

# 氧化铝粒度对原位转化碳纤维增韧氧化铝陶瓷烧结温度及性能的影响\*

## Effect of Alumina Powder Size on Sinter Temperature and Properties of Alumina Ceramic Reinforced by in Situ Transformed Carbon Fiber

中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院 任杰 陈华辉 杜飞 赵赋 翟羽佳 苏伟明

**[摘要]** 在原试验基础上,采用更细氧化铝粉末以期进一步提高原位转化碳纤维增韧氧化铝陶瓷复合材料的韧性。探究了2000目氧化铝粉末的最佳烧结温度,研究对比了1000目与2000目氧化铝粉作为基体材料的复合材料的致密度、硬度、断裂韧性和滑动磨损性能。研究表明:采用2000目氧化铝粉末烧结的较佳最高烧结温度为1550℃,较1000目氧化铝粉末的烧结温度降低,且复合材料的晶粒较1000目氧化铝复合材料减小。采用2000目氧化铝粉末烧结的复合材料致密度、硬度、断裂韧性和滑动磨损性能均有所提高。

**关键词:** 原位转化 碳纤维 粒度 氧化铝陶瓷

**[ABSTRACT]** Based on previous researches, in this experiment smaller alumina power is adopted in order to promote the toughness of alumina ceramic reinforced by in situ transformed carbon fiber. Because the alumina size decreases, so in the experiment, the highest sinter temperature for 2000 mesh alumina is studied, then a comparison between 1000 mesh alumina matrix composites and 2000 mesh alumina matrix composites is conducted in the aspect of density, hardness and wear behaviors. The results demonstrate that the suitable highest sintering temperature is 1550℃ for 2000 mesh alumina, and the sintering temperature is lower and the grain size is smaller than 1000 mesh alumina composites. By comparing the density, hardness, fracture toughness and slid wear behavior, it finds that these properties of 2000 mesh alumina matrix composites are all better than the 1000mesh alumina matrix composites.

**Keywords:** In situ transformation Carbon fiber Size Alumina ceramic

氧化铝陶瓷具有机械强度高、绝缘电阻大、硬度高、耐热、耐腐蚀、耐磨损和耐高温等一系列优良性能,广泛应用于国防军工、航空航天、医疗、纺织、石油、化工、建筑及电子等各个行业,是目前氧化物陶瓷中用途最广、产销量最大的陶瓷新材料<sup>[1-2]</sup>。但由于氧化铝陶瓷属于刚玉型,具有离子键的特性,因此,滑移系远没有金属多,这导致其缺乏一定的韧性、塑性<sup>[3]</sup>,影响了陶瓷零部件的工作可靠性和使用安全性。陶瓷基体中加入纤维后获得高强度和高韧性的陶瓷复合材料已成为氧化铝陶瓷领域的发展方向之一<sup>[4]</sup>。碳纤维是含碳量在90%以上的高强度、高弹性模量的新一代增强纤维<sup>[5]</sup>。Huang等<sup>[6]</sup>在氧化铝陶瓷中加入了质量分数为0.3%的长度约2mm的短切碳纤维,使得复合材料的抗弯强度达到了475MPa。然而由于碳纤维属脆性材料,在混料过程中碳纤维易损伤折断<sup>[7]</sup>,碳纤维与基体又存在着界面润湿差,化学、物理相容性差等问题,从而极大地影响了碳纤维在复合材料中的增韧作用的发挥<sup>[8]</sup>。除此之外,碳纤维价格也较高。比较由人造纤维和沥青基纤维转化的碳纤维,发现由PAN纤维转化得到的碳纤维综合性能最好<sup>[9-11]</sup>。因此本课题中使用制备碳纤维的PAN预氧化纤维来原位转化成碳纤维。前期的工作中已经证明采用合适的工艺方法可以使聚丙烯腈纤维转化成碳纤维,并且起到一定的增韧效果,并且添加SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO系助熔剂可改善碳纤维与基体间的界面结合强度,提高复合材料韧性<sup>[7,12]</sup>。因此,为进一步提高原位转化碳纤维/氧化铝复合材料的韧性,笔者提出采用粒度更细的氧化铝作为基体材料,探究氧化铝粉末粒度对最高烧结温度及对试样机械性能和磨损性能的影响。

