

·分类号: XXX

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210210107

氧化铝陶瓷微结构调控及增韧机制研究

Microstructure regulation and toughening mechanism of alumina ceramics

学生姓名: 张广源

指导教师: 陶锋、刘大钊

专 业: 材料科学与工程

研究方向: 氧化铝陶瓷

论文答辩日期: 2024 年 6 月 30 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期：2023 年 6 月 1 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日期：2023 年 6 月 1 日

日期：2023 年 6 月 1

日

氧化铝陶瓷微结构调控及增韧机制研究

摘 要

氧化铝陶瓷因其硬度高、耐高温、耐侵蚀等优点成为现代新材料的重要组成部分，广泛应用于医学、航天，机械、化工等领域。然而氧化铝陶瓷材料的本征脆性严重制约了陶瓷材料在更多领域的应用。本论文首先采用熔盐法制备两种不同形貌的氧化铝粉体，探究不同煅烧温度对粉体的微观结构、物相组成成分和粒径分布的影响，对粉体的生长机理进行讨论。其次以两种粉体为原料制备各向同性氧化铝陶瓷和层状氧化铝陶瓷，探究不同热压烧结温度对氧化铝陶瓷微观形貌、致密度、力学性能的影响，揭示了陶瓷的增韧机理。主要结论如下：

1.采用熔盐法制备了花状结构和片状结构的氧化铝粉体，探究了煅烧温度对氧化铝粉体微观形貌、物相成分和粒径分布的影响。结果表明：在煅烧温度为 600-1100 °C 范围内，800-1100 °C 成功得到花状氧化铝粉体，900-1100 °C 得到片状氧化铝粉体；粉体主要成分均为 α - Al_2O_3 ；花状氧化铝形核后在熔盐介质中堆叠团聚，然后以螺型位错生长机制沿不同取向定向长大，最后形成由片状氧化铝单元螺旋组装的花状结构，片状氧化铝晶核以螺型位错生长机制定向长大；随着温度升高，800-1100 °C 制备的花状结构粉体粒径逐渐减小，依次为 13 μm 、10 μm 、8 μm 和 6 μm 。片状粉体的平均粒径逐渐增大，依次为 6 μm 、10 μm 和 10.5 μm 。

2.以花状结构粉体为原料制备了各向同性氧化铝陶瓷，以片状结构粉体为原料制备了层状氧化铝陶瓷。探究了热压烧结温度对氧化铝陶瓷微观形貌、致密度和力学性能的影响。结果表明：在 1100 °C、

1200 °C和 1300 °C的热压烧结温度下，氧化铝陶瓷的致密度均逐渐增大；随着烧结温度的升高，氧化铝陶瓷基体内部形成了大量的氧化铝强结合界面。各向同性陶瓷基体中花状结构演变为交叉的片层状结构，最后变为尺寸较大的块状结构。层陶瓷基体中颗粒厚度逐渐增大；1300 °C烧结制备的各向同性氧化铝陶瓷的强度、韧性和断裂功最大，分别为 456.4 MPa、 $6.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 80 J/m^2 。1200 °C制备的层状氧化铝陶瓷具有最高的断裂韧性： $8.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，1300 °C制备的层状陶瓷具有最高强度和最大断裂功：600.4 MPa 和 1503 J/m^2 。

关键词：氧化铝粉体，熔盐法，氧化铝陶瓷，力学性能，增韧机理

MICROSTRUCTURE REGULATION AND TOUGHENING MECHANISM OF ALUMINNA CERAMICS

ABSTRACT

Alumina ceramics have emerged as a crucial component of modern advanced materials owing to their exceptional hardness, high temperature resistance, and corrosion resistance, finding extensive applications in various fields such as medicine, aerospace, machinery, and the chemical industry. Nevertheless, the inherent brittleness of alumina ceramic materials significantly limits their utility in diverse sectors. This study initially synthesized two different morphologies of alumina powders using the molten salt method, investigating the impact of varying sintering temperatures on the microstructure, phase composition, and particle size distribution of the powders, while also delving into the growth mechanism of the powders. Subsequently, isotropic alumina ceramics and layered alumina ceramics were fabricated utilizing the aforementioned powders as raw materials, examining the influence of distinct hot-pressing sintering temperatures on the microstructure, density, and mechanical properties of alumina ceramics, and elucidating the toughening mechanism employed by the ceramics. The key findings are summarized as follows:

1. Alumina powders with flower-like and platelet structures were prepared by molten salt method. The effects of calcination temperature on the microstructure, phase composition and particle size distribution of alumina powders were investigated. The results show that, in the

calcination temperature range of 600-1100 °C, the flower-like alumina powder was obtained at 800-1100 °C, and the platelet alumina powder was obtained at 900-1100 °C. The main components of two powders were α - Al_2O_3 ; After nucleation, the flower-like alumina is stacked and aggregated in molten salt medium, and then grows in different orientations by spiral dislocation growth mechanism, and finally forms the flower-like alumina unit. The platelet alumina crystal nuclei grow in a directional manner through a spiral dislocation growth mechanism. With the increase of temperature, the particle size of the flower-like powder prepared at 800-1100 °C gradually decreased to 13 μm , 10 μm , 8 μm and 6 μm in order. The average particle size of the flake powder gradually increased, and was successively 6 μm , 10 μm and 10.5 μm .

2. Isotropic alumina ceramics were prepared by using flower structure powder as raw material, and layered alumina ceramics by using platelet structure powder as raw material. The effects of hot-pressing sintering temperature on the microstructure, density and mechanical properties of alumina ceramics were investigated. The results show that the density of alumina ceramics increased gradually at hot pressing sintering temperatures of 1100 °C, 1200 °C and 1300 °C. With the increase of sintering temperature, a large number of strong bonding interfaces of alumina were formed inside the alumina ceramic matrix. In the isotropic ceramic matrix, the flower-like structure changes to cross lamellar structure and finally to large block structure. The thickness of particles in the layered ceramic matrix increased gradually. The strength, toughness and fracture work of isotropic alumina ceramics sintered at 1300 °C are the highest, which are 456.4 MPa, 6.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and 80 J/m^2 , respectively. The layered alumina ceramic prepared at 1200 °C has the highest fracture toughness: 8.3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, and the layered ceramic prepared at 1300 °C has

the highest strength and maximum fracture work: 600.4 MPa and 1503 J/m².

Guangyuan Zhang (Materials Science and Engineering)

Supervised by Feng Tao and Dazhao Liu

KEY WORDS: Alumina powder, Molten salt method, Alumina ceramics, Mechanical properties, Toughening mechanism

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 前言	1
1.2 氧化铝概述.....	2
1.2.1 氧化铝的性质与结构	2
1.2.2 氧化铝陶瓷性能	4
1.3 氧化铝粉体的制备方法	5
1.3.1 溶胶-凝胶法.....	5
1.3.2 机械粉碎法	6
1.3.3 熔盐法	6
1.4 氧化铝陶瓷的制备与强韧化方法	7
1.4.1 氧化铝陶瓷的制备	7
1.4.2 氧化铝陶瓷强韧化方法	8
1.5 课题的研究目的和内容	11
第 2 章 实验原料、仪器设备及测试方法.....	13
2.1 实验原料	13
2.2 实验设备	13
2.3 测试方法	14
2.3.1 X 射线衍射分析 (XRD)	14
2.3.2 扫描电子显微镜分析 (SEM)	14
2.3.3 激光粒度分析	15
2.3.4 电子式万能试验机	15
2.4 力学性能测试及表征	16
2.4.1 室温弯曲强度和断裂韧性	16
2.4.2 室温断裂韧性	17
2.4.3 断裂功	17

第 3 章 氧化铝粉体制备与表征	18
3.1 引言	18
3.2 花状氧化铝粉体的制备与表征	18
3.2.1 花状氧化铝的制备工艺	18
3.2.2 煅烧温度对花状氧化铝粉体组织结构的影响	19
3.2.3 花状氧化铝粉体的生长机制	24
3.3 片状氧化铝粉体的制备与表征	25
3.3.1 片状氧化铝的制备工艺	25
3.3.2 煅烧温度对片状氧化铝粉体组织结构的影响	26
3.3.3 片状氧化铝粉体的生长机制	31
3.4 本章小结	31
第 4 章 氧化铝陶瓷的制备及力学性能研究	33
4.1 引言	33
4.2 各向同性氧化铝陶瓷的制备	33
4.2.1 氧化铝陶瓷的制备流程	33
4.2.2 各向同性氧化铝陶瓷微观形貌分析	34
4.2.3 各向同性氧化铝陶瓷力学性能及增韧机制分析	38
4.3 层状氧化铝陶瓷制备	41
4.3.1 氧化铝陶瓷的制备流程	41
4.3.2 层状氧化铝陶瓷微观形貌分析	42
4.3.3 层状氧化铝陶瓷力学性能及增韧机制分析	46
4.4 本章小结	48
第 5 章 结论	50
参考文献	52
攻读硕士学位期间学术成果	60
致谢	61

第 1 章 绪论

1.1 前言

陶瓷材料因其高强度、高硬度、耐腐蚀、耐高温等性能已成为现代新材料领域的重要组成部分，同时成本低、原料来源广、高温力学性能优异等特点使其被广泛应用于冶金、化工、电子、机械、航空航天等国民生活领域。结构陶瓷是众多陶瓷中的一种，具有优异的性能^[1-5]，制备结构陶瓷时一般采用精确控制合成的原料，通过结构设计和技术加工，最终得到的具有优良特性，满足使用要求的结构陶瓷。除此之外，结构陶瓷能够在 1000 °C 以上的高温条件下服役，同时还能够保持高强度、高耐腐蚀性和较低的低密度，因此结构陶瓷常在一些极端复杂苛刻的条件下被使用。

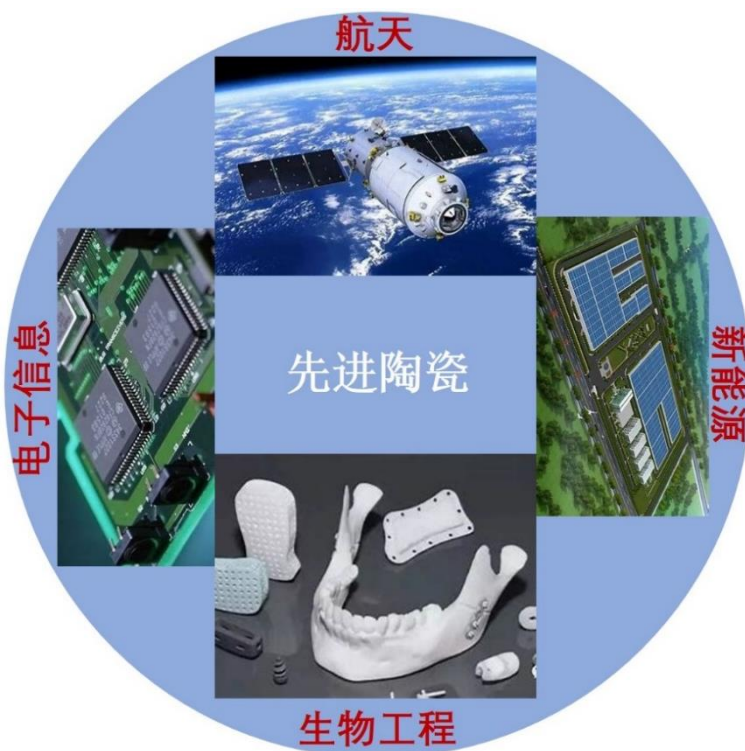


图 1-1 结构陶瓷的应用

1.2 氧化铝概述

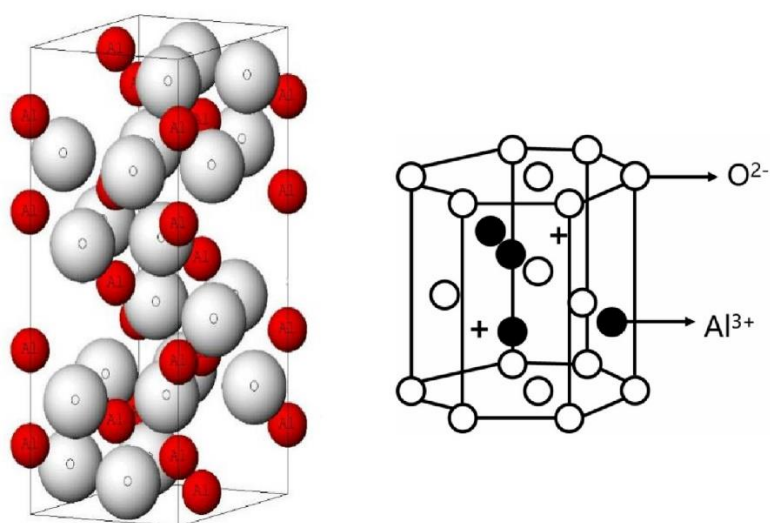
氧化铝陶瓷的性能参数^[6]如表 1-1 所示，氧化铝陶瓷本身的优异性能使其在结构材料领域、耐火材料领域、光学领域、电子领域和生物领域发挥了重要的作用^[7-10]。同时氧化铝陶瓷具有优异的高温性能，在高温下仍能保持高的电阻系数和介电常数，以及低的损耗因子，在早期主要作为电火花绝缘体来使用^[11-14]。近年来，氧化铝被制备成满足使用要求的陶瓷薄膜，氧化铝薄膜质量轻、加工精度高且性能稳定，被广泛应用在电子领域，例如介电元件、封装材料、半导体基板等^[15]。在电子电器领域，氧化铝陶瓷作为陶瓷管壳以及半导体电容器在微波管和集成电路中被广泛使用^[16-18]。除此之外，氧化铝陶具有较高的耐酸碱性，在一些特殊领域被广泛应用。例如：化工管道中的阀门、飞机上的油管等。氧化铝陶瓷还表现出良好的透光性和耐磨性，通常被生产成高压钠灯的灯罩、人造宝石、固态激光器和光学激活元器件使用^[19-23]。

