

以超重力熔铸新技术制备 Al_2O_3 陶瓷材料^{*}

裴 军^{1,2} 李江涛^{1,**} 梁 睿³ 宁晓山³

1. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084

摘要 通过对燃烧合成技术与超重力技术的集成, 发展了一种完全不同于粉末烧结技术的 Al_2O_3 陶瓷的非平衡制备新技术; 首先通过超重力场中的燃烧合成反应产生了由陶瓷-金属熔体组成的超高温混合熔体, 随后在超重力场中利用金属、陶瓷、气孔三相的密度差实现其快速、彻底的分离. 在超重力系数 $G \geq 200$ 的超重力场中所制备的陶瓷块体的相组成为单相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 随着超重力系数 G 的增加 Al_2O_3 陶瓷的密度增大, 最大密度达到 3.89 g/cm^3 ; 所制备的多晶 Al_2O_3 陶瓷中晶粒的(hk0)晶面沿所施加的超重力场方向表现出明显的织构化特征.

关键词 燃烧合成 Al_2O_3 陶瓷 超重力 织构

快速凝固技术是制备非平衡态金属材料的常用方法, 其过程特征是通过快速冷却的方法抑制形核, 从而获得金属的非晶态, 由此发展出的非晶带材已在制造配电变压器铁芯等现代工业方面获得了广泛应用. 但长期以来将金属材料的快速凝固技术用于制备陶瓷材料的研究工作报道很少, 原因在于陶瓷的非晶形成能力差, 形成非晶一般需要高达 $10^6 - 10^7 \text{ K/s}$ 的冷却速度, 这在工程上是很难实现的. 直到 2004 年, 美国学者 Rosenflanz 通过巧妙的组分调整得以在 10^3 K/s 的较低冷却速度下成功制备出了非晶 Al_2O_3 基陶瓷粉末(平均粒径小于 $140 \mu\text{m}$), 随后将该粉末在 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结即可实现完全致密化, 这种通过快速凝固技术制备的非晶 Al_2O_3 基陶瓷材料表现出优异的力学和光学性能: 其反射指数高达 1.8, 可透中波红外光, 硬度接近 19 GPa ^[1-3]. 随后, 日本学者通过对共晶或接近共晶成分的陶瓷熔体的快速凝固, 在仅为 $200 - 500 \text{ K/s}$ 的冷却速度下制备出直径 5 mm 的致密非晶态 Al_2O_3 基陶瓷, 该试样对可见光的透过率高达 85% ^[4].

非晶陶瓷的研究进展开辟了以非平衡制备技术

制备陶瓷材料研究的新领域, 被认为是陶瓷材料结构功能一体化研究的重大突破. 由此启发我们: 以铸造工艺制备陶瓷材料在原理上是可行的. 但长期以来, 粉末烧结技术一直是陶瓷材料的主流制备技术, 而以熔铸技术制备陶瓷材料的研究几乎为空白, 根本原因在于以下两个方面: 一是难以获得超高温以形成陶瓷熔体, 二是难以获得超快速冷却速度以避免晶粒长大, 因此铸造获得的陶瓷材料一般晶粒粗大, 性能劣化, 不具工程实用价值.

燃烧合成技术是近年来快速发展的材料制备新技术, 其中许多热剂型燃烧合成反应能够快速产生 3000K 以上的超高温燃烧温度, 这为获得陶瓷熔体提供了可能^[5-9]. 如果同时对熔体体系施以超重力作用, 即靠旋转造成一种稳定、可调的强大离心力场, 利用离心力强化传热传质^[10], 从而起到加速熔体中气孔排除和实现其快速冷却的作用, 则有可能通过铸造工艺而不是烧结工艺获得非平衡结构的陶瓷材料. 这里超重力场是相对于地球重力场而言的, 表征其大小的超重力系数(G)可用离心加速度与地球重力加速度 g 之比来衡量.

本文采用以上技术思路尝试制备具有非平衡结

2008-09-02 收稿; 2008-10-14 收修修改稿

* 国家“八六三”计划(批准号: 2006AA03Z112)和国家自然科学基金(批准号: 50772116)资助项目

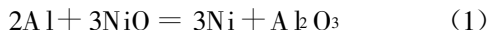
** 通信作者, E-mail: lj0012@vip.sina.com

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

构 Al_2O_3 陶瓷材料的可能性, 即, 采用铝热反应产生超高温, 使反应生成的产物(金属和陶瓷)处于熔融态, 同时施以超重力分离技术实现金属/陶瓷熔体的完全分离, 之后在超重力场作用下实现 Al_2O_3 陶瓷的熔铸致密化.