## 1 试验原料

本试验分别采用1000目和2000目氧化铝粉末作为基体材料,这两种氧化铝粉末除颗粒大小不同外,其他均相同。1000目氧化铝粉末平均粒度为5μm,2000

\* 国家自然科学基金项目(51275516)资助。

氧化铝粉末平均粒度为  $3\mu\text{m}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  质量分数均在 97% 以上。助熔剂均为  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{SiO}_2$  粉末, 先驱纤维均为长度 3~5mm 的预氧化 PAN 纤维。本试验的原料配比为体积分数 15% 的纤维与 3% 的助熔剂和 82% 的氧化铝粉末。图 1 为通过扫描电子显微镜 (SEM) 观

大小两项性能来确定最优烧结温度。

### 2.2 测试方法

本试验中采用 HITACHIS-3400 型扫描电子显微镜观察复合材料显微组织形貌, 观察前对待测样品进行喷金处理。

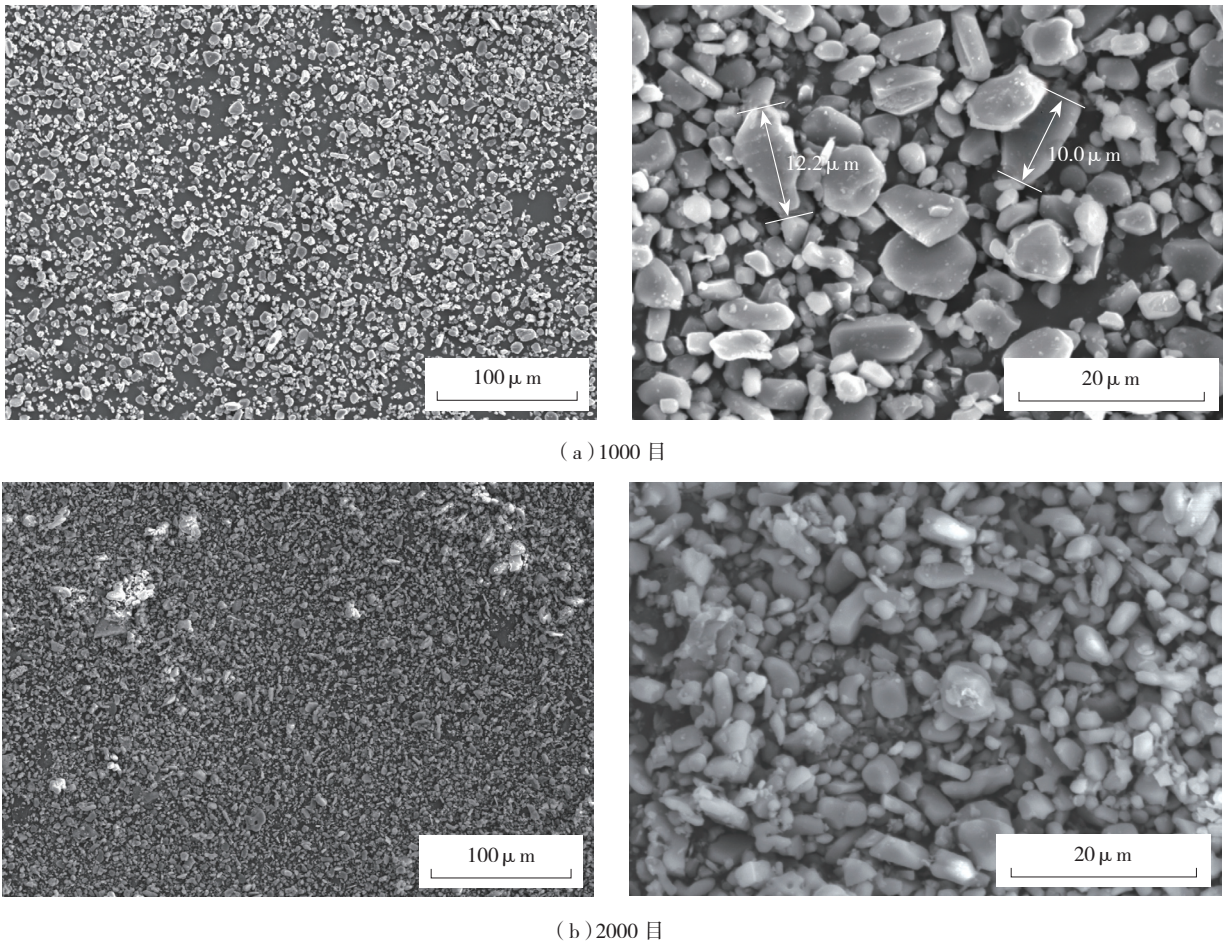


图1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末形貌

Fig.1 Morphology of alumina powders

察得到的原始氧化铝粉末颗粒形貌。

## 2 研究方法

### 2.1 烧结温度

采用 2000 目氧化铝粉末, 由于颗粒细化, 最佳最高烧结温度应该有所变化。如果最高烧结温度过高或过低, 试样会过烧或者欠烧, 造成性能下降。

试样的制备过程均为先将原料球磨混合, 然后装入模具, 进行热压烧结。烧制过程中加热和加压流程如图 2 所示, 当加热完毕后, 卸压并且关闭加热, 让试样随炉冷却。采用 1000 目氧化铝粉末和采用 2000 目氧化铝粉末的差别只是最高烧结温度的不同。试验内容和试样编号如表 1 所示。本文主要通过对比致密度和颗粒