表 1-1 氧化铝陶瓷的性能参数

性能	数值	性能	数值
密度 (g/cm^3)	3.9-3.98	折射率	普通光 $N_0=1.768$
抗弯强度 (MPa)	≥ 290	最高使用温度	2000
气孔率	< 0.1	发光率	0.1 (1600 $^{\circ}\text{C}$)
比热 ($\text{Kcal/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$)	0.181 (25 $^{\circ}\text{C}$)	体电阻 (Ω/cm)	10^{16} (25 $^{\circ}\text{C}$)
热导率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	0.4 (25 $^{\circ}\text{C}$)	介电常数 (V/cm)	4.8×10^5
热膨胀系数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	7.9-8.8	磁化率	2.1×10^{-7}
光吸收率 (cm^{-1})	0.2	抗压强度 (MPa)	≥ 850

1.2.1 氧化铝的性质与结构

据文献报道，氧化铝拥有 11 种同质异形体，有 α^- 、 β^- 、 γ^- 、 δ^- 、 θ^- 、 ζ^- 、 η^- 、 ρ^- 、 χ^- 、 H 和 γ ，其中加热过程中的过渡相为 δ^- 、 θ^- 、 ρ^- 、 χ^- 、 ζ 和 H 。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为氧化铝的高温稳定相，即刚玉相，除了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之外， $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也是较为常见的氧化铝晶相^[24-26]。

图 1-2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构图

(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的基本性质如表 1-2 所示, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 俗称刚玉, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是白色晶体, 是一种最常见和最稳定氧化铝晶型。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构密排堆积的三方晶系, 图 1-2 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构示意图。氧离子在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中堆叠排列, 呈密排六方结构, 为 ABAB... 二层重复, 铝离子填充在密排六方结构间隙处, 与氧离子构成若干八面体结构。但是铝离子无法将氧离子八面体间隙填满, 因为在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中, 氧离子和铝离子比例为 3: 2, 铝离子只能填充 2/3 的间隙。相邻两个八面体共用一个面, 无数个 AlO_6 八面体通过共面结合构成整个大“分子”晶体。在该离子晶体结构中, 氧离子和铝离子之间的键合作用强, 晶格能大, 因此 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的物理化学性质非常稳定, 同时具有良好的机械力学性能和耐腐蚀性, 在研磨材料、耐火材料和集成电路基板等领域被广泛应用^[27-30]。

表 1-2 氧化铝的性能参数

基本性质	参数值
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	2050
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.68
抗弯强度/MPa	300-480
抗压强度/MPa	380-350
弹性模量/GPa	366-410
维氏硬度/GPa	18
相对介电常数	9

(2) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种铝酸盐, 是由金属氧化物和氧化铝组成的复合化合物, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的化学式可以近似表达为 $\text{RO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{R}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, R_2O 代表 CaO 和

MgO 碱性金属氧化物, RO 代表主要是 K_2O 和 Na_2O 的碱土金属氧化物。其结构与 $\alpha-Al_2O_3$ 晶体氧原子的紧密堆积排列不同, 层状尖晶石结构单元以交替形式堆积构成了 $\beta-Al_2O_3$ 晶体, 金属离子则呈立方紧密堆积排列, 可以在平面层内快速扩散, 因此 $\beta-Al_2O_3$ 晶体可以导电, 是一类重要的固体电解质。因此可以利用 $\beta-Al_2O_3$ 来制备钠-硫电池中的固态电解质隔膜材料, 还可以起到离子导电和隔离电池阴阳两极的重要作用^[31-32]。除此之外, $\beta-Al_2O_3$ 还可以用作耐火材料以及电子领域中, 如用于电子手表、照相机和心脏起搏器等器件中^[33]。

(3) $\gamma-Al_2O_3$ 是最常用的过渡态氧化铝, 在自然界中不存在, $\gamma-Al_2O_3$ 属于尖晶石结构, 在立方晶系中紧密堆积, 铝离子无序分布在氧离子构成的八面体和四面体间隙中^[34]。 $\gamma-Al_2O_3$ 的制备工艺简单, 一般在 $500\sim 700^\circ C$ 范围内就可形成。 $\gamma-Al_2O_3$ 不溶于水, 可溶于酸碱。 $\gamma-Al_2O_3$ 晶体晶粒的粒径很小, 通常在 $5\sim 10nm$ 。此外, $\gamma-Al_2O_3$ 粉体还是一种重要的多孔性物质, 其比表面积较大, 具有吸附性能好、化学反应活性大和催化性好等优点, 在石油化工和环境保护领域常被用作吸附剂、干燥剂和催化剂的载体^[35-36]。

1.2.2 氧化铝陶瓷性能

(1) 耐酸碱性能, 氧化铝陶瓷与酸碱均不发生反应, 具有很高的化学稳定性, 即使是酸性极强的 HF 酸也不能对氧化铝陶瓷造成损害。氧化铝陶瓷超高的耐酸碱性使其在化学工业领域被广泛使用^[37]。

(2) 热物理性质, 氧化铝在高温下不会发生晶型转变, 随着外部温度的升高, 氧化铝陶瓷的热膨胀系数不发生改变, 而线膨胀系数变化较小。通过烧结制备的气孔率为 0 的氧化铝陶瓷, $1000^\circ C$ 时的热导率相比于 $20^\circ C$ 时热导率的数值降低了 80%, 说明温度的升高会导致氧化铝陶瓷的导热能力的降低^[38]。

(3) 力学性能, 通过烧结制备的 Al_2O_3 陶瓷属于多晶材料, 其强度受到陶瓷基体中的成分和陶瓷结构的影响。除此之外, 氧化铝晶体的形貌和烧结活性也在很大程度上影响着氧化铝陶瓷的强度, 晶粒越细小、烧结活性越高的氧化铝粉体制备的陶瓷更容易烧结致密, 从而使氧化铝陶瓷表现出较高的力学性能^[39]。

1.3 氧化铝粉体的制备方法

1.3.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是为常用的制备氧化铝粉体的方法，其过程如图 1-3 所示，在特定溶液中溶入有机或者无机铝盐，混合搅拌均匀后加入水，此时发生水解和缩聚反应形成溶胶，溶胶经过陈化干燥过程变为蓬松的凝胶（氧化铝前驱体）。对氧化铝前驱体进行研磨、煅烧、水洗和烘干过程就得到了氧化铝颗粒^[40]。

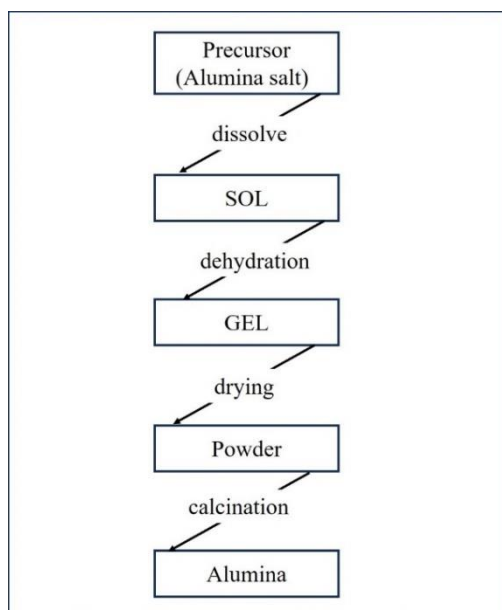
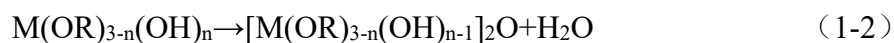
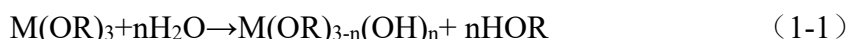


图 1-3 溶胶-凝胶法制备氧化铝的工艺流程

水解反应 1-1 和聚合反应 1-2 是溶胶-凝胶过程中主要发生的两类反应：



反应式中 R 为有机基团，M 为金属元素。溶胶-凝胶法制备的粉体能够在保证粉体高纯度的同时，还能保证制备的粉体拥有较小的和较均匀的粒径尺寸，因此被广泛应用于制备氧化铝粉体。除此之外，氧化铝纤维和其他形貌的氧化铝也可以通过溶胶-凝胶法制备得到。但是溶胶-凝胶法制备粉体的周期较长，在制备粉体过程中会产生有毒气体，且原料有机铝盐的价格昂贵，这些缺点在一定程度上限制了溶胶-凝胶法的使用^[41-42]。

Rogojan 等人^[43]以氯化铝和三异丙酸铝为前驱体，采用溶胶-凝胶法制备了 α - Al_2O_3 粉体。结论证明：在 1000 °C 下合成的氧化铝粉体比在其他温度下获得的

粒径较大，粉体具有更好的性能。M. Shojaie-Bahaabad 等人^[44]以价格低廉的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和铝粉为原料，采用简单的水溶胶-凝胶法制备了 Al_2O_3 粉体。结果表明，凝胶在煅烧温度为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。

1.3.2 机械粉碎法

机械粉碎法^[45]是将原料在球磨机、行星磨等粉碎设备中直接粉碎-研磨，从而获得超细粉体的方法。在研磨过程中，球磨机的转动为原料和球磨珠提供了充分的机械能，使原料和球磨珠发生强烈撞击，随后原料在活化后发生化学反应生成氧化铝颗粒。Masoud Bodaghi 等人^[46]通过在行星球磨机中研磨赤铁矿(Fe_2O_3)和铝(Al)的混合物，在室温下发生机械化学反应合成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。实验结果表明，采用机械粉碎法制备的氧化铝颗粒，机械化学反应通常在 2h 内完成，一般情况下，制备的氧化铝颗粒粒径会随着球磨时间的增加而逐渐降低。相比于其他方法，机械粉碎法的操作和原理都比较简单，但缺点也很明显，机械粉碎法很难保证制备粉体颗粒的纯度，且制备的粉体形貌不规则、粉体尺寸不均匀。

1.3.3 熔盐法

熔盐法制备氧化铝的过程如图 1-4 所示，首先将原料在高温条件下溶解于熔盐液相中，液相环境更有益于熔盐反应的充分进行和晶体的大量形核，形核后的晶体随着温度的降低逐渐长大析出，得到氧化铝粉体^[47-49]。熔盐法能够有效的降低粉体的反应温度，在低温下制备出形貌可控、尺寸分布均匀以及分散性较好的粉体。

孙敬会等人^[50]以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 作为铝源，以钠盐和钾盐作为熔盐，采用熔盐法制备了形貌规则、分散性良好的氧化铝粉体，探究了煅烧温度、熔盐类型以及保温时间对氧化铝粉体形貌和粒径尺寸的影响。Huang 等人^[51]在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下通过固态反应合成碳酸铝铵氢氧化物(AACH)前驱体，在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧条件下制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。Chen 等人^[52]以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料，采用熔融盐合成法合成了不同粒径和形态的片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。通过 SEM、XRD、EDS 等表征仪器研究了片状氧化铝的形成机理以及不同含钛添加剂(TiOSO_4 、TBOT、 TiO_2)对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体生长的

影响。结果表明：3 种含钛添加剂均可获得纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，但不同的钛源对片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的直径、厚度和形貌影响较大。添加 TiOSO_4 添加剂使氧化铝粉体的直径最大，而添加 TiO_2 添加剂会使氧化铝粉体直径大大减小。钛离子的分布差异影响了晶面在直径和厚度方向上的生长速度，从而导致了氧化铝粉体的不同形貌。