1 实验

实验用原料为: Al 粉(粒度: $44-75 \mu\text{m}$, 纯度 $> 98\%$) 和 NiO 粉末(粒度: $44 \mu\text{m}$, 纯度 $> 99.9\%$), 其配比按铝热反应方程式(1)来确定.



将 Al 粉和 NiO 粉的混合粉末以无水乙醇为介质在行星式球磨机上混合 2 h, 取出后放入烘箱烘干 12 h, 将干燥好的粉末 200 g 装入圆柱形高纯石墨坩埚中(内径 $\Phi 30 \text{mm} \times 100 \text{mm}$), 石墨坩埚置于不锈钢反应器中, 两者之间填充隔热材料, 然后将反应器固定于如图 1 所示的超重力反应装置的高速转子上, 转子材质为 Ni 基高温合金, 其另一端为配重块. 启动超重力反应装置, 将超重力系数 G 分别固定在 200, 400, 600 和 800 四个不同值, 相应的样品分别命名为 B1, B2, B3 和 B4. 待旋转稳定后启动点火装置, 通过给 W 螺旋丝通电加热引燃铝热剂发生燃烧合成反应, 之后持续约 20 min 再停机取出产物. 产物自然分离为陶瓷块体和金属块体. 将陶瓷块体沿平行和垂直于超重力方向切片、加工得到待测样品块体($10 \text{mm} \times 10 \text{mm} \times 5 \text{mm}$).

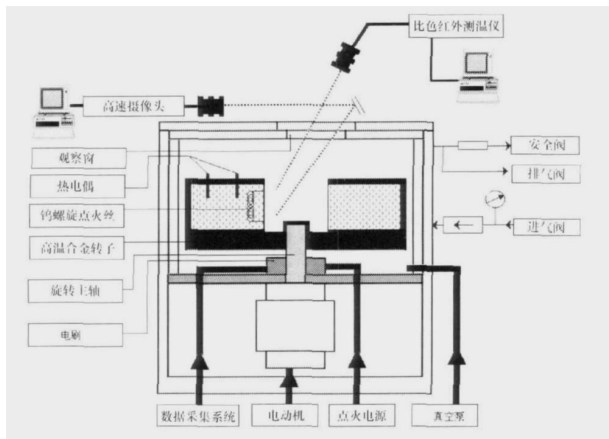


图 1 超重力燃烧合成装置示意图

采用 Archimedes 法分别测量块体的密度; 采用扫描电子显微镜 (SEM, HITACHIS-4300) 观察产物微观组织形貌; 采用日本理学 D/MaX-II B 型 X 射线分析仪对块体不同表面进行物相定量分析. 按式(2)计算得到织构系数 $TC_{(hkl)}$ 来表征 (hkl) 面的取向程度(织构化程度):

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}} \right\}^{-1} \quad (2)$$

式中 $I_{(hkl)}$ 为实验测得的 (hkl) 晶面对应衍射峰强度 $I_{0(hkl)}$ 为标准单相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末衍射强度 (JCPDS: $\text{Na} \ 46-1212$), n 为计算所采用的衍射峰的个数^[11].

2 结果与讨论

2.1 超重力场中陶瓷与金属的分离以及陶瓷相的致密化

由图 2 所示的陶瓷样品的 XRD 图谱可见, 在四种超重力系数下所获得的陶瓷样品均为单相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 与标准 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 图谱相比较无其他结晶相存在. 这表明在 $G \geq 200$ 的超重力场中足以实现陶瓷熔体和金属熔体彻底分离, 因此能够制备出单相的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷.