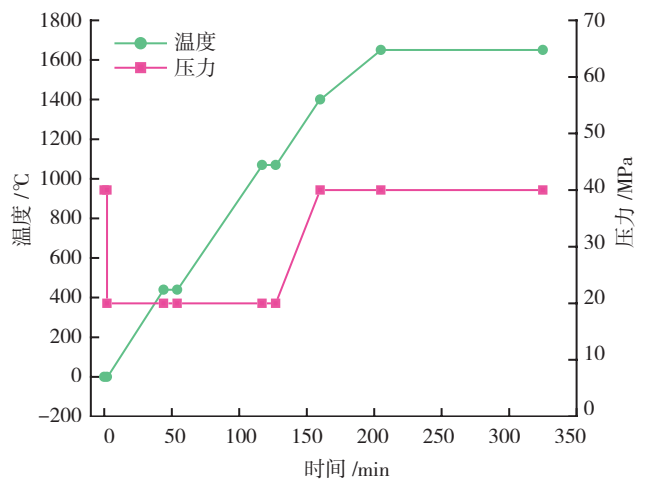


图2 烧结工艺

Fig.2 Sinter process

表1 试验内容和样品编号

试样编号	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒度 / μm	烧结温度 / °C
M1T2Z3AF15	~5 μm	1650 °C
M2T2Z3AF15	~3 μm	1650 °C
M2T3Z3AF15	~3 μm	1600 °C
M2T4Z3AF15	~3 μm	1550 °C
M2T5Z3AF15	~3 μm	1500 °C

注: M1 代表 1000 目氧化铝; M2 代表 2000 目氧化铝; T2、T3、T4、T5 代表不同的烧结温度; Z 表示助熔剂体积分数; A 表示氧化铝; F 表示纤维体积分数。

试样的致密度采用阿基米德排水法测定,用体积密度表征,方法如下:

(1)对试样进行真空烘干处理后,用型号为 XEL200 型(精确度 0.0001g)的电子天平测量干燥试样的质量  $m_1$ ;

(2)将待测试样绑在长度适当的细铜丝上,用电子天平称量绑有细铜丝的试样的总质量  $m_3$  (细铜丝的体积忽略不计);

(3)将绑有细铜丝的试样挂在电子天平上方的设置的挂钩上,然后将试样悬挂浸入事先准备好的蒸馏水中(密度为  $\rho_1$ ),待电子天平的读数稳定后,读取测量值  $m_2$ ,则试样体积密度为:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_1}{m_3 - m_2} \quad (1)$$

式中,  $\rho$  为试样的体积密度,  $g/cm^3$ ;  $m_1$  为干燥试样在空气中的质量,  $g$ ;  $m_2$  为绑有细铜丝的试样浸在浸液中的质量,  $g$ ;  $m_3$  为绑有细铜丝的干燥试样的质量,  $g$ ;  $\rho_1$  为试验温度下浸液的密度,  $g/cm^3$ 。