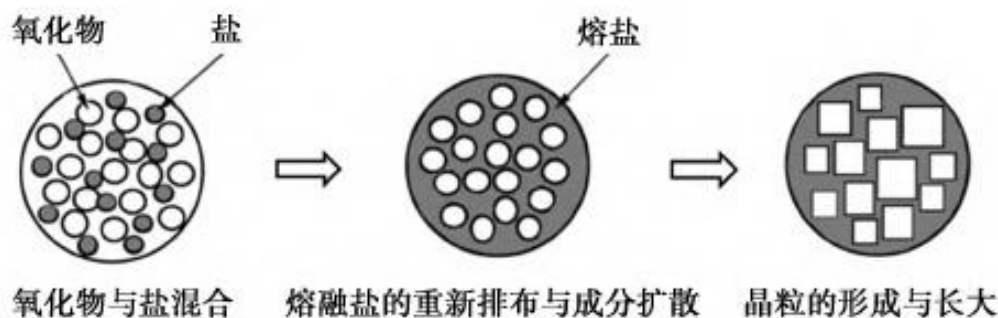


图 1-4 熔盐法制备氧化铝的过程^[53]

对比上述氧化铝粉体制备常用的三种方法，熔盐法具有产率高，操作简便，制备的粉体形貌规则统一等优点，合理的熔盐体系能够很好的避免有毒有害气体的产生，所以熔盐法在氧化铝粉体制备方面表现出巨大的潜力。

1.4 氧化铝陶瓷的制备与强韧化方法

1.4.1 氧化铝陶瓷的制备

(1) 放电等离子烧结

放电等离子烧结是一种能够在短时间内将陶瓷材料加热到烧结温度的方法^[54-55]，并且在升温过程中能够使陶瓷基体中的每一个颗粒都受热均匀，可以在比较短时间内制备出晶粒细小且致密度较高的陶瓷。

Liu 等人^[56]采用放电等离子烧结(SPS)技术制备了氧化铝陶瓷。研究了 SPS 输出功率对氧化铝陶瓷致密化、显微组织和弯曲强度的影响。结果表明，使用几个离散的高振幅单元作为加热功率，显著改善了在致密化早期阶段的氧化铝颗粒的密度，从而使材料的微观结构更加均匀。所得氧化铝陶瓷的弯曲强度更高。Tamura 等人^[57]采用放电等离子烧结(SPS)对氧化铝晶须增强氧化铝陶瓷致密化进行了研究，从而获得细晶组织，研究了晶须的加入对陶瓷室温力学性能的影响。

结果表明,晶须的加入对氧化铝的烧结性能有一定的影响,其原因是晶须阻碍了氧化铝的重排。此外,由于强刚体边界的晶须网状结构的存在,使氧化铝基体颗粒的内应力降低。除此之外,在适当的 SPS 条件下,氧化铝晶须含量在 3wt %和 10wt %之间时可以获得接近全致密和细晶粒的氧化铝陶瓷。

(2) 微波烧结

微波烧结利用微波在电磁场中的损耗对材料进行加热,直接把材料加热到烧结温度,温度提升速度快,烧结得到的陶瓷致密^[58-59]。

Bian 等人^[60]采用纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体,通过微波烧结和常规无压烧结制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷。研究了微波烧结和常规无压烧结对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷致密化、组织和性能的影响。结果表明:与常规烧结相比,微波烧结制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷具有烧结时间短、致密化程度高、密度大、显微组织细而均匀、力学性能优异等特点。Yan 等人^[61]采用两步微波烧结法制备了亚微米晶粒的氧化铝陶瓷。研究了微波烧结过程中氧化铝的微观结构演变和致密化动力学。氧化铝陶瓷在 1100 °C 以下的主要致密化机制是晶界扩散,而在 1200~1300 °C 的主要致密化机制是体积扩散。氧化铝晶粒生长的平均活化能为 52.36 kJ/mol,在保温时间为 10 min 时,晶粒生长的最小活化能为 48.32 kJ/mol。

(3) 热压烧结法

热压烧结就是将粉末在模具中压实,并在两个成型柱塞之间单轴压制,同时加热到烧结温度来制备陶瓷的一种方法。

Liu 等人^[62]采用热压烧结工艺制备了均匀分散的碳纤维(CF)增韧氧化铝基复合陶瓷。系统研究了 CF 含量对复合材料微观形貌、电导率和负介电常数的影响。结果表明,复合材料的电导率随 CF 含量的增加而增加,阻抗模量随之降低。Liu 等人^[63]采用热压烧结法制备了在室温下具有高强度和高韧性的各向同性氧化铝陶瓷,陶瓷表现出非脆性断裂行为,制备的氧化铝陶瓷强度为 405.4 MPa,韧性为 $5.62 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

1.4.2 氧化铝陶瓷强韧化方法

陶瓷材料与金属材料不同的是,陶瓷材料基体中主要存在强离子键和共价键,

不含有独立的滑移系,因此不具备金属材料的塑性变形能力,故而本征脆性极大^[64-68];而作为结构件,陶瓷材料在服役过程中具有极大的缺陷敏感性和极低的损伤容限。在实际使用中,陶瓷材料承受载荷超过一定范围时,内部会由于内应力形成一系列的微裂纹,这些微裂纹可以消耗应力所带来的能量。当外部作用力足够大时,陶瓷基体中的内应力会使微裂纹的数量增多,微裂纹相互连接形成大裂纹,最终导致宏观裂纹的产生,造成不可预期的灾难性断裂。因此如何实现陶瓷材料的强韧化是促进其广泛应用的研究重点。

陶瓷材料的强韧化主要包括相变增韧、颗粒增韧、仿生结构增韧、晶须和纤维增韧等。在陶瓷断裂过程中,通过诱导裂纹偏转、分叉、增韧相桥联和拔出等行为产生裂纹尖端屏蔽效应,提高裂纹偏转阻力和增大裂纹扩展驱动力,从而延缓材料失效过程,促进能量耗散,提高陶瓷材料力学性能^[69-73]。

(1) 晶须和纤维增韧

晶须和纤维增韧是目前陶瓷增韧领域的研究热点,很多研究先对晶须或者纤维进行改性,然后将改性后的纤维与陶瓷基体进行复合,以达到提升陶瓷基复合材料力学性能的目的。陶瓷发生断裂时,纤维和晶须通过拔出、偏转和钉扎的方式来阻止裂纹的扩展,在陶瓷断裂过程中耗散更多的能量,达到增韧的作用^[74]。碳纤维、SiC 纤维、B 纤维是目前研究中最常用的增强纤维^[75]。

Liu 等人^[76]采用碳热还原法制备了一种原位生长 TiC 晶须增韧 Al_2O_3 陶瓷基复合材料,该复合材料分别通过在氧化铝基粉末中原位合成 TiC 晶须和热压烧结两个步骤制备。复合材料中 TiC 含量占体积的 40 %。实验结果表明,该复合材料的弯曲强度为 780.9 MPa,断裂韧性为 $7.27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,原位生长晶须增韧陶瓷的制备工艺可显著提高 Al_2O_3 基复合材料的力学性能。Zhao^[77]等人采用在 Al_2O_3 基体粉末中原位合成 TaC 晶须和热压法制备了 TaC 晶须原位增韧 Al_2O_3 陶瓷基复合材料。详细研究了复合材料的制备工艺、组织和增韧机理。采用碳热还原技术,在 Al_2O_3 基体粉末中原位合成了直径为 0.2~1 μm 、径厚比为 10~30 的 TaC 晶须。复合材料的弯曲强度、断裂韧性和维氏硬度分别为 638 MPa、 $6.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 17.4 GPa。Niihara K^[78]采用粒径小于 300 nm 的 SiC 纤维制备了 SiC/ Al_2O_3 陶瓷复合材料,实现了弯曲强度和断裂韧性的大幅提升, SiC 纤维/ Al_2O_3 复合材料

的抗弯强度和断裂韧性由 350 MPa、3.5 MPa·m^{1/2} 增加到 1000 MPa、4.8 MPa·m^{1/2}。

(2) 颗粒弥散增韧

颗粒弥散增韧指的是,高弹性模量非金属或拥有良好塑性变形能力的金属作为第二相粒子加入到陶瓷基体中,高弹性模量颗粒能够对基体材料的变形起到良好的阻碍作用。而金属颗粒增韧主要利用本身的塑性变形和对上下表面裂纹的桥接作用来达到增韧的目的。除此之外,颗粒的钉扎作用和对裂纹的偏转也起到了增韧的作用,颗粒在基体中的存在可以阻碍晶粒的长大和晶界的扩展,从而增强基体的强度。

Meng 等人^[79]采用热压法制备了石墨烯纳米片增韧 Al₂O₃ 基陶瓷复合材料。用这种方法制备的陶瓷复合材料具有各向异性的力学性能。陶瓷复合材料在垂直热压方向(VHPD)的弯曲强度和断裂韧性分别为 461 MPa 和 6.2 MPa·m^{1/2}, 石墨烯纳米片含量为 0.75 vol %, 比平行热压方向(PHPD)的弯曲强度和断裂韧性分别提高了 39 %和 38 %。韩亚苓等人^[80]在亚微米尺寸的 α -Al₂O₃ 粉料中加入 β -SiC 粉(粒径为 30nm~35nm), 通过无压烧结法制备了 Al₂O₃/SiC 纳米复相陶瓷, 复相陶瓷的抗弯强度为 489 MPa, 断裂韧性达到 6.67 MPa·m^{1/2}。

(3) 仿生结构增韧

珠母贝由 95vol %的无机板(CaCO₃)和 5vol %的有机基质(蛋白质)组成, 呈层状排列, 与整体霰石相比, 韧性显著增加(高出三个数量级)。珠母贝的天然结构给研究者们提供了新的思路, 近年来, 设计和制备“砖-浆”仿生结构的氧化铝陶瓷成为了研究热点。

Sun 等人^[81]研究了氧化石墨烯(GO)和氮化硅晶须(Si₃N_{4w})对仿生结构氧化铝陶瓷力学性能的协同作用。实验结果表明, GO 提高复合材料断裂韧性的同时降低了材料弯曲强度; 而加入一定量的 Si₃N_{4w} 则提高了陶瓷的弯曲强度和断裂韧性。加入 GO 和 Si₃N_{4w} 后, 弯曲强度最高达到 520 MPa, 断裂韧性最高达到 9.59 MPa·m^{1/2}。微观结构表明, 力学性能的增强是由于氧化铝陶瓷的仿生结构、GO 的拔出力、Si₃N_{4w} 的钉扎和拔出力所诱导的协同增韧机制。Pedro 等人^[82]受天然珠母贝结构的启发, 通过瞬态液相烧结法制备了硼酸铝作为中间层的 H₃AlBO₂/Al₂O₃ 层状复合材料, 由于硼酸铝中间层的存在, 复合材料在 600 °C以

上的高温下表现出较高的强度(672 MPa)、韧性($7.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)和稳定的裂纹扩展。

(4) 相变增韧

氧化铝陶瓷相变增韧指的是在氧化铝陶瓷基体中加入非稳定状态的 ZrO_2 粒子, 提高氧化铝陶瓷韧性的方法。非稳态 ZrO_2 粒子可以在陶瓷受到外力时发生相的转变(由 t-ZrO_2 转变为 m-ZrO_2), 相的转变过程中 ZrO_2 粒子体积发生变化, 这些转变能够有效的抵消外应力, 缓解主裂纹尖端发生的应力集中现象, 从而提升陶瓷韧性。

Fan 等人^[83]研究了烧结温度对牙科氧化锆增韧氧化铝(ZTA)可切削陶瓷组织和力学性能的影响。制备了 6 组在 1100~1450 °C 温度下烧结的陶瓷样品。结果表明陶瓷在 1450 °C 烧结时的弯曲强度和断裂韧性最高, 分别为 348.27 MPa 和 $5.23 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Azucena 等人^[84]制备了以 Al_2O_3 为基体并添加了不同重量百分比(0.0 %、0.5 %、1.0 %、2.0 %和 3.0 %) 的银纳米颗粒的氧化铝陶瓷材料。结果表明, 在添加银纳米颗粒后, 氧化铝陶瓷材料的断裂韧性提升了 4 倍, 并且银纳米颗粒在氧化铝陶瓷基体中分布均匀。

1.5 课题的研究目的和内容

本章节中提到的晶须和纤维增韧、颗粒弥散增韧、珠母贝层状结构增韧以及相变增韧虽然有效的提高了氧化铝陶瓷的韧性, 但基本是通过复合柔性材料和引入第二相达到增韧目的, 但这些增韧方法存在制备过程复杂, 增韧相分散不均匀和不稳定, 增韧相的加入牺牲了材料强度等缺点。很少有研究集中在如何在不添加任何增强相和柔性物质的条件下制备出具有高韧性的氧化铝陶瓷。因此, 本课题通过优化粉体特性对氧化铝陶瓷基体的微结构进行设计和调控, 制备高性能陶瓷, 并对制备陶瓷的增韧机理进行深入探讨。

本文的主要研究内容:

(1) 通过熔盐法制备形貌不同的氧化铝粉体, 探究不同煅烧温度对氧化铝粉体的结构形貌、物相成分和粒径的影响规律。

(2) 以花状氧化铝粉体作为原料, 采用真空热压烧结工艺制备各向同性氧化铝陶瓷, 探究氧化铝陶瓷微观形貌、致密度和力学性能在不同热压烧结温度下的

变化规律，研究陶瓷的裂纹扩展行为和增韧机理。

（3）以片状氧化铝粉体为原料，在保证粉体形貌结构稳定和烧结活性的前提下，通过热压烧结制备层状氧化铝陶瓷，探究了不同热压烧结温度范围内氧化铝陶瓷致密度、微观形貌和力学性能的变化，同时对裂纹扩展行为和层状氧化铝陶瓷的增韧机理进行讨论。

