合助剂对 ZTA 陶瓷烧结性的

影响.硅酸盐学报(已录用)

- 2 Guo Ruisong, Chen Yuru, Yang De'an et al. Sintering Behavior of ZTA Ceramics Containing Complex Sintering Aids. Submitted to J. Mater. Sci. Lett.
- 3 Lange F. F. Transformation toughening. J. Mater. Sci., 1981, 17: 225—260
- 4 Lange F. F., Hirlinger M. M. Hindrance of grain growth in Al_2O_3 by ZrO_2 inclusions. J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67(3): 164
- 5 陆佩文.无机材料科学基础.武汉工业大学出版社,1996: 305
- 6 Kim D-J, Becher P. F., Hubbard C. R. Effect of Nb_2O_5 alloying on thermal anisotropy of 2 mol% Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 . J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(11): 2904
- 7 Xue L. A., Chen I-W. Low-temperature sintering of alumina with liquid-forming additives. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(8): 2011