

多孔氧化铝陶瓷晶粒异向生长机理研究^{*}

Investigation of Abnormal Grain Growth Mechanism of Porous Al₂O₃

中航工业复合材料技术中心先进复合材料国防科技重点实验室 李宝伟 王 岭 陈大明
大 连 交 通 大 学 任瑞铭

[摘要] 采用直接发泡法制备多孔氧化铝陶瓷,研究了在 1550℃ 烧结温度下 Mg(NO₃)₂ 及 TiO₂ 对氧化铝陶瓷晶粒生长的影响机理,提出两个氧化铝陶瓷晶粒异向生长模型。结果表明: Mg(NO₃)₂ 对氧化铝晶体生长有抑制作用,而 TiO₂ 对氧化铝晶体生长有促进作用,同时采用 Mg(NO₃)₂ 和颗粒状 TiO₂ 作为烧结助剂能够促使氧化铝晶粒异向生长;并且在氩气气氛中 1550℃ 烧结时,多孔氧化铝陶瓷晶粒各向异性生长更为显著。

关键词: 多孔氧化铝 晶粒异向生长 直接发泡法

[ABSTRACT] Porous alumina materials are prepared by the two steps gel-casting and foaming synthesis method. The effects of Mg(NO₃)₂ and TiO₂ agents. On the abnormal grain growth mechanism of Al₂O₃ are studied. Two models of the abnormal grain growth mechanism of Al₂O₃ are proposed. The results show that the agent of Mg(NO₃)₂ could prevent the growth of alumina crystal, however, the agent of TiO₂ is favorable to the growth of alumina crystal. Mg(NO₃)₂ and TiO₂ as sintering aids could cause the abnormal grain growth of α-Al₂O₃. Furthermore, it is found that the agents of TiO₂ and Mg(NO₃)₂ could transform α-Al₂O₃ into the abnormal grain growth partially sintering at 1550℃ for 3h in Ar.

Keywords: Porous Al₂O₃ Abnormal grain growth Direct foaming

氧化铝陶瓷材料具有优良的力学性能和电性能,并且制造成本低,是目前应用广泛的一种先进陶瓷材料。然而氧化铝陶瓷材料的断裂韧性非常低,如何提高氧化铝陶瓷的断裂韧性一直是陶瓷工作者期待和努力的研究方向^[1-3]。

近年来发展起来的原位自增韧氧化铝陶瓷,即利用添加剂或晶种在高温下形成有利于 Al₂O₃ 晶粒异向生长的动力条件,引发 Al₂O₃ 晶粒在某些方向上优势生长以

形成棒状或板状晶粒,达到增韧 Al₂O₃ 陶瓷的目的。这种增韧氧化铝陶瓷的方法,烧结性能好,晶粒与基体界面清洁,缺陷少,相互之间结合良好,生成的增韧元与基体热膨胀系数匹配,成为提高断裂韧性的一个途径^[4-5]。

本论文在 5 个试验的基础上,通过添加氧化镁、氧化钛、硝酸镁及其混合粉体为助剂,采用水基凝胶注模直接发泡法制备了多孔氧化铝陶瓷坯体,坯体通过 1550℃ 高温烧结,考察了氧化铝微观形貌演变规律,并提出两个氧化铝陶瓷晶体异向生长模型。本论文的试验结果将为氧化铝陶瓷微观晶体形貌演变的研究提供新的思路。

1 试验方法及试验方案

1.1 试验原材料

采用德国马丁公司氧化铝粉体,图 1 是粉体的粒度分析图及对应的扫描电镜图。从图 1 中可以看到,Al₂O₃ 的氧化铝粉粒度细,并且分散均匀。

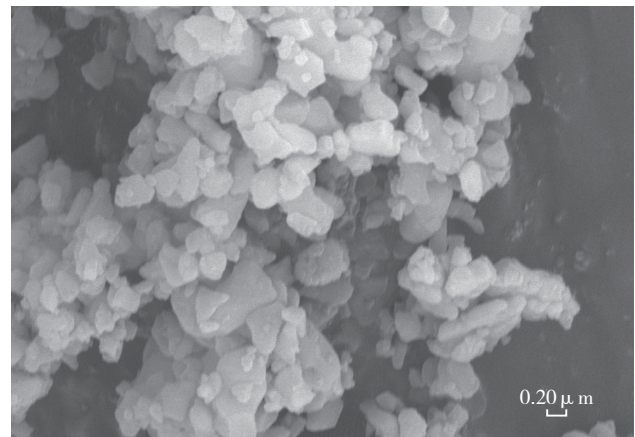


图1 氧化铝粉体的SEM
Fig.1 SEM micrograph of alumina powder

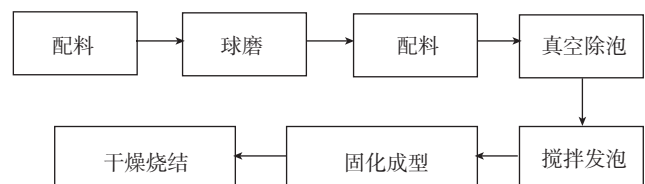


图2 发泡法制备多孔氧化铝陶瓷工艺流程
Fig.2 Process for the preparation of porous alumina materials