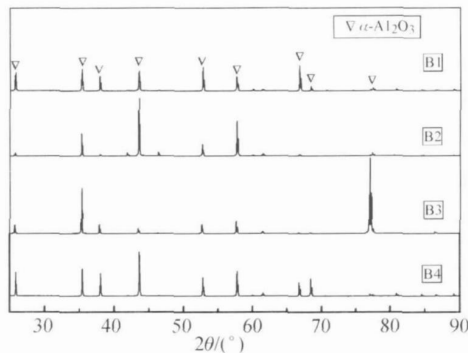


图 2 不同超重力系数 G 所制备的陶瓷样品 XRD 图谱

图 3 是所得到的陶瓷和金属的质量随超重力系数变化的关系曲线. 可见所得到的金属 Ni 锭的总质量基本不变, 但 Al_2O_3 陶瓷样品的质量却随着超重力系数的增加而逐渐增加. 这表明在实验所采用的超重力系数下, 虽然陶瓷熔体与金属熔体能实现彻

底分离, 但于 Al_2O_3 熔点高, 熔体粘度大, 容易粘着在石墨坩埚的侧壁上而引起质量损失. 这种现象在相对较小的超重力系数下表现的较为突出, 冷却后会得到一个筒状的 Al_2O_3 连续附着层; 而在较大的超重力系数下 Al_2O_3 熔体流动速度大, 粘附在坩埚侧壁上的 Al_2O_3 层明显变薄.

图 4 给出了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 块体的密度与超重力系数的关系. 在较低的超重力系数下制备的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 块体密度较小, 这是由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体中气孔排除速度较小, 在熔点以上温度的短暂停留时间内, 不足以完全排除掉所有的气孔, 随着超重力系数的增大, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体中气孔排除速度增大, 因而得到的样品越致密.

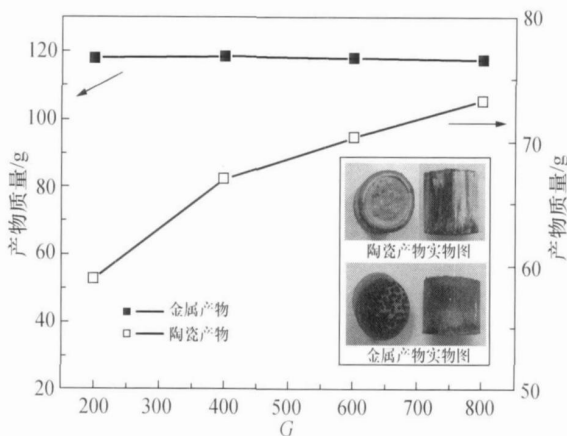


图 3 不同超重力系数 G 得到的陶瓷和金属产物质量变化图

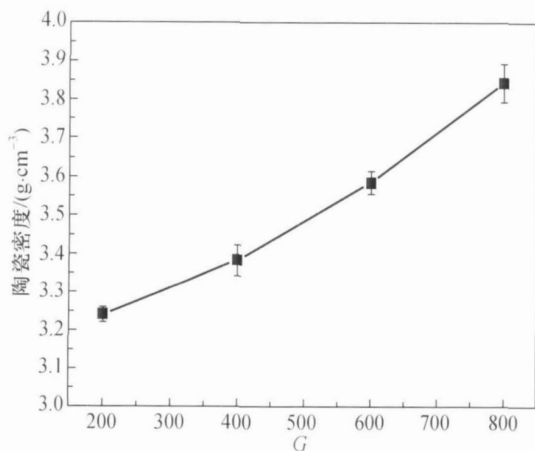


图 4 对应不同超重力系数 G 得到的陶瓷密度变化图

Al 和 NiO 体系的绝热燃烧反应温度高达 3524 K, 因此燃烧合成产物是由金属熔体、陶瓷熔体以及气孔三相组成. 这三种相组成在超重力场作用下会发生快速分离, 相分离速度遵循 Stocks 定律:

$$v = \frac{2}{9} \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\eta} a g r^2 \quad (3)$$

式中 v 为熔体中弥散相的沉积速度; r 为弥散相的半径; a 为离心力; ρ_1 为弥散相的密度; ρ_2 为熔体相的密度; η 为熔体相的动力粘度.

假设熔体相中弥散相为球形, 平均尺度取为 $10 \mu\text{m}$, 可在瞬时达到最大速度并且金属熔体及陶瓷熔体粘度不随温度变化而变化^[12,13], 则根据(3)式计算可知: $G=800$ 时, 制备 20 mm 厚陶瓷样品需要的时间小于 0.1 s; 陶瓷熔体中气泡的位移量为 20 mm 时所需时间约为 5 s, 也就是说, 实现陶瓷熔铸致密化的时间仅为 5 s, 这是超重力熔铸 Al_2O_3 陶瓷得以实现致密化的原因所在.