第 2 章 实验原料、仪器设备及测试方法

2.1 实验原料

实验室药品均购自国药集团化学试剂有限公司，去离子水为实验室自制。实验所使用的具体化学试剂见表 2-1：

表 2-1 制备氧化铝粉体所使用的原料

药品名称	纯度	生产厂家
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
KF	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
NaF	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
Na_3PO_4	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
Na_2CO_3	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
TiCl_4	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	--	自制

2.2 实验设备

实验过程中使用的实验设备如表 2-2 所示：

表 2-2 实验仪器及设备

仪器名称	型号	备注
马弗炉	KSL-1700X-A2	合肥晶科材料技术有限公司
磁力搅拌器	DF-101S 集热式恒温加热 磁力搅拌器	上海力辰邦西仪器科技有限公司
烘箱	LC-101-OB	上海力辰邦西仪器科技有限公司
压片机	HY-12	天津天光光学仪器有限公司
真空热压烧结炉	GXZT-30-22Y	安徽晨鑫维克工业科技有限公司
金刚石线切割机	STX-202A	沈阳科晶自动化设备有限公司
电子天平	YH-M6002	惠州市英衡电子科技有限公司
电子式万能试验机	AGS-X-10 KN	岛津仪器（苏州）有限公司
激光粒度分析仪	BT-9300SE	丹东百特仪器有限公司

2.3 测试方法

2.3.1 X 射线衍射分析 (XRD)



图 2-1 D8 FOCUS X-射线衍射仪

X 射线衍射法 (XRD) 是常用的分析材料物相的一种重要方法, 通过 X 射线衍射仪可以准确地检测晶体的物相, 测量其晶格常数。为了分析所制备粉体的物相成分, 本文采用德国布鲁克仪器有限公司生产的 D8 FOCUS X 射线衍射仪来对制备粉体的物相结构进行测试表征。条件如下。

衍射条件: Cu 靶 $\lambda=0.15418\text{ nm}$ 、Ni 滤波片、靶电压 40 kV、靶电流 40 mA

扫描角度: 为 $10^{\circ}\leq 2\theta\leq 90^{\circ}$

扫描速度: $6^{\circ}/\text{min}$

2.3.2 扫描电子显微镜分析 (SEM)

本研究采用日本日立仪器有限公司生产的 Hitachi S-4800 型号的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对实验中制备的粉体和陶瓷的微观结构进行表征。电子枪: 冷场发射电子源, 加速电压为 5.0 kV, 二次电子分辨率: 1.0 nm (15 kV); 2.0 nm (1 kV)。



图 2-2 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜

2.3.3 激光粒度分析



图 2-3 BT-9300SE 型激光粒度分析仪

采用丹东百特仪器有限公司生产的激光粒度分析仪（型号：BT-9300SE）对实验中制备的氧化铝粉体的平均粒度进行测试，首先将测试腔超声清洗三次去除杂质对测试结果的影响。然后在超声和旋转搅拌的条件下少量多次的加入粉体，实时关注遮光率的变化，遮光率为 10% 左右且保持稳定，即可开始测试。

2.3.4 电子式万能试验机

采用岛津仪器（苏州）有限公司生产的电子式万能试验机对制备的氧化铝陶瓷进行力学性能测试，压头移动速度为 1 mm/min，仪器的功率为 850 W，最大试验力为 10 KN。



图 2-4 岛津电子式万能试验机

2.4 力学性能测试及表征

2.4.1 室温弯曲强度和断裂韧性

本文采用岛津仪器（苏州）有限公司生产的电子万能试验机测试陶瓷材料的室温弯曲强度。室温弯曲强度的测试方法为三点弯曲法，测试前先将试样切割成规定的尺寸，打磨和倒角处理去除应力集中。测试参数：试样尺寸 $2 \times 2 \times 22$ mm，加载速率 0.5 mm/min，跨距 20 mm。弯曲强度 σ_b 由公式 2-1 计算^[85]。

$$\sigma_b = \frac{3P_f L}{2h^2 w} \quad (2-1)$$

式中：

P_f ——试样断裂时的最大载荷，N；

L ——三点弯曲试样跨距，mm；

h ——试样高度，mm；

w ——试样宽度，mm。

2.4.2 室温断裂韧性

本文采用岛津仪器（苏州）有限公司生产的电子万能试验机测试陶瓷材料的室温弯曲强度。断裂韧性的测试方法为三点弯曲单边切口梁法(SENB)，首先采用线切割技术将复合材料切割成指定的尺寸，并在砂纸上打光滑和进行 45°倒角处理去除材料表面的缺陷和减少试样棱角处的应力集中。具体实验参数为:试样尺寸 2×1.5×22 mm,切口尺寸 0.5 mm,切口半径切口~100 μm,加载速率 0.05 mm/min,跨距 20 mm。断裂韧性 K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 由公式 2-2 计算^[86]。

$$K_{IC}=Y \frac{3PL}{2wh^2} \sqrt{a} \quad (2-2)$$

式中:

- P——试样断裂时的最大载荷, N;
- L——三点弯曲试样跨距, mm;
- h——试样高度, mm;
- w——试样宽度, mm;
- a——切口深度, mm。

Y 为形状因子, 在 $L/h=4$, $0 \leq a/h \leq 0.6$ 范围内, 其表达式为公式 2-3:

$$Y=1.93-3.07\left(\frac{a}{h}\right)+14.53\left(\frac{a}{h}\right)^2-25.11\left(\frac{a}{h}\right)^3+25.80\left(\frac{a}{h}\right)^4 \quad (2-3)$$

2.4.3 断裂功

断裂功是复合材料在断裂破坏过程中, 由于裂纹的传播扩展而形成新的单位面积所需要的能量。其表示材料的一项重要特性, 是衡量材料抗热应力破坏性能的一项重要指标。陶瓷材料的断裂功 γ_{WOF} 由公式 2-4 可知^[87]:

$$\gamma_{WOF}=\frac{W}{2(h-a)w} \quad (2-4)$$

式中: W——断裂韧性测试中载荷-位移曲线与横坐标围成的面积, $\text{N}\cdot\text{m}$;

- h——试样高度, mm;
- w——试样宽度, mm;
- a——切口深度, mm。

第3章 氧化铝粉体制备与表征

3.1 引言

目前，常见的氧化铝粉体结构单一，粉体烧结活性低，制备氧化铝陶瓷时需要更高的烧结温度才能获得致密度好的氧化铝陶瓷。而自制氧化铝粉体具有的组分结构可设计的优点，引起了研究者的广泛关注。很多研究集中在通过不同的氧化铝粉体制备方法制备出不同形貌和高烧结活性的氧化铝粉体。目前常见的氧化铝粉体的制备方法包括溶胶-凝胶法、机械粉碎法、气相沉积法、熔盐法等方法，其中熔盐法能够在较低温度下制备出具有较高纯度和分散性的氧化铝粉体，制备过程无有害气体产生，生产成本低廉，成为制备氧化铝粉体的常用方法。

本章节以硫酸铝为铝源，氟化钠和氟化钾作为熔盐，利用碳酸钠调节 pH。通过熔盐法制备了不同形貌的氧化铝粉体。探究了煅烧温度为 600 °C、700 °C、800 °C、900 °C、1000 °C 和 1100 °C 条件下保温 5h 制备的粉体的微观形貌、物相成分以及粒径尺寸。

3.2 花状氧化铝粉体的制备与表征

3.2.1 花状氧化铝的制备工艺

图 3-1 是花状氧化铝粉体制备流程图。称量 0.23 mol 的 Na_2CO_3 溶于 75 ml 去离子水中，得到 a 液。用电子秤称量 0.1 mol 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、0.05 mol 的 KF、0.05 mol 的 NaF、0.001 mol 的 Na_3PO_4 ，称量好的药品倒入烧杯中，加入 150 ml 去离子水，在磁力搅拌器上搅拌，至药品完全溶解得到 b 液。其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为铝源，KF 和 NaF 作为熔盐， Na_3PO_4 作为添加剂。

b 液保持磁力搅拌的状态，将 a 液缓慢滴入 b 液中，发生反应 3-1 后得到氧化铝前驱体，将前驱体置于烘箱内 100 °C 烘干 48 h，烘干后的前驱体置于玛瑙研钵内进行研磨，最后在马弗炉中煅烧。煅烧温度分别为 600 °C、700 °C、800 °C、900 °C、1000 °C 和 1100 °C，保温 5 h 得到氧化物粉饼，最后对氧化物粉饼进行

多次水洗，过滤烘干后得到氧化铝粉体。

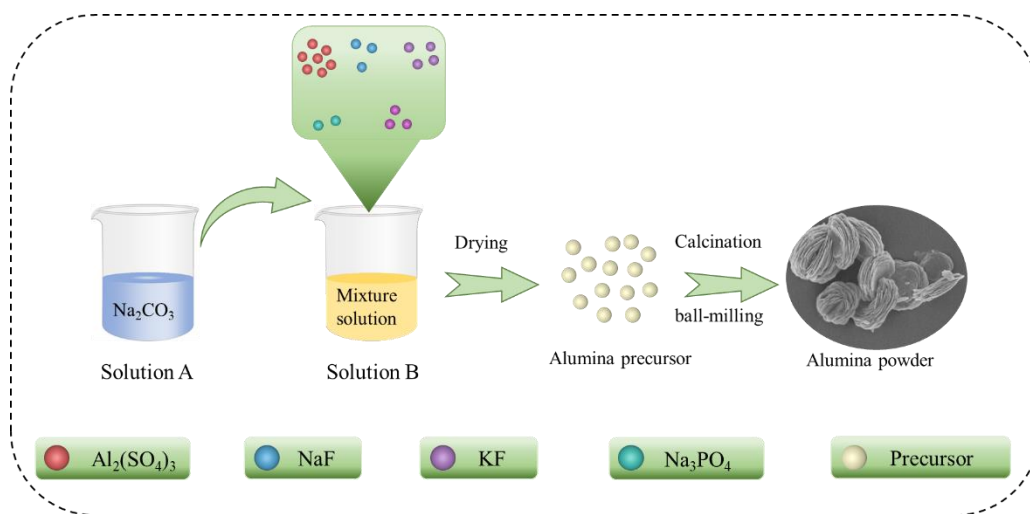


图 3-1 花状氧化铝粉体制备流程图

3.2.2 煅烧温度对花状氧化铝粉体组织结构的影响

图 3-2 是 600 °C煅烧条件下保温 5 h 制备的粉体的扫描电子显微图、X 射线衍射图谱和粒径分布图。

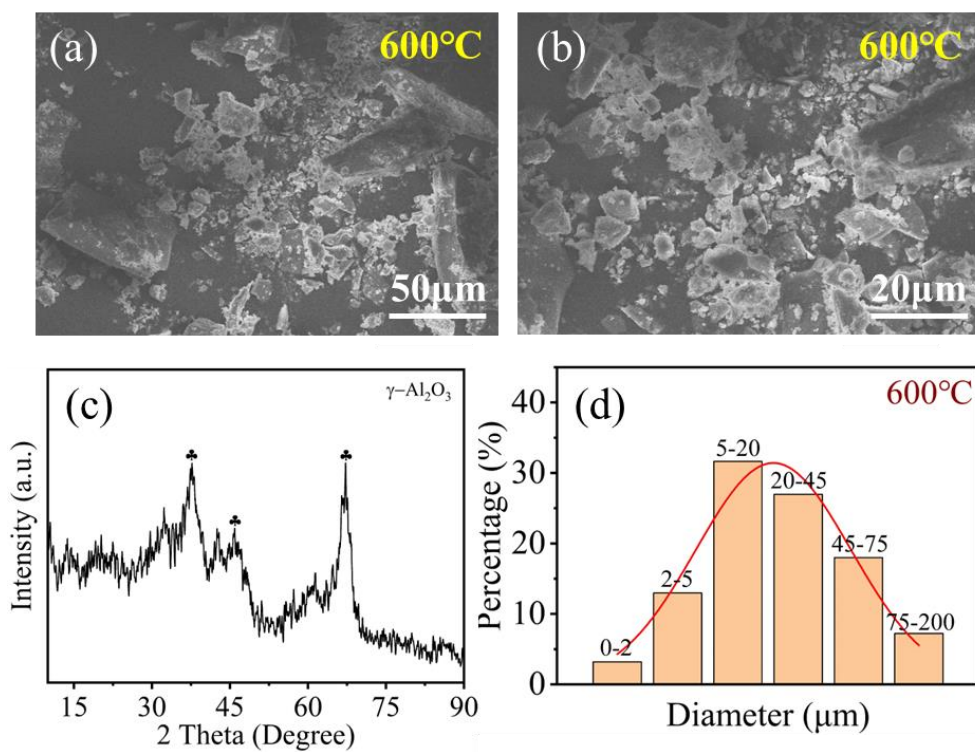


图 3-2 600 °C制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c)和粒径分布图 (d)