断裂韧性选用  $K_{IC}$  表征,测试方法采用压痕法。利用 Evans & Charles 公式<sup>[13]</sup>计算:

$$\frac{K_{IC}}{Ha^{1/2}} = 0.23 \left( \frac{c}{a} \right)^{3/2} \quad (2)$$

式中,  $K_{IC}$  为断裂韧性,  $MPa \cdot m^{1/2}$ ;  $H$  为维氏硬度;  $a$  为压痕对角线半长,  $mm$ ;  $c$  为表面裂纹半长,  $mm$ 。

维氏硬度的测量采用 HV-1000 型显微维氏硬度计,载荷为 9.8N,加载时间 60s。在测量试样硬度的时候,选取试样中基体区域进行测量。为保证数据的准确性,每块待测试样都抛光至光面无划痕状态,以便于对压痕对角线长度进行测定,每个试样取 5 个点进行测量,去除最大和最小两个值后,用剩余的 3 个值求其平均值。硬度值计算方法:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin(136^\circ/2)}{d^2} = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad (3)$$

式中,  $F$  为试验载荷,  $N$ ;  $S$  为压痕面积,  $mm^2$ ;  $d$  为压痕对角线平均长度,  $mm$ ; HV 为维氏硬度。

本试验通过对比体积磨损率和磨痕宽度评定磨损

性能。滑动磨损性能的测定使用 M200 摩擦磨损试验机,加载载荷为 200N,使用 GCr15 对磨环与复合材料试样对磨,GCr15 硬度为 HRC60,对磨时间为 25min。试验中,通过卡具对陶瓷试样进行固定,磨轮以 400r/min 转动。

### 3 试验结果与分析

#### 3.1 组织形貌

分析对比不同烧结温度下的 2000 目 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组织形貌(如图 3 所示),发现对 2000 目氧化铝粉末,烧结温度为 1650 °C 和 1600 °C 出现过烧现象,颗粒粗大,并且颗粒边界发生了熔化。最高烧结温度为 1650 °C 时,烧结得到的试样,其晶粒尺寸大部分在 10~12 μm 之间。最高烧结温度为 1600 °C 时,烧结得到的试样晶粒尺寸大部分在 6~10 μm 之间。而最高烧结温度为 1550 °C 和 1500 °C 的试样颗粒大小基本一样,并且没有出现大量颗粒边界熔化现象,烧结得到的试样晶粒尺寸大部分在 3~6 μm 之间。但当最高烧结温度为 1500 °C 时,氧化铝颗粒出现堆积,有些颗粒之间没有形成明显的烧结颈,有明显的欠烧现象。

通过观察图 4 发现,2000 目氧化铝粉末在最高烧结温度为 1550 °C 下烧结后的晶粒尺寸比 1000 目氧化铝粉末在最高烧结温度为 1650 °C (此为 1000 目氧化铝粉末试验得出的最佳烧结温度)下烧结后的晶粒尺寸小,前者晶粒尺寸大部分在 3~6 μm 之间,而后者晶粒尺寸大部分在 6~10 μm。综上所述,采用 2000 目氧化铝粉的试样,较佳的最高烧结温度为 1550 °C。

#### 3.2 体积密度

试验发现,改用 2000 目氧化铝粉末的试样体积密度均有所提高,即孔隙度减少,并且烧结温度为 1550 °C 的试样体积密度最高,这与组织的观察结果一致(表 2)。

#### 3.3 HV 和 $K_{IC}$

通过组织形貌观察发现 M2T2Z3AF15 和 M2T3Z3AF15 试样出现过烧现象,而 M2T5Z3AF15 试样出现欠烧现象。材料的组织决定性能,因此对这 3 种试样不再进行 HV、 $K_{IC}$  的测试和滑动磨损试验,仅对 1550 °C 的试样进行性能和磨损试验。

HV、 $K_{IC}$  的测试结果如表 3 所示。通过对比试验数据,发现采用 2000 目氧化铝粉末作为基体材料的试样的硬度和断裂韧性明显高于 1000 目的试样。硬度的提高是由于晶粒细化的作用。断裂韧性的提高可能是因为致密度提高,基体颗粒之间的结合变得更加紧密,并且更多的晶界使得裂纹扩展需要消耗更多的能量。