应当提及本文研究的超重力熔铸 Al_2O_3 陶瓷技术与此前许多学者致力于开发的燃烧合成陶瓷内衬复合钢管工艺的基本原理相似, 但技术思路迥异, 后者为了追求好的陶瓷-金属界面结合强度, 一般将超重力系数 G 限制在 200 以内, 目的是形成成分渐变的界面; 而本文则在更高的超重力系数下进行材料合成, 超重力场起到了两个不可替代的重要作用: 一是实现了陶瓷-金属熔体的完全分离; 二是提高了陶瓷熔体中气孔的排除速度, 得到了致密的 Al_2O_3 陶瓷.

2.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的织构特征及微观结构表征

图 5 和 6 分别为 B1 和 B4 样品在垂直于超重力方向(T)和平行于超重力方向(P)的 XRD 图谱, 其中 B1 样品在 T 和 P 两个方向上各个衍射峰强度没有明显区别, 而 B4 样品在 T 和 P 两个方向上衍射峰强度差异明显, 在 T 方向上($hk0$)衍射峰强度较大, 而在 P 方向上未发现($hk0$)衍射峰.

表 1 是根据图 5 和 6 的衍射峰强度计算得到的不同晶面的织构系数 $TC_{(hkl)}$, 从中看出: B1 样品中各个晶面在 T 方向上和 P 方向上的织构系数相当; 而 B4 样品中, 与 c 轴平行的($hk0$)面: (110), (300)和(220), 在垂直于超重力方向的织构系数分

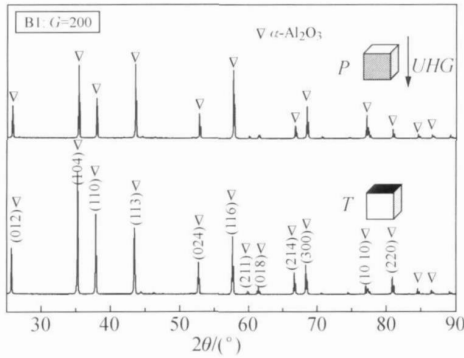


图 5 B1 样品在平行于超重力场(P)方向和垂直于超重力(T)方向上 X 射线衍射图谱

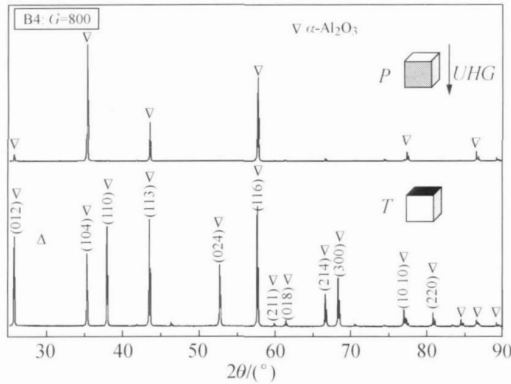


图 6 B4 样品在平行于超重力场(P)方向和垂直于超重力(T)方向上 X 射线衍射图谱

表 1 由 XRD 衍射峰强度计算出的 Al_2O_3 样品在垂直于(T)和平行于(P)超重力方向(hkl)面的织构系数 $TC_{(hkl)}$

$TC_{(hkl)}$	Sample					
	B1			B4		
	T	P	ΔTC_1	T	P	ΔTC_4
(012)	0.50	0.52	0.02	0.83	0.23	0.60
(104)	0.59	0.52	0.07	0.30	1.83	1.53
(110)	1.79	1.37	0.42	1.98	0.00	1.98
(113)	0.48	0.80	0.32	0.68	0.92	0.24
(024)	0.45	0.52	0.07	0.76	0.00	0.76
(116)	0.31	0.55	0.24	0.57	1.48	0.91
(018)	0.29	0.19	0.10	0.20	0.00	0.20
(214)	0.46	0.42	0.04	0.60	0.23	0.37
(300)	0.51	0.86	0.35	0.77	0.00	0.77
(1010)	0.17	0.59	0.42	0.25	0.00	0.25
(220)	4.28	3.50	0.78	3.15	0.00	3.15