^{*} 航空大型复杂结构件高效加工工艺应用试验研究项目(2010ZX04016-11)资助。

1.2 试验过程

将陶瓷粉体、水、丙烯酰胺单体、亚甲基双丙烯酰胺、分散剂、调节剂按照一定的重量百分比混合,混合物经滚筒磨 20h 混合球磨后制备成陶瓷悬浮料浆。料浆在氩气环境中快速搅拌发泡凝胶制成多孔氧化铝陶瓷坯体。陶瓷坯体经过 10 天干燥、1550℃ 烧结制得多孔陶瓷坯体。工艺流程图如图 2 发泡工艺流程图所示,采

表1 试样的起始配方和烧结条件

序号	1	2	3	4	5
MgO 粉	0.5%	0	0	0	0
Mg (NO ₃) ₂	0	0.5%	0	0.5%	0.5%
TiO ₂ 粉	0	0	0.2%	0.05%	0.05%
烧结条件	空气	空气	空气	空气	氩气

用多孔陶瓷制备工艺开展表 1 所示 5 个不同配方试验研究,表中所提到的 MgO、Mg(NO₃)₂、TiO₂ 均为分析纯试剂,购于北京化学试剂商店。

2 试验结果及分析

2.1 直接发泡法制备多孔陶瓷形貌

图 3 为直接发泡法制备的氧化铝多孔陶瓷显微结

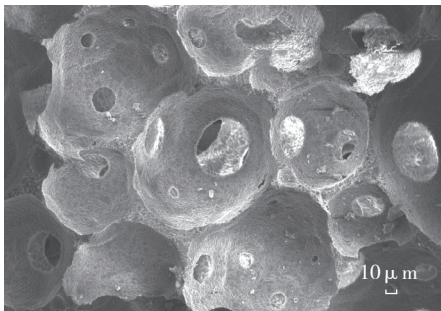


图3 多孔氧化铝陶瓷显微结构
Fig.3 SEM micrograph of porous alumina

构,由图可以看出,该工艺所制备的多孔氧化铝陶瓷,孔径在 100μm 左右,孔径分布均匀。

2.2 助烧剂对多孔氧化铝微观晶粒的影响

图 4 为试验 1,氧化镁为助烧剂多孔氧化铝陶瓷自由表面形貌图,由图可见,氧化铝陶瓷晶粒分为大、小两部分,小粒径尺寸分布在 1~2 μm,大粒径分布在 5~10 μm 范围内。图 5 为试验 2,添加 0.5% 硝酸镁多孔氧化铝孔壁自由表面形貌,相比较图 4 氧化铝晶粒变小,粒径分部于 5 μm 以下。图 6 为添加 0.2% TiO₂ 粉多孔氧化铝孔壁自由表面形貌图,由图可见其粒径大于 10 μm 以上。图 3、图 4、图 5 相比较说明,氧化钛对氧化铝晶粒生长具有显著的促进作用,硝酸镁对氧化铝晶粒生长具有抑制作用。