#### 3.4 磨痕宽度和体积磨损率

试验数据如表 4 所示。M2T4Z3AF15 试样的磨痕宽度和体积磨损率均小于 M1T2Z3AF15,这可能是由于

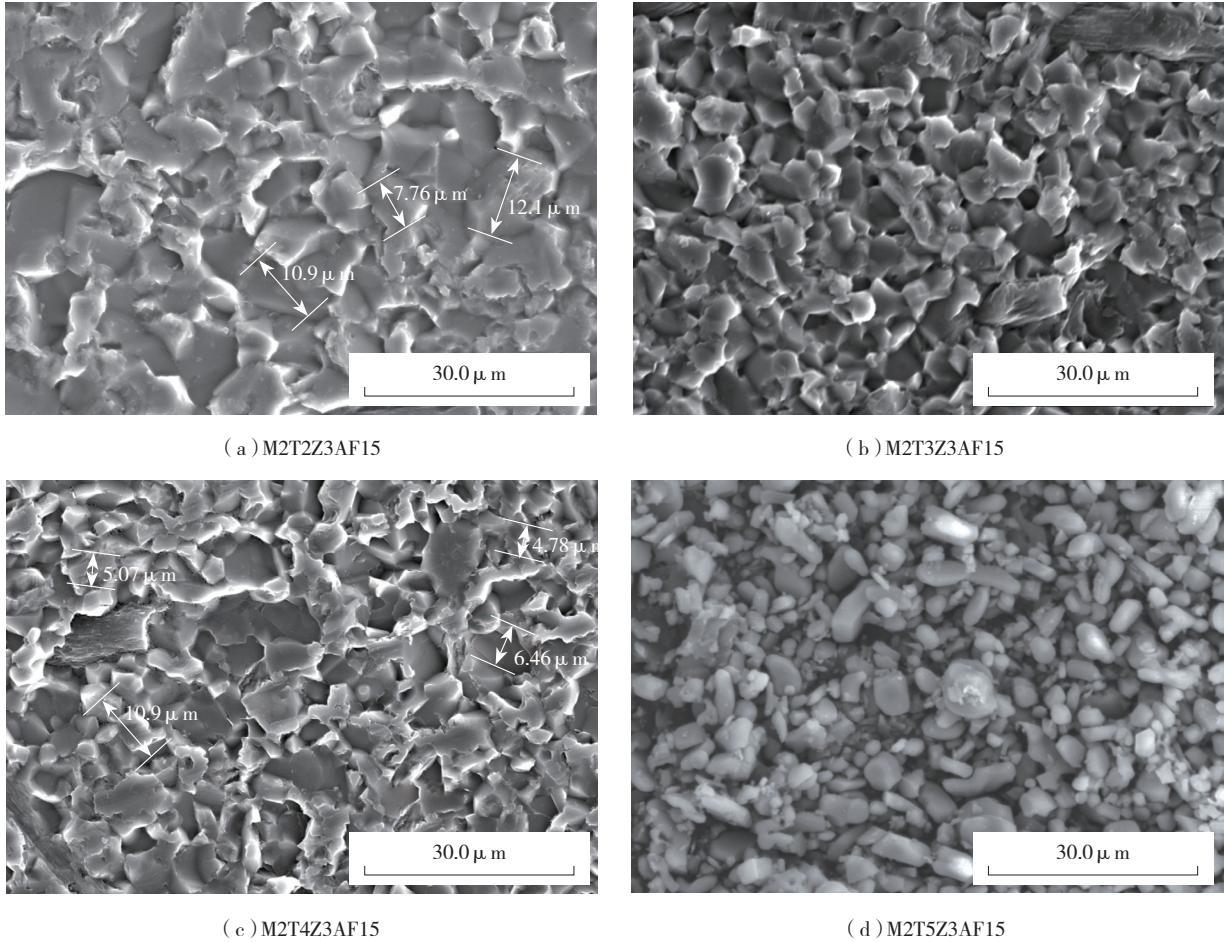


图3 2000目 $Al_2O_3$ 粉末在不同烧结温度下的组织形貌  
Fig.3 Microstructures of 2000 mesh  $Al_2O_3$  sintered at different temperatures