由图 3-2 a-b 可知，在 600 °C 的煅烧温度下制备的粉体呈大小不一的片状结构，无花状结构存在。产生此结果是由于 600 °C 的煅烧温度过低，熔盐体系没有完全发生反应，在形核过程中只生成了少量晶核，这些晶核在长大过程中由于能量的不足未生成花状结构的粉体，只生成了大小不一的片状结构粉体。600 °C 制备粉体的 XRD 图谱（图 3-2 c）中只出现了三个峰值强度比较低的衍射峰，通过对比 XRD 标准卡片知制备粉体的主要成分为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，峰值强度和宽度表明制备粉体的结晶程度很低。粒径结果如图 3-2 d 所示，在 600 °C 煅烧条件下制备粉体的粒径主要分布在 5-45 μm 的范围内，少量分布在 2-5 μm 和 75-200 μm ，粉体的平均粒径为 33 μm 。

当煅烧温度上升到 700 °C 保温 5 h，制备粉体的扫描电子显微图如图 3-3 a-b 所示。如图 3-3 a 所示，制备粉体的形貌由许多不定形颗粒堆叠组成，无花状结构出现。由图 3-3 b 知 700 °C 煅烧条件下，制备粉体的粒径约在 13 μm 左右。

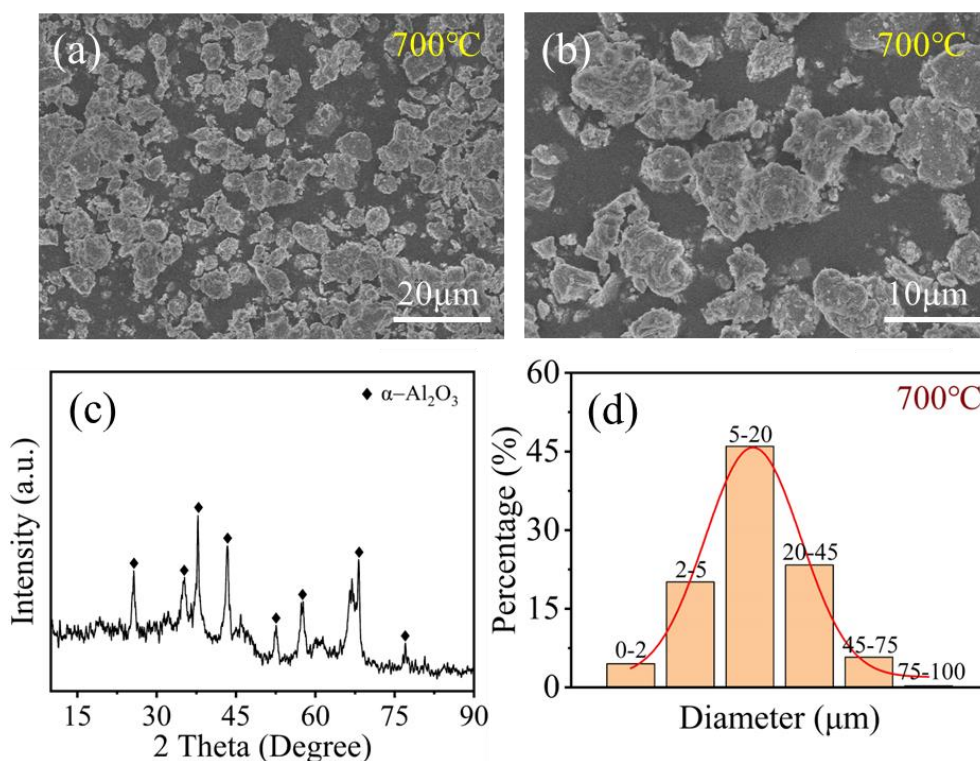


图 3-3 700 °C 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c) 和粒径分布图 (d)

由图 3-3 c 中 XRD 衍射图谱可知，煅烧温度的升高，使粉体由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，700 °C 制备的粉体在 X 射线衍射图谱中 25.6°, 35.2°, 37.8°, 43.4°, 57.5°, 66.5° 和 68.2° 处出现了明显的衍射峰，通过查阅 XRD 标准卡得知衍射峰对应 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (012), (104), (110), (113), (116), (214), 和 (300) 晶面，以上结

果表明通过熔盐法在 700 °C 可成功制备出主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粉体, 但 XRD 图谱中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的峰值较低, 宽度较大, 且有许多杂峰出现, 说明 700 °C 制备的氧化铝粉体结晶程度不高。由粉体粒径分布图 3-3 d 可知, 45 % 的氧化铝粉体粒径分布在 5-20 μm , 15 % 的氧化铝粉体粒径分布在 2-5 μm , 20 % 的氧化铝粉体粒径分布在 20-45 μm , 极少量粉体粒径在 75-100 μm , 通过计算得到 700 °C 制备的粉体平均粒径为 13 μm 。

图 3-4 是在 800 °C 煅烧条件下保温 5 h 制备粉体的扫描电子显微图、X 射线衍射图谱和粒径分布图。由 SEM 图 3-4 a 可知 800 °C 制备的粉体全部呈花状结构, 粉体分散性较好。从图 3-4 b 可以看出, 800 °C 制备的花状粉体表面存在许多小颗粒, 表面粗糙导致粉体界面不明显。单个的花状粉体是由许多片状氧化铝单元螺旋叠层构成, 组成花状粉体的片状氧化铝单元厚度大概在 70-100 nm 范围内, 花状粉体的粒径在 10 μm 左右。

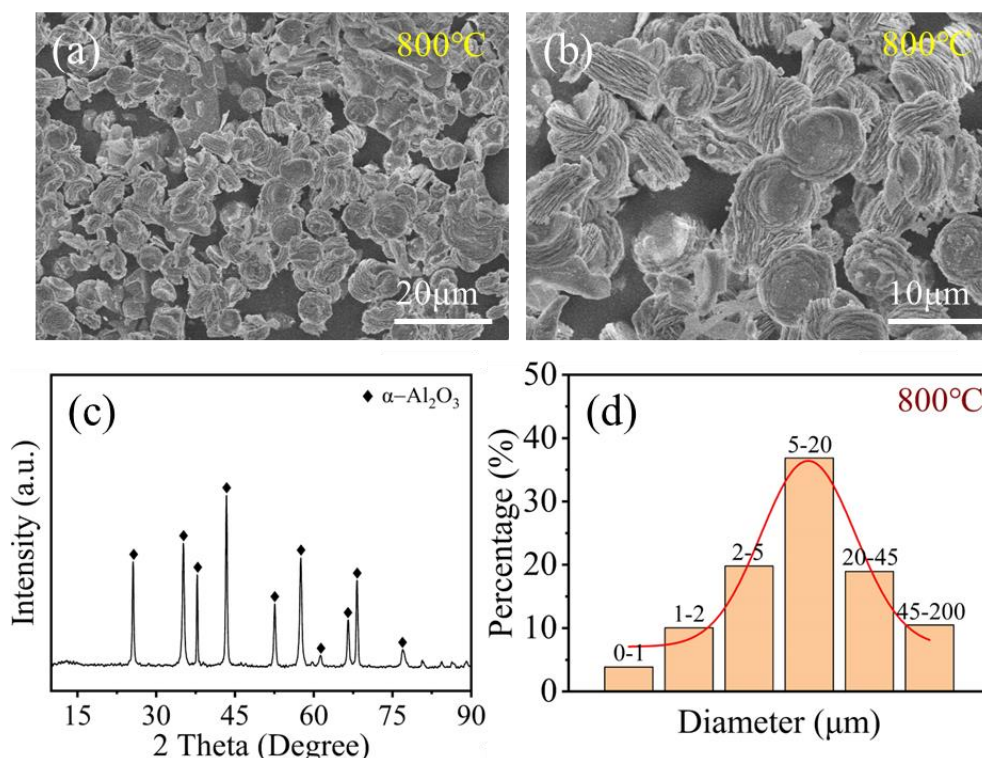


图 3-4 800 °C 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c) 和粒径分布图 (d)

800 °C 制备粉体的 XRD 图谱如图 3-4 c 所示, 在 25.6°, 35.2°, 37.8°, 43.4°, 52.6°, 57.5°, 66.5° 和 68.2° 处出现了明显的衍射峰, 分别对应 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), 和 (300) 晶面。相比于 700 °C 制备的粉体, 800 °C 制备的粉体衍射峰强度增大, 宽度减小, XRD 衍射图谱中无杂峰出现,

粉体的结晶程度较好。粒径结果表明（图 3-4 d）在 800 °C 条件下制备的氧化铝粉体的平均粒径为 13 μm ，其中大部分粉体的粒径分布在 5-20 μm 的范围内。以上结果表明，采用熔盐法通过 800 °C 煅烧温度 5 h 可以制备出花状结构稳定，结晶程度良好的氧化铝粉体。

如图 3-5 a 所示，随着煅烧温度上升到 900 °C 保温 5 h，制备的粉体全部呈花状结构，粉体分散性较好。通过对比图 3-5 b 和图 3-4 b 可知，900 °C 制备的花状粉体表面更加光滑，花状粉体界面清晰，但粉体表面仍存在极少量的小颗粒。

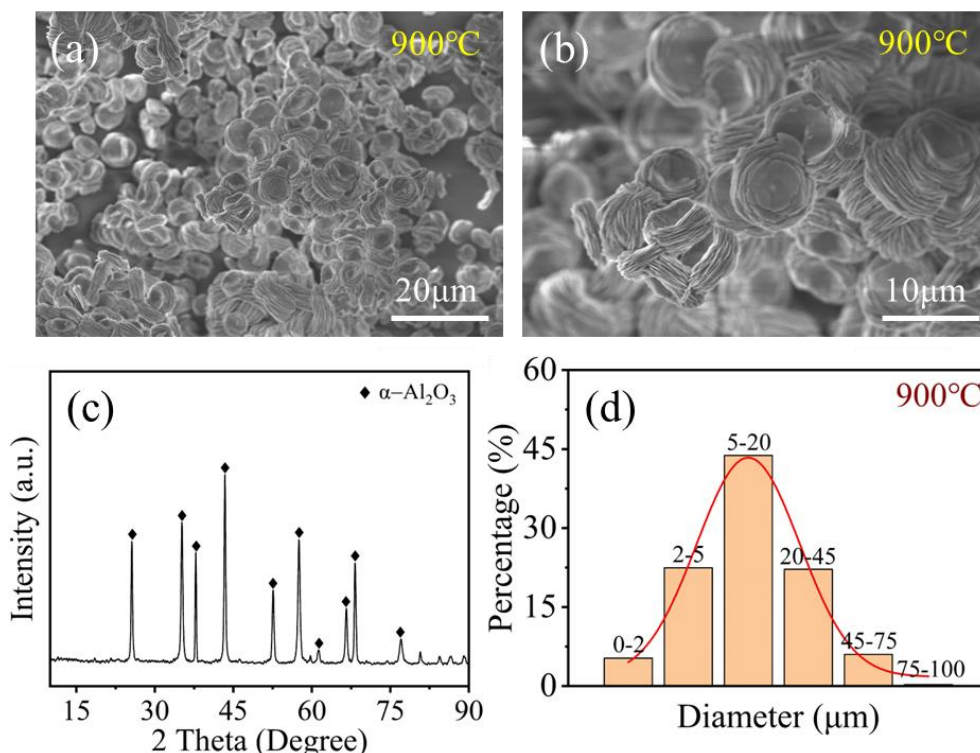


图 3-5 900 °C 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c) 和粒径分布图 (d)

900 °C 制备的粉体粒径略有减小，组成单个花状粉体的片状氧化铝单元厚度在 50-100 nm 的范围内。如图 3-5 c 所示，900 °C 制备的粉体 X 射线衍射图谱中无新的衍射峰出现，衍射峰的强度几乎不发生变化。相比于 800 °C 制备的花状氧化铝粉体，900 °C 制备的花状氧化铝粉体的粒径 5-20 μm 的占比明显增大，而 45-100 μm 的占比急剧减小（图 3-5 d）。通过计算，900 °C 制备粉体的平均粒径减小为 10 μm 。

图 3-6 是在 1000 °C 煅烧条件下保温 5 h 制备粉体的扫描电子显微图、XRD 图谱和粒径分布直方图。由扫描电子显微图 3-6 a-b 可知，1000 °C 制备的粉体全部呈花状结构，粉体无团聚现象发生，粉体表面光洁，粉体界面清晰，粉体的粒

径相比于 900 °C 制备的粉体略有减小，约在 8 μm 左右，组成花状粉体的片状氧化铝单元厚度有所减小，在 30-70 nm 范围。图 3-6 c 中 XRD 图谱没有出现新的衍射峰，衍射峰的强度较 900 °C 几乎不变，峰形较好，无其他杂峰出现。在粒径分布图 3-6 d 中，粒径在 5-20 μm 的粉体占比最大，2-5 μm 的粉体占比较 900 °C 增大，20-100 μm 粉体占比减少，说明粉体粒径分布朝着减小的方向移动，通过计算知 1000 °C 制备的氧化铝粉体的平均粒径为 8 μm ，这与 SEM 结果相对应。

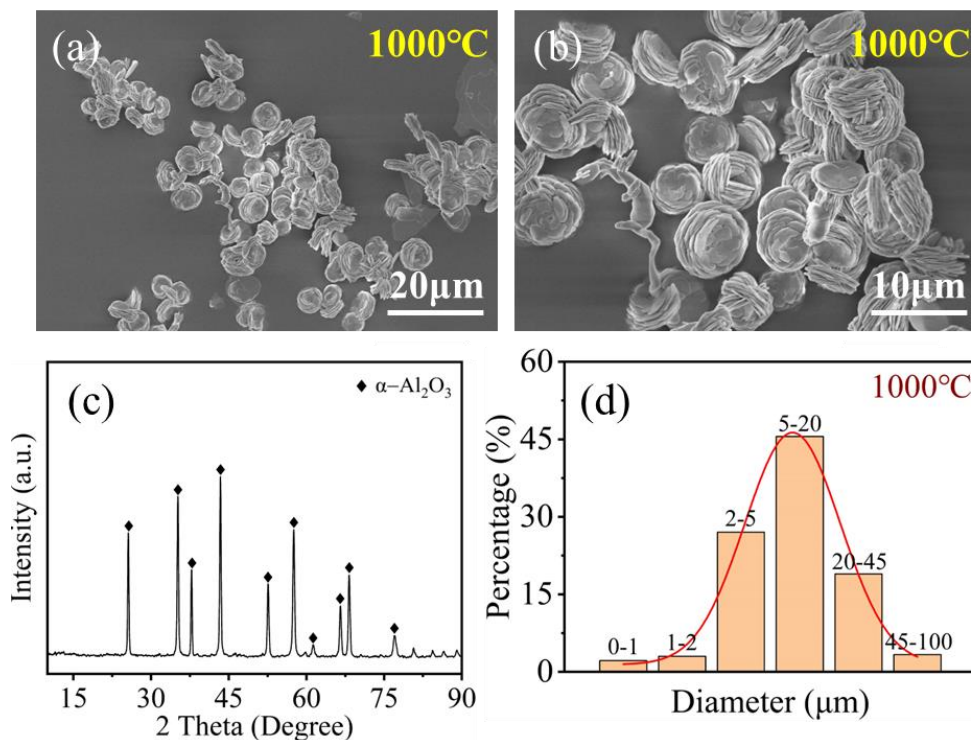


图 3-6 1000 °C 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c) 和粒径分布图 (d)

1100 °C 保温 5h 制备粉体的扫描电子显微图如图 3-7 a-b 所示，1100 °C 制备的粉体形貌全部呈花状，由很多界面清晰的片状氧化铝单元组成。对比图 3-6 a-b，粉体表面光洁度、粉体的分散性和粉体的粒径几乎不变，但组成单个花状粉体的片状氧化铝单元的厚度增大，大部分片厚都超过了 100 nm，这种现象是由于煅烧温度过高使氧化铝片烧结成为一个整体导致的。由 X 射线衍射图谱 3-7 c 可知，制备粉体的衍射峰强度和宽度较 900 °C 和 1000 °C 几乎不变，这表明粉体的结晶程度在 900 °C 时已经达到较好的状态。由平均粒径分布图 3-7 d 可知，1100 °C 制备粉体的粒径在 0-20 μm 范围内的占比较 1000 °C 增大，粉体在 20-100 μm 范围内的占比较 1000 °C 减少，计算得 1100 °C 制备的粉体平均粒径为 6 μm 。

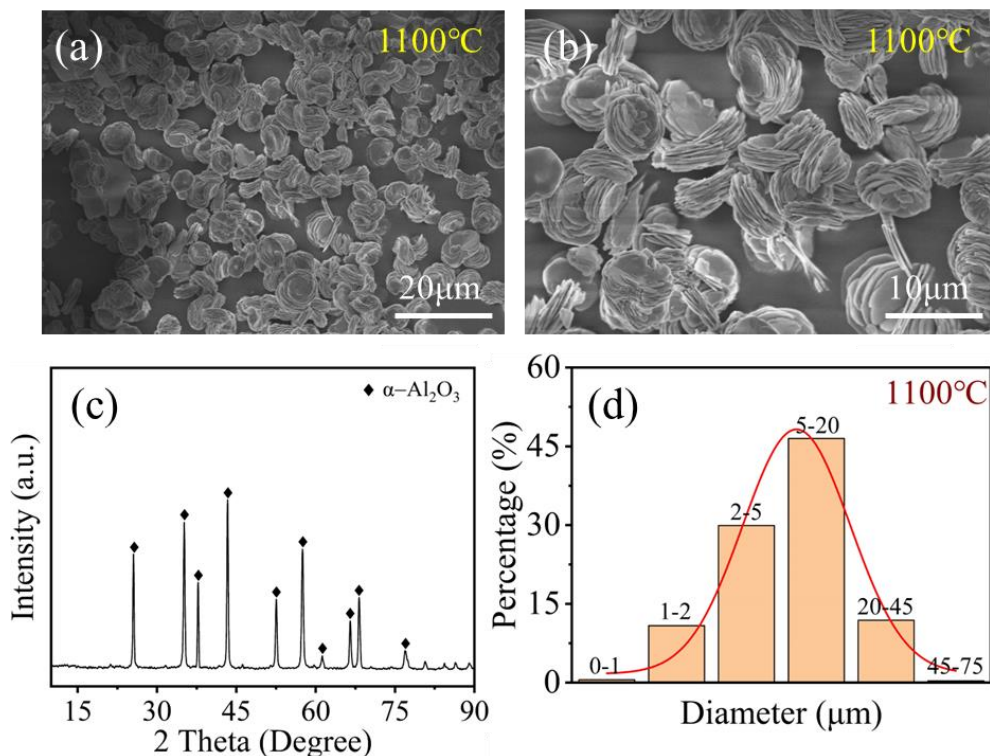


图 3-7 1100 °C 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c) 和粒径分布图 (d)

3.2.3 花状氧化铝粉体的生长机制

图 3-8 是 700-1000 °C 范围内花状氧化铝的扫描电子显微图, 通过不同温度下氧化铝粉体结构的变化来阐述花状氧化铝粉体的生长机制。如图 3-8 a 所示当煅烧温度为 700 °C 时, 粉体结构由颗粒堆叠而成。如图 3-8 b 所示, 煅烧温度增加到 800 °C, 粉体已全部呈花状结构, 但粉体表面粗糙度较大, 存在许多小片状颗粒; 与图 3-8 a 相比发现, 700 °C 制备的大部分粉体粒径已经与花状粉粒径相同。煅烧温度为 900 °C 时, 如图 3-8 c 所示, 与图 3-8 b 相比, 花状粉体结构变化不大, 粉体表面的片状颗粒基本消失, 只有小部分粉体上存在少量的片状小颗粒。当温度达到 1000 °C (图 3-8 d), 制备的花状结构粉体表面的片状小颗粒已经完全消失, 粉体结构界面清晰, 表面光洁。根据制备粉体的形貌变化规律可知, 氧化铝粉体形核及长大过程如图 3-8 e 所示, 大量氧化铝晶核在 700 °C 时形成并团聚成锥体结构, 此时由于能量不足, 晶核长大无法正常进行, 随着温度的升高, 氧化铝晶核以螺型位错方式生长成为片状结构。由于不同位向的氧化铝晶核生长方向不同, 片状结构的无序团聚形成花状结构的粉体。随着温度进一步升高, 氧

化铝片表面的晶粒持续被消耗,达到设定温度后,获得表面光滑的花状结构粉体。

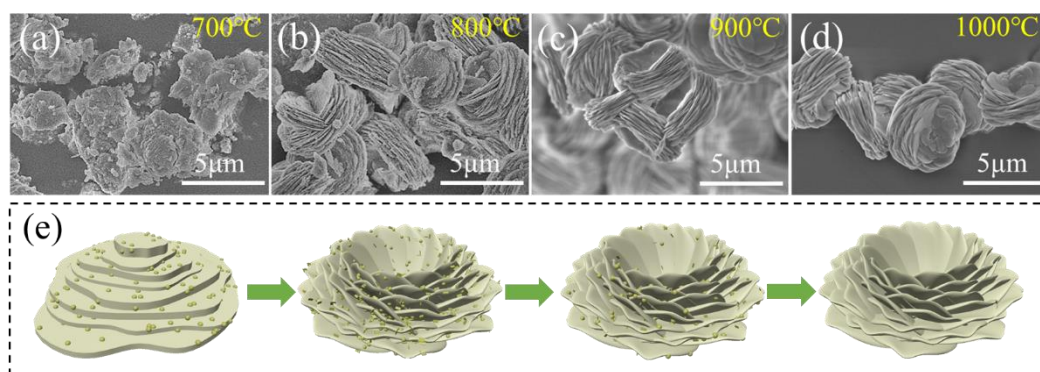


图 3-8 700-1000 °C 花状氧化铝粉体的微观形貌图 (a-d) 和生长机理图 (e)

3.3 片状氧化铝粉体的制备与表征

3.3.1 片状氧化铝的制备工艺

新型片状氧化铝粉体制备流程图如图 3-9 所示, 0.23 mol 的 Na_2CO_3 溶于 75 ml 去离子水中得到 a 液, 将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、KF、NaF、 Na_3PO_4 按照摩尔比 1: 0.5: 0.5: 0.01 完全溶于 150 ml 去离子水中的到 b 液。其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为铝源, KF 和 NaF 作为熔盐, Na_3PO_4 作为添加剂。

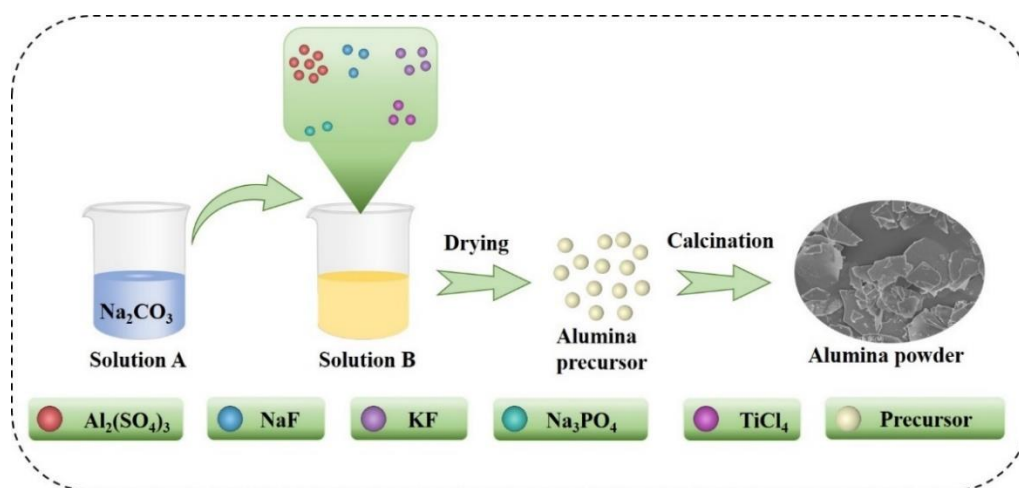


图 3-9 片状氧化铝粉体制备流程图

b 液在磁力搅拌的条件下, 往 b 液中加入 0.001 mol 的 TiCl_4 溶液 (Ti^{4+} 在晶体形核中起分散和降低不同晶面的生长速率的作用, 最终以可溶性钛盐的形式存在于产物中^[88])。将 a 液缓慢倒入 b 液中, 发生反应 3-1 生成氧化物前驱体, 反应完成后将前驱体于烘箱内 100 °C 烘干 48 h 并进行研磨, 在 600 °C、700 °C、

800 °C、900 °C、1000 °C和 1100 °C温度条件下煅烧并保温 5 h 得到氧化物粉饼，对粉饼进行多次水洗，过滤烘干得到片状氧化铝粉体。

3.3.2 煅烧温度对片状氧化铝粉体组织结构的影响

图 3-10 是在 600 °C煅烧温度下保温 5 h 制备粉体的扫描电子显微图、X 射线衍射图谱和粒径分布图。图 3-10 a 表明在 600 °C下制备的粉体呈大块状结构，无片状结构产生，这是由于煅烧温度过低，熔盐体系中晶体的形成过程和生长过程无法正常进行导致的。从微观形貌图 3-10 b 可以看出，制备的大块粉体表面存在大量蠕虫状颗粒结构。

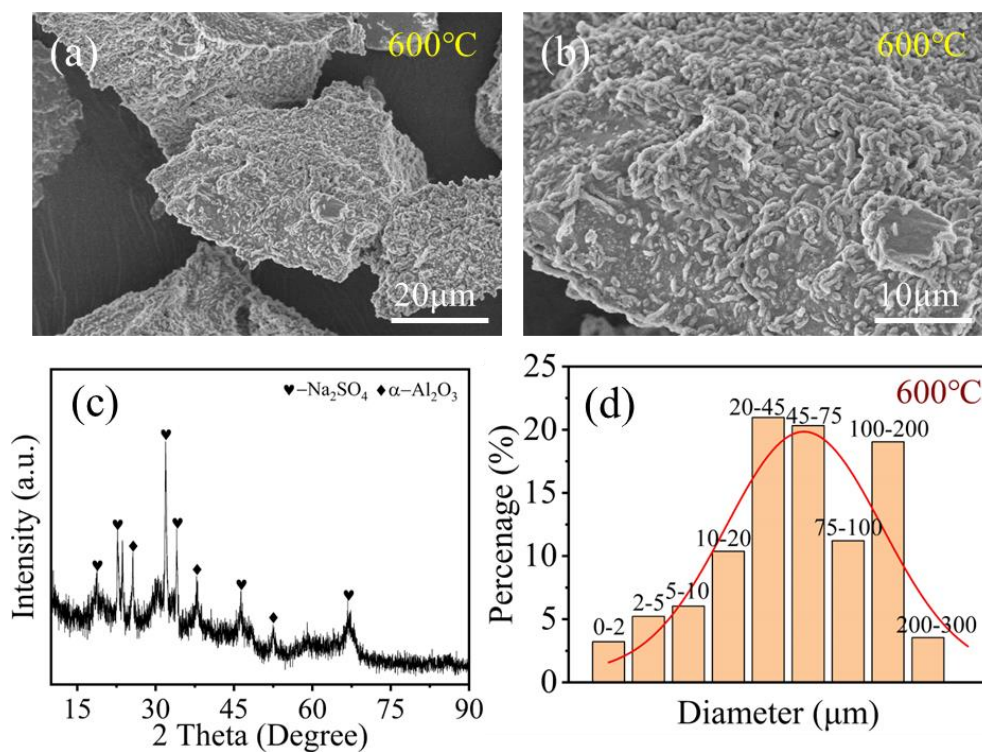


图 3-10 600 °C制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c)和粒径分布图 (d)

600 °C制备粉体的 XRD 图谱 3-10 c 显示制备粉体的主要成分为 Na₂SO₄ 和 α-Al₂O₃，两种物质的衍射峰值均不高，且衍射峰的宽度较大，说明 600 °C制备的粉体中 Na₂SO₄ 和 α-Al₂O₃ 的结晶程度都很低。粒径分布结果如图 3-10 d 所示，结果表明超过 70 %的粉体粒径分布在 20-200 μm 的范围内，经计算粉体的平均粒径为 50 μm，这与图 3-10 a 中的结果相匹配。

700 °C煅烧温度下保温 5 h 制备的氧化铝粉体的扫描电子显微图如图 3-11 a-

b 所示, 制备粉体依然呈大块结构, 粉体尺寸较 600 °C 制备的粉体有所增大, 区别是 700 °C 制备的块状粉体表面存在一些不规则片状颗粒, 蠕虫状颗粒消失。700 °C 制备的粉体 X 射线衍射图谱如图 3-11 c 所示, 在 XRD 图谱上可知 700 °C 制备的粉体主要成分依然是 Na_2SO_4 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 由 Na_2SO_4 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰的峰值和峰宽可知制备的粉体结晶程度较低。700 °C 下制备的粉体的粒径分布图 3-11 d 显示, 粉体粒径比较大, 近 55 % 的粉体粒径分布在 100-400 μm 范围内, 15 % 的粒径分布在 400-700 μm , 经计算得到 700 °C 制备粉体的平均粒径为 169 μm 。

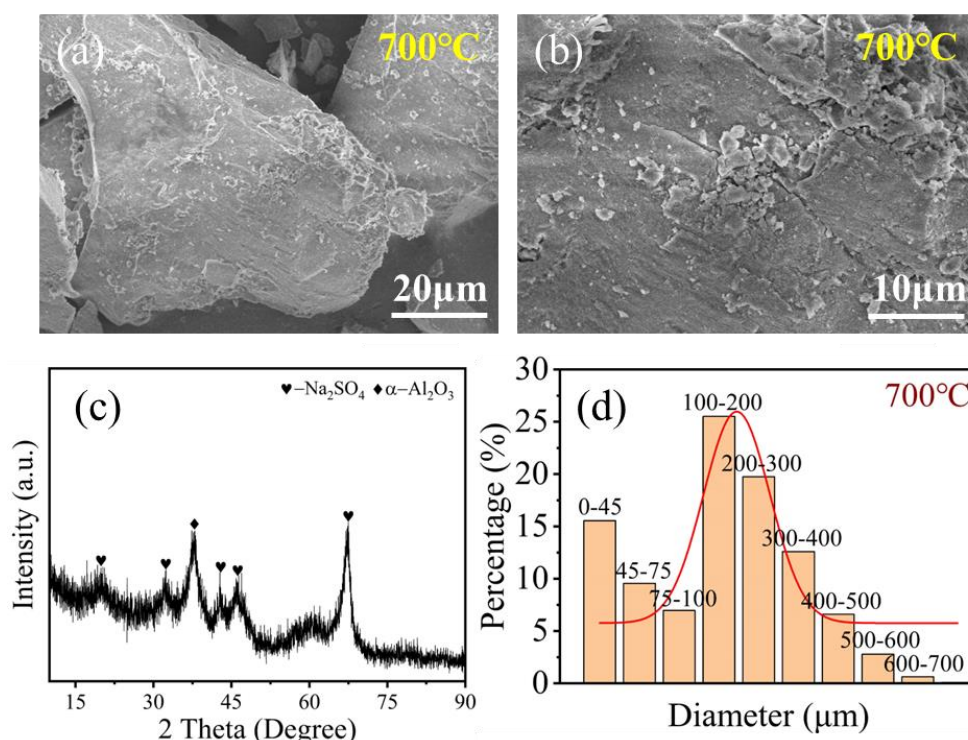


图 3-11 700 °C 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c) 和粒径分布图 (d)

图 3-12 是 800 °C 煅烧 5h 制备的粉体扫描电子显微图、X 射线衍射图谱和粒径分布图。由微观形貌图 3-12 a 可知, 800 °C 制备的粉体仍保持块状结构, 但对比 3-10 a 可以发现块状结构的大小较 700 °C 时明显减小。由图 3-12 b 可知, 块状粉体的表面出现许多粒径较小的片状结构, 且通过观察发现制备粉体中出现了六边形的片状结构。粉体的 X 射线衍射图谱如图 3-12 c 所示, 制备粉体的物相成分主要由 Na_2SO_4 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 但 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的峰值强度较 700 °C 时有所增强, 衍射峰数量有所增加, 但衍射峰的宽度变化不大, 说明制备粉体的结晶度较低。粉体的粒径分布图 3-12 d 显示, 相比于 700 °C 粉体, 800 °C 制备的粉体粒径在 45 μm 范围内的占比大幅上升, 在 100-600 μm 范围内的占比急剧减小, 800 °C

制备粉体的平均粒径为 $28\ \mu\text{m}$ 。

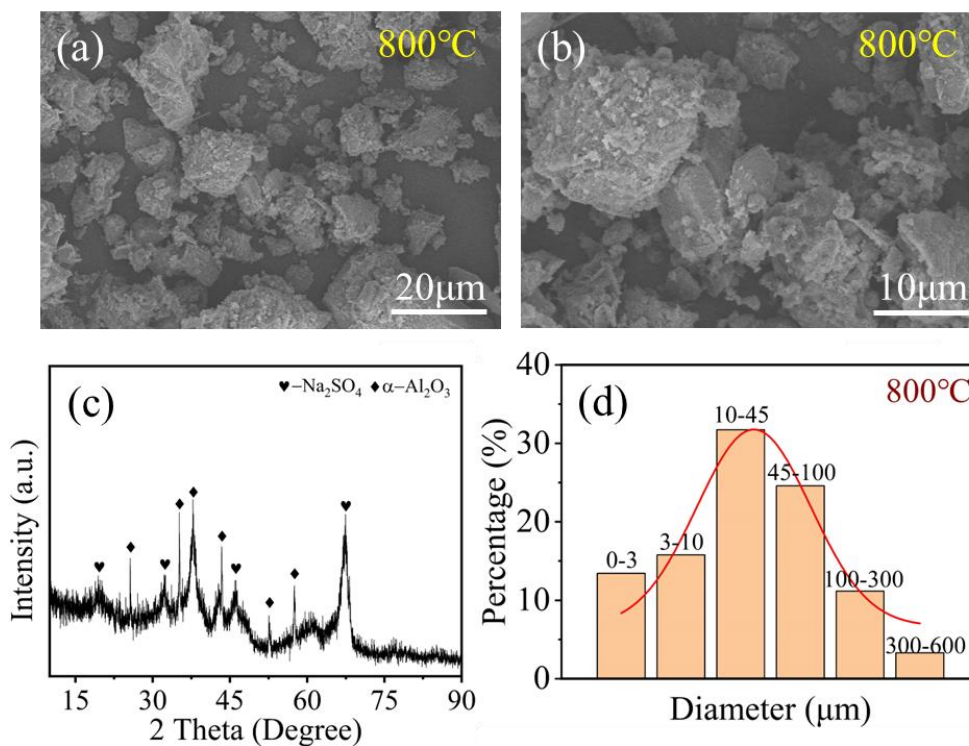


图 3-12 $800\ ^\circ\text{C}$ 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c)和粒径分布图 (d)

图 3-13 为 $900\ ^\circ\text{C}$ 煅烧温度下保温 5 h 制备粉体的扫描电子显微镜、X 射线衍射图谱和粒径分布图。

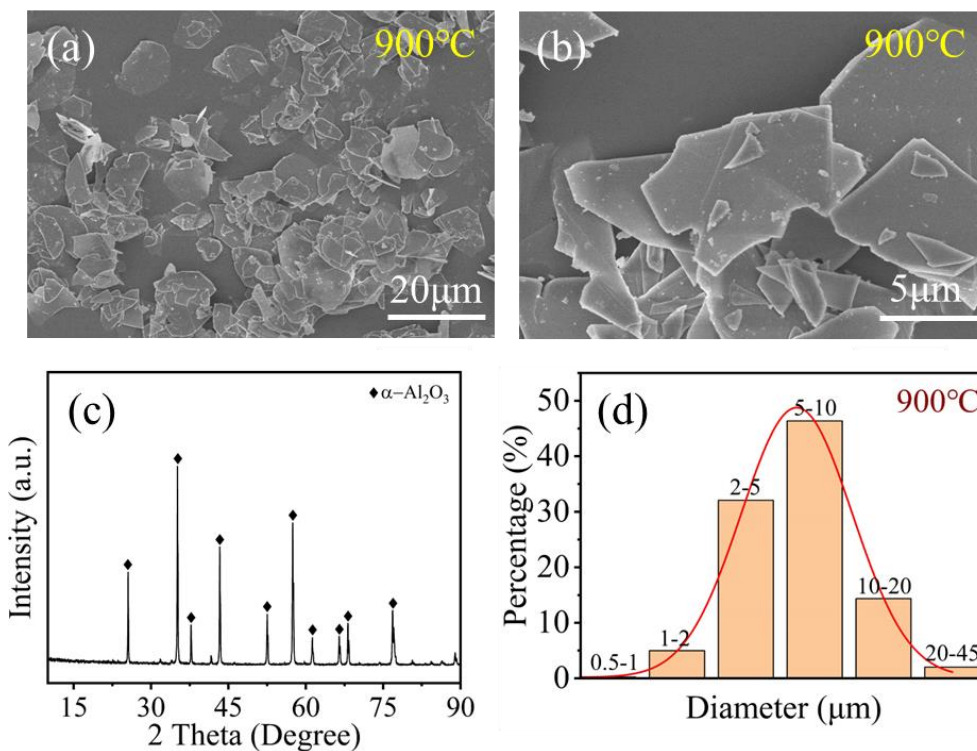


图 3-13 $900\ ^\circ\text{C}$ 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c)和粒径分布图 (d)

由微观形貌图 3-13 a 可知在 900 °C 条件下制备的粉体形貌全部呈片状结构且分散性较好, 但片状粉体大小不一。图 3-13 b 显示制备的片状粉体表面存在很多小粒径的片状颗粒, 这些小的片状颗粒是由于在生长过程中能量不够导致粉体无法正常生长为大片状, 片状粉体的片径约在 8 μm 左右。900 °C 制备粉体物相结果如图 3-13 c 所示, 制备的粉体主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 $2\theta=25.6^\circ, 35.2^\circ, 37.8^\circ, 43.4^\circ, 52.6^\circ, 57.5^\circ, 66.5^\circ$ 和 68.2° 处出现了明显的衍射峰, 衍射峰的位置对应 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), 和 (300) 晶面, 衍射峰的强度较高, 宽度较大, 说明粉体的结晶程度较好。以上结果表明, 采用熔盐法在 900 °C 条件下煅烧 5 h 可以制备出形貌稳定、结晶程度好的片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。粒径分布如图 3-13 d 所示, 约 75 % 粉体的粒径分布在 2-10 μm 的范围内, 5 % 的粉体粒径分布在 1-2 μm , 15 % 的粉体粒径分布在 10-20 μm , 0.5-1 μm 和 20-45 μm 范围内的粉体占比较少。通过计算, 900 °C 煅烧条件下制备的氧化铝粉体平均粒径为 6 μm 。

1000 °C 煅烧温度下保温 5 h 制备粉体的扫描电子显微图、X 射线衍射图谱和粒径分布图如图 3-14 所示。

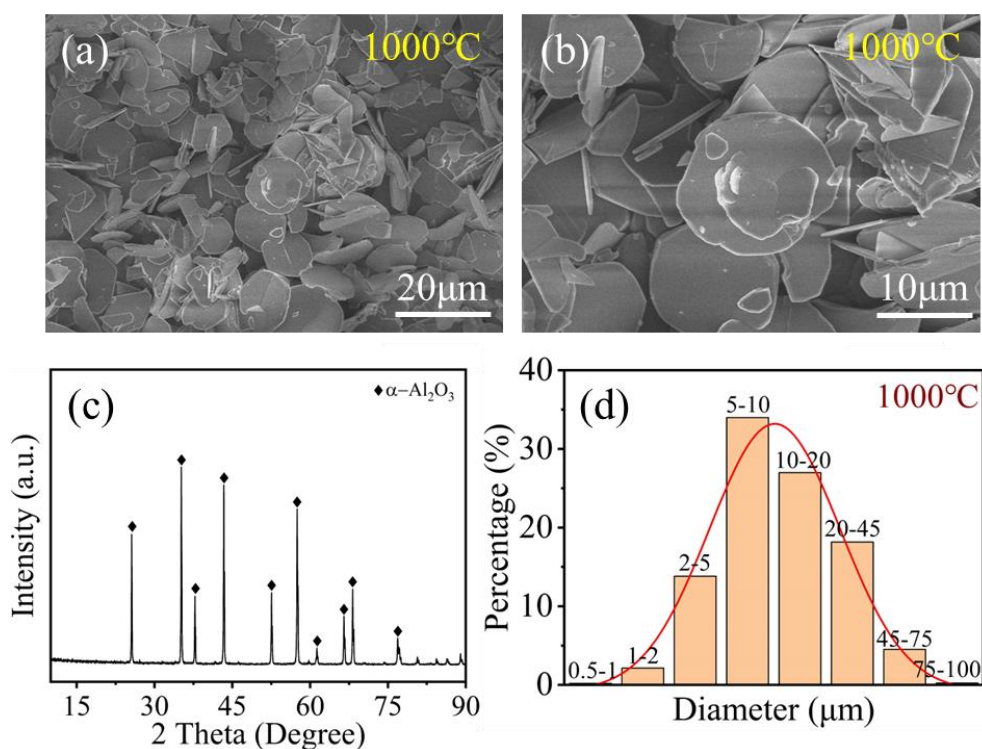


图 3-14 1000 °C 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c) 和粒径分布图 (d)

由图 3-14 a-b 可知在 1000 °C 下制备的粉体全部呈现片状结构, 片状粉体粒

径相比 900 °C 粉体变得较为均匀, 约在 10 μm 左右, 且片状粉体表面上的片状颗粒明显减少, 这是由于煅烧温度的升高提供了更多的能量, 使得 900 °C 时没有长大的片状颗粒继续长大成为大片状结构或者在其他片状粉体长大过程中被消耗造成的。XRD 结果如图 3-14 c 所示, 相比于 3-13 c, 衍射峰的强度略有增大, 无新的衍射峰和杂峰出现, 衍射峰强度的增大说明 1000 °C 制备粉体的结晶程度升高。粒径分布结果表明, 在 1000 °C 煅烧温度下制备的片状氧化铝粉体的粒径主要分布在 5-45 μm , 极少量分布在 0.5-1 μm 和 75-100 μm , 通过计算知粉体的平均粒径为 10 μm , 较 900 °C 有所增加。

1100 °C 煅烧温度下保温 5 h 制备粉体的扫描电子显微图 3-15 a-b 表明, 1100 °C 下制备的粉体为规则的片状结构, 粉体分散性较好且大小均匀, 片状粉体表面无小的片状颗粒存在。

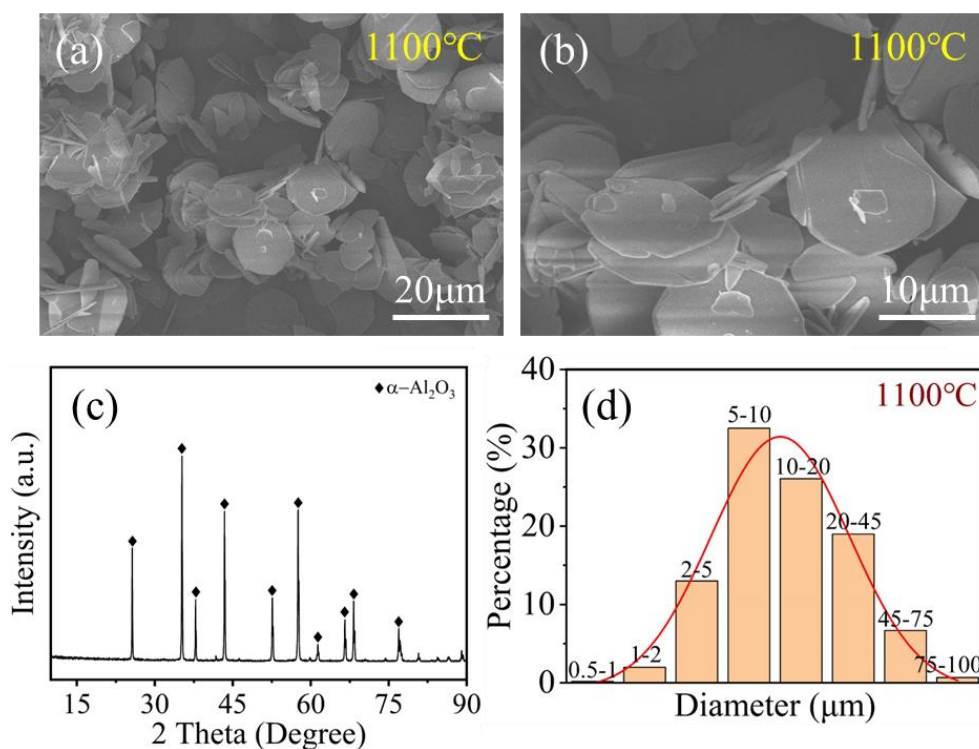


图 3-15 1100 °C 制备粉体的 SEM (a-b); XRD (c) 和粒径分布图 (d)

由图 3-15 c 可知, 1100 °C 制备的粉体主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 无其他物相生成。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰的强度和宽度相比于 1000 °C 几乎不发生改变。3-15 d 是 1100 °C 条件下制备的片状氧化铝粉体的粒径分布结果, 相比 1100 °C 制备的粉体, 1100 °C 制备的粉体粒径分布在 0-5 μm 和 20-45 μm 的占比不变, 5-20 μm 的占比减小, 45-100 μm 的占比增大, 通过计算 1100 °C 制备的片状粉体的平均粒径为 10.5 μm 。

3.3.3 片状氧化铝粉体的生长机制

片状氧化铝粉体的生长过程和在 700-1000 °C 的形貌变化如图 3-16 所示，将片状氧化铝的生长过程可以分为四个阶段。

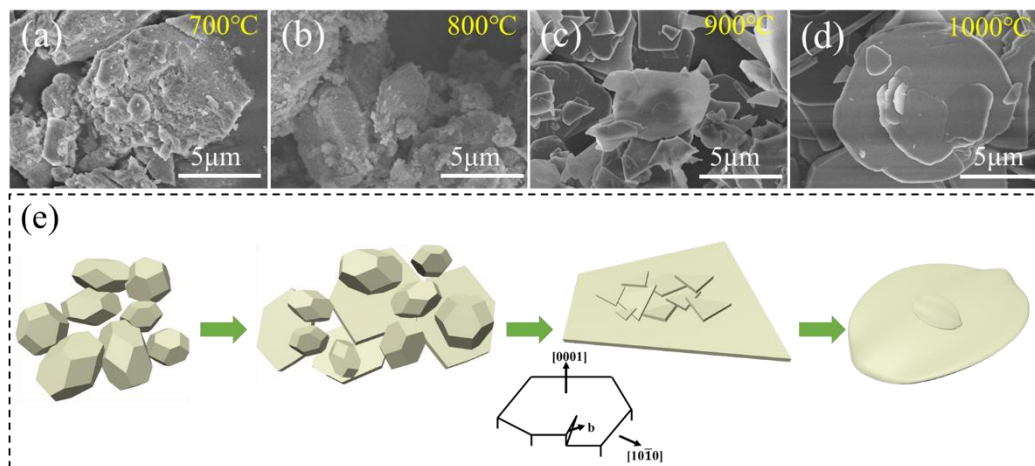


图 3-16 片状氧化铝粉体的微观形貌图 (a-d) 和生长机理图 (e)

第一阶段，片状氧化铝颗粒在生长初期，700 °C 的煅烧温度只能使部分晶体形核并生成少量附着在块状结构上具有小粒径的片状结构的粉体，粉体主要结构还是大块状。第二阶段，随着温度上升至 800 °C，生长过程继续推进，极少量小片状结构生长成为六边形结构，粉体表面存在许多没来的及长大的小颗粒。温度达到 900 °C，800 °C 时没长大的小晶粒进一步长大为大小不一的不规则片状，片状粉体的平均粒径较 800 °C 增大。第三阶段，当煅烧温度上升至 1000 °C，粉体粒径继续增大，大部分粉体的粒径较为均匀，在片状结构上存在小的片状颗粒，由于片状粉体的生长方式为螺旋位错生长机制，因此在(0001)面上始终存在着一个螺型位错，在制备的片状氧化铝粉体的表面观察到的片状小颗粒实际上是氧化铝颗粒生长过程中在(0001)面上形成的螺型位错 b ，随着煅烧温度的升高，螺型位错会沿着 b 方向呈螺旋形、台阶式增长，最终导致片状结构粉体的厚度增大。在加入 Ti^{4+} 后，粉体的结构由花状变为片状，这是由于 Ti^{4+} 在晶体形核阶段起到了很好的分散作用，晶粒能够在不团聚的情况下长大，最终形成片状结构。

3.4 本章小结

本章通过熔盐法成功制备了新型花状形貌和片状形貌的氧化铝粉体，探究

了煅烧温度对制备粉体的物相成分、微观形貌及粒径分布的影响。所得结论如下：

(1) 采用熔盐法制备花状氧化铝粉体，探究了不同煅烧温度对花状氧化铝形貌、物相成分和粒径分布的影响。结果表明：600 °C保温 5 h 制备粉体形貌为不规则片状，粉体的主要成分为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。温度为 700 °C保温 5 h 时，粉体的主要成分转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，粉体由不规则颗粒堆叠而成，无花状结构出现。温度上升到 800 °C，900 °C，1000 °C和 1100 °C时，粉体呈现花状结构且粉体的分散性较好。800 °C时制备的花状结构粉体由片状氧化铝单元螺旋团聚构成，粉体表面粗糙且存在很多小颗粒，粉体界面不明显。900 °C时粉体表面粗糙度减小，表面存在极少量的小颗粒，粉体界面清晰度有所提高，当温度上升到 1000 °C和 1100 °C，粉体表面的小颗粒完全消失，表面光洁度较好，粉体界面变得清晰。熔盐法制备花状粉体的结晶程度随煅烧温度升高而升高，平均粒径随着煅烧温度的升高逐渐减小。

(2) 采用熔盐法制备片状氧化铝粉体，探究了片状氧化铝的微观形貌、物相成分和粒径分布在不同煅烧温度下的变化规律。结果表明，600-800 °C制备的粉体物相成分主要是 Na_2SO_4 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，粉体均呈块状结构：600 °C时块状结构上存在大量蠕虫状颗粒，700 °C时蠕虫状颗粒消失，粉体的块状结构上出现一些形貌不规则的片状颗粒，800 °C制备的粉体整体依然呈块状结构，但可观察到极少量的六边形片状结构。通过 900 °C，1000 °C和 1100 °C煅烧 5h 制备的氧化铝粉体全部呈片状结构且分散性较好，900-1100 °C制备粉体的主要成分均为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，随着煅烧温度的增加，制备的片状氧化铝粉体片状结构逐渐规整，尺寸逐渐均匀。粉体结晶程度均升高，片状氧化铝粉体的平均粒径随温度的升高而增大，900-1100 °C制备的片状氧化铝