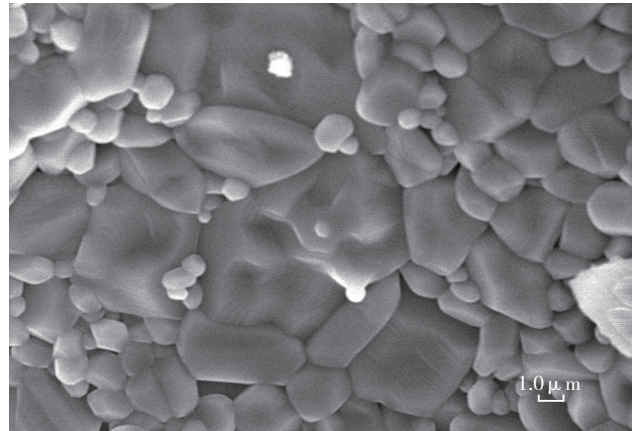


图4 MgO为助剂氧化铝晶粒形貌图
Fig.4 SEM micrograph of alumina crystal with MgO agent

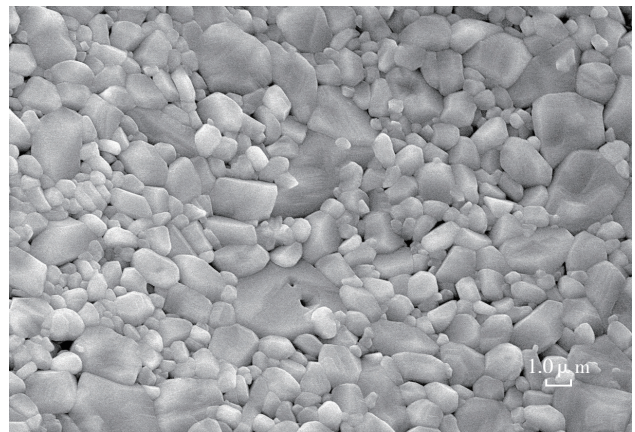


图5 Mg(NO₃)₂助剂氧化铝晶粒形貌图
Fig.5 SEM micrograph of alumina crystal with Mg (NO₃)₂ agent

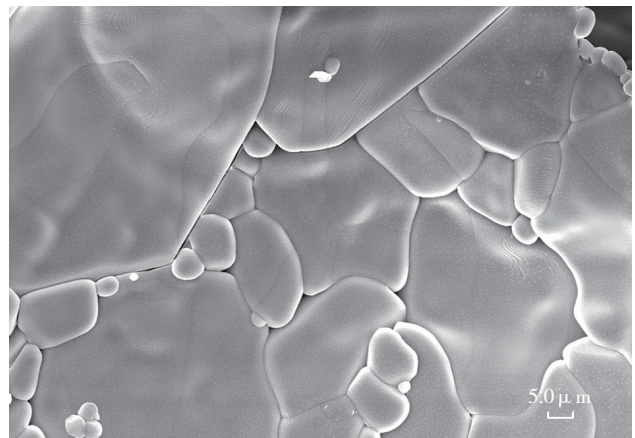
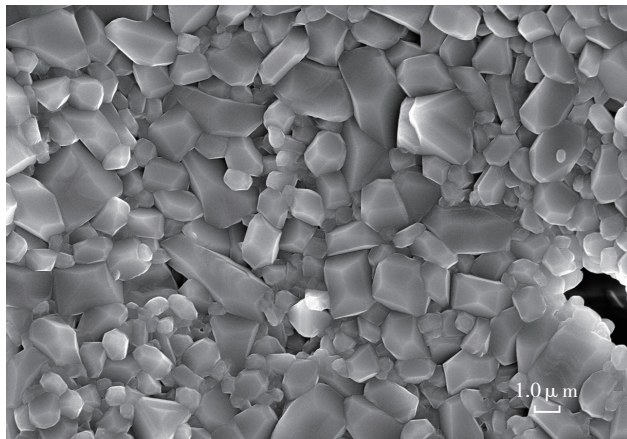
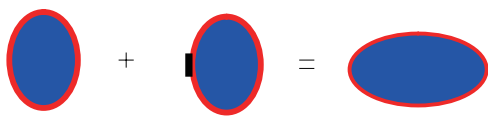


图6 TiO₂为助剂氧化铝晶粒形貌图
Fig.6 SEM micrograph of alumina crystal with TiO₂ agent

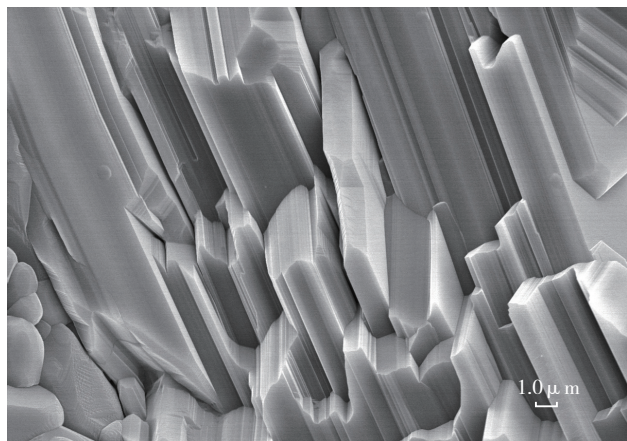
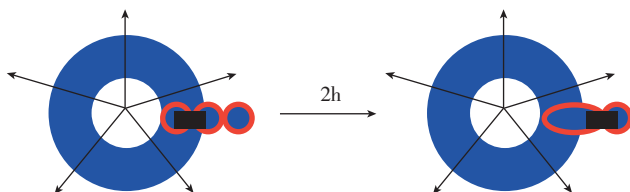
2.3 TiO₂ 及水溶性镁对氧化铝晶粒的影响