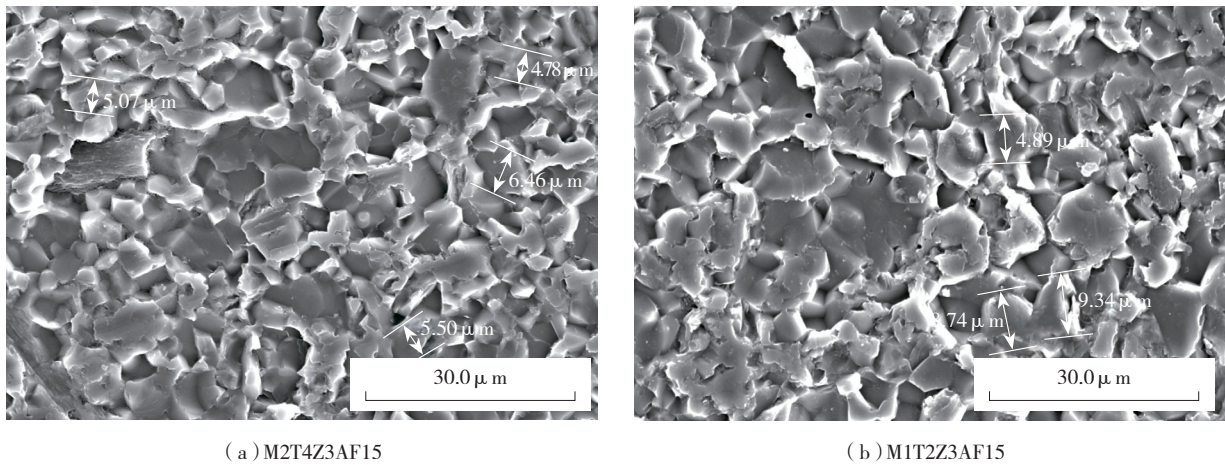


图4 2000目 $Al_2O_3$ 粉末在1550°C烧结与1000目 $Al_2O_3$ 粉末在1650°C烧结组织比较  
Fig.4 Microstructure comparisons between 2000 mesh alumina powder sintered at 1550°C and 1000 mesh alumina powder sintered at 1650°C

M2T4Z3AF15 晶粒较小,根据 Hall-Petch 公式,硬度较高,因此耐磨性有所提高。另外,可能由于颗粒较小,在磨损过程中颗粒剥落之后,对材料的完整性破坏较轻。

而且,致密度的提高意味着试样气孔较少,因此,由于外力导致气孔周围应力集中产生的裂纹和裂纹的扩展较少<sup>[13]</sup>。GCr15 的硬度远远低于氧化铝陶瓷,摩擦副的磨

表2 试样体积密度

试样编号	体积密度 / (g·cm <sup>-3</sup> )	烧结温度 / °C
MIT2Z3AF15	3.72365	1650
M2T2Z3AF15	3.80335	1650
M2T3Z3AF15	3.79255	1600
M2T4Z3AF15	3.80445	1550
M2T5Z3AF15	3.78500	1500

表3 HV和K<sub>IC</sub>

试样编号	硬度 HV	断裂韧性 K <sub>IC</sub> / (MPa·m <sup>1/2</sup> )
MIT2Z3AF15	1549.7	9.0757
M2T4Z3AF15	1769.3	10.6788

表4 体积磨损率和磨痕宽度

试样编号	体积磨损率 / (10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	磨痕宽度 / mm
MIT2Z3AF15	1.61	1.96
M2T4Z3AF15	1.18	1.70

损机理为粘着磨损和磨料磨损<sup>[10]</sup>。

## 4 结论

晶粒细化后,即使用 2000 目氧化铝粉末制备的原位转化碳纤维增韧氧化铝陶瓷复合材料试样比 1000 目氧化铝制备的试样在致密度、硬度、断裂韧性、耐磨性方面均有所提高。用 2000 目氧化铝粉末制备的复合材料试样的较佳最高烧结温度为 1550℃,较 1000 目氧化铝粉末制备的试样烧结温度有所降低,且复合材料的晶粒较 1000 目氧化铝复合材料减小。

## 参考文献

[1] 朱志斌,郭志军,刘英,等.氧化铝陶瓷的发展与应用.陶瓷,2003(161):5-8.  
 [2] 张敬强,荣守范,丰崇友.氧化铝陶瓷增韧的研究现状.铸造设备研究,2006(2):40-43.  
 [3] 刘东亮,金永忠,邓建国. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料的增韧.现代技术陶瓷,2006,109(3):31-35.  
 [4] 路学成,闫殿然.氧化铝陶瓷的增韧技术及机理.陶瓷,2006(12):11-15.  
 [5] 钱伯章.碳纤维应用的最新进展.前沿科技,2009,27(10):58-62.  
 [6] Huang S S, Zhou W C, Wei P, et al. Short-carbon fiber reinforced alumina ceramic with improved mechanical property and dielectric property in the Ku-band. Applications and Materials Science, 2013(6):1-6.  
 [7] 曹晶晶.原位增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基复合材料的制备与性能研究[D].北京:中国矿业大学,2013.  
 [8] 何柏林,孙佳.碳纤维增强陶瓷基复合材料界面的研究进

展.材料导报,2009,23(11):72-75.

[9] 王德成. PAN 基及沥青基碳纤维生产现状与展望.合成纤维工业,1998,21(2):45-48.  
 [10] Buckley J D. Carbon-Carbon materials and composites. New Jersey: Noyes Publications, 1993:19-39.  
 [11] 赵稼祥.世界碳纤维的现状与发展(一)-美国阿莫柯(AMOCO)公司.炭素技术,1995(6):36-40.  
 [12] 曹晶晶,陈华辉,杜飞,等.助熔剂对原位转化碳纤维/氧化铝复合材料组织结构与性能的影响.硅酸盐通报,2013,32(3):389-397.  
 [13] 李大梅,尤显卿,许育东.氧化铝基陶瓷材料断裂韧性的测量与评价.硬质合金,2004,21(4):231-236.  
 [14] 高占峰.原位生成碳纤维增韧氧化铝陶瓷的制备及其性能研究[D].北京:中国矿业大学,2011.

(责编 良辰)

(上接第 72 页)

[3] 梁军,杜善义.粘弹性复合材料力学性能的细观研究.复合材料学报,2000,18(1):97-101.  
 [4] Wang Y M, Weng G J. The influence of inclusion shape on the overall viscoelastic behavior of composites. Journal of Applied Mechanics, 1992, 59:510-518.  
 [5] Hashin Z. Viscoelastic behavior of heterogeneous media. Journal of Applied Mechanics, 2003, 29:634-636.  
 [6] 杨挺青.粘弹性力学.武汉:华中理工大学出版社,1992.  
 [7] 王西昌,刘延栋.环氧树脂的蠕变行为——单环氧活性稀释剂对蠕变的影响.环氧树脂,1986,1:11-16.  
 [8] Chandra V. Individual and interactive influence of temperature, stress, physical aging and moisture on creep, creep rupture and fracture of epoxy matrix and its composite[D]. Winnipeg: The University of Manitoba, 2001  
 [9] Drozdov A D, Lejer A L H, Christiansen J D. Viscoelasticity, viscoplasticity, and creep failure of polypropylene/claynano composites. Compos Sci Technol, 2009, 69(15-16): 2596-2603.  
 [10] 周祝林,万友生,杨云娣.关于复合材料弯曲蠕变试验方法的研究.纤维复合材料,1999,41(2):41-44  
 [11] Bruckmeier S, Wellnitz J. Flexural creeping analysis of polyurethane composites produced by an innovative pultrusion process. Sustainable Automotive Technologies 2011, 2011: 13-18.

(责编 亦非)

(上接第 74 页)

(4)通过疲劳试验结果得到 ±45° 铺贴的复合材料条件疲劳极限  $\sigma_r = 91.656\text{MPa}$ 。

## 参考文献

[1] 益小苏.先进复合材料技术研究与进展.北京:国防工业出版社,2006:84.  
 [2] 沈观林,胡更开.复合材料力学.北京:清华大学出版社,2006:132.  
 [3] 黄丽.聚合物复合材料.北京:中国轻工业出版社,2001:120.

(责编 亿霖)