别为 1.98、0.77 和 3.15，而平行于超重力方向这三个晶面对应的织构系数都为 0。这表明 $G=800$ 时， $\alpha-Al_2O_3$ 晶粒的 c 轴沿垂直于超重力方向上发生了择优取向，形成具有织构特征的 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷块体。

如图 7 所示，所制备的样品 B4 表层及内部晶粒的排列规则有序，晶粒平均尺寸约 $50\mu m$ ，表层的晶粒为排列一致的晶体学刻面特征，这与文献 [11] 报道的采用激光熔融表面处理 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷的表面形貌特征类似，这种刻面形貌的形成与超重力场中燃烧合成非平衡制备过程密切相关，有关其形成机制的研究将另作报道。这种织构特征为充分利用 Al_2O_3 陶瓷各向异性提供了可能，也展示了超重力场中燃烧合成熔融铸造技术在陶瓷材料制备上的应用前景。

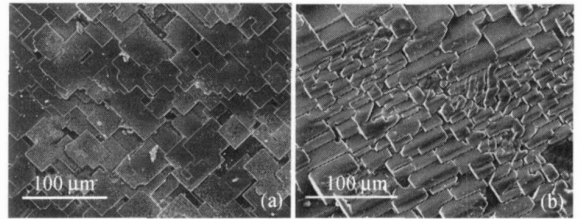


图 7 样品 B4 的微观组织形貌观察

(a) 为样品上表面晶粒分布；(b) 为样品内部垂直于超重力方向上晶粒分布

3 结论

通过对燃烧合成技术与超重力技术的集成，发展了一种在超重力场中通过燃烧合成熔铸获得致密的 Al_2O_3 陶瓷的非平衡制备技术；其过程实质是通过燃烧合成反应产生的超高温获得金属与陶瓷的过热熔体，随后在超重力场中利用金属、陶瓷、气孔三相的密度差实现其快速、彻底的分离；在超重力系数 G 大于 200 时，可以成功制备出单相致密的 Al_2O_3 陶瓷，与传统烧结工艺制备的 Al_2O_3 陶瓷的明显差异在于超重力场熔铸制备的 Al_2O_3 陶瓷中晶粒具有明显的强织构特征。

参 考 文 献

1 Evans JRGJ. Seventy ways to make ceramics. J Eur Ceram Soc 2008, 28 (7): 1421-1432

2 Rosenflanz A, Frey M, Endres B, et al. Bulk glasses and ultra-

- hard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides. *Nature*, 2004, 430 (7001): 761—764
- 3 Araki S, Yoshimura M. Fabrication of transparent ceramics through melt solidification of near eutectic compositions in HfO_2 - Al_2O_3 - GdAlO_3 system. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26 (15): 3295—3299
 - 4 Balasubramanian S, Keshavan H, Cannon WR. Sinter forging of rapidly quenched eutectic Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)-glass powders. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(8): 1359—1364
 - 5 Kubo H, Otsuka H, Farjami S et al. Characteristics of Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloys in centrifugal casting. *Scripta Mater*, 2006, 55(11): 1059—1062
 - 6 Löffler JF, Johnson WL. Processing of metallic glass-forming liquids under ultra-high gravity. *Mate Sci Eng A*, 2004, 375—377: 341—345
 - 7 Merzhanov A. Materials from controlled exothermic reactions. *Adv Mater*, 1990, 2(12): 570—572
 - 8 Wang LL, Munir ZA, Maximov YM. Review thermite reactions; their utilization in the synthesis and processing of materials. *J Mater Sci*, 1993, 28: 3693—3708
 - 9 Osamu Odawara and Jun Ikeuchi. Ceramic composite pipes produced by a centrifugal-exothermic process. *J Am Ceram Soc* 69 (1986) C—80
 - 10 Yukhvid VI. The Effect of Gravity on The Self-Propagating High temperature Synthesis. First Russian-Japanese Workshop on SHS. Japan, 1998
 - 11 Hanimkar SP, Dahotre NB. Crystallographic and morphological textures in laser surface modified alumina ceramic. *J Appl Phys*, 2006, 100: 024901—6
 - 12 Hinton R, Dobrota M. Density Gradient Centrifugation. Holland north-Holland Biomedical Press, 1976, 23—34
 - 13 特克道根 E T. 高温工艺物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1988, 162—168