图 7 为试验 4,添加 0.5% Mg(NO₃)₂ 及 0.05% 氧化钛多孔氧化铝孔壁形貌。由图可见 Mg(NO₃)₂ 及 TiO₂ 粉体共同作用下,氧化铝陶瓷晶粒出现了各向异性生长现象。为此提出了图 8 氧化铝晶粒各向异性生长模型一。

图7 $Mg(NO_3)_2$ 和 TiO_2 为助剂氧化铝晶粒形貌Fig.7 SEM micrograph of alumina crystal with $Mg(NO_3)_2$ and TiO_2 agents

- 为 TiO_2 颗粒
- 为 $Mg(NO_3)_2$ 包裹层
- ● 为 Al_2O_3 陶瓷颗粒

图8 氧化铝陶瓷颗粒各向异性生长模型1

Fig.8 Abnormal grain growth model 1 of Al_2O_3 ceramic图9 $Mg(NO_3)_2$ 和 TiO_2 为助剂氩气氛烧结氧化铝晶粒形貌Fig.9 SEM micrograph of alumina crystal with $Mg(NO_3)_2$ and TiO_2 agent in Ar

- 气流方向, ■ Al_2O_3 , ■ $Mg(NO_3)_2$, ■ TiO_2 ,
- 多孔 Al_2O_3 陶瓷气孔

图10 多孔氧化铝晶粒各向异性生长模型2

Fig.10 Abnormal grain growth model 2 of Al_2O_3 ceramic

TiO_2 为不溶于水料浆的粉体颗粒,在氧化铝陶瓷料浆体中以颗粒状态存在,这种存在状态决定了 TiO_2 粉体与氧化铝粉体之间为点接触。而 $Mg(NO_3)_2$ 更容易分散于氧化铝。高温下氧化铝与氧化钛接触点,氧化钛促进氧化铝晶粒生长而导致晶粒长大,而氧化铝周围 $Mg(NO_3)_2$ 包裹层抑制晶粒生长。水溶性 $Mg(NO_3)_2$ 与 TiO_2 共同作用导致氧化铝晶粒各向异性生长。

图9为氩气氛烧结添加0.5% $Mg(NO_3)_2$ 、0.05%氧化钛多孔氧化铝陶瓷孔壁形貌。由图可见氧化铝晶粒表现出长棒状结构各向异性特征。为此提出了如图10所示的多孔氧化铝陶瓷晶粒各向异性生长模型二。模型二是在模型一的基础上添加了氩气氛烧结,说明氩气氛促进氧化铝陶瓷晶粒各向异性生长。

3 结论

(1) 硝酸镁对氧化铝晶粒生长具有抑制作用,而氧化钛对氧化铝晶粒生长具有促进作用。

(2) 硝酸镁与氧化钛共同作用下,氧化铝陶瓷晶粒各向异性生长;氩气氛下,硝酸镁与氧化钛对氧化铝晶粒各向异性生长的作用更为显著。

参考文献

- [1] 李国星,卢红霞,孙洪巍,等. MgB_2 等镁化物添加剂对氧化铝陶瓷晶粒生长形貌的影响. 中国陶瓷工业,2005,12(1):12-14.
- [2] 谢志鹏,高立春,李文超,等. 晶种诱导长柱状晶生长规律与高韧性氧化铝陶瓷材料. 中国科学E辑,2003,33(1):11-18.
- [3] 杨为佑,谢志鹏,苗赫濯,等. 异向生长晶粒增韧氧化铝陶瓷的研究进展. 无机材料学报,2003,18(5):963-972.
- [4] 刘彤,谢志鹏,陆继伟,等. 长柱状晶高韧性氧化铝陶瓷的制备与性能研究. 材料工程,2001,8:14-17.
- [5] 易中周,肖冰,杨为佑,等. 晶种对氢氧化铝转相和热压烧结氧化铝晶形变化的影响. 无机材料学报,2004,19(6):1287-1292.

(责编 小城)

(上接第125页)

Materials Chemistry and Physics, 2001, 71: 235-241.

[13] Huang W Z, Yang J L, Meng X S, et al. Effect of the organic additions on crystal growth behavior of ZrO_2 nanocrystals prepared via sol-gel process. Chemical Engineering Journal, 2011, 168: 1360-1368.

[14] Lee Y H, Kuo C W, Hung I M, et al. The thermal behavior of 8mol% yttria-stabilized zirconia nanocrystallites prepared by a sol-gel process. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351: 3709-3715.

[15] Shukla S, Seal S, Vij R, et al. Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. Nano Letters, 2003, 3(3): 397-401.

[16] Nieh T G, Wadsworth J. Superplastic behaviour of a fine-grained yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP). Acta Metallurgica et Materialia, 1990, 38(6): 1121-1133.

(责编 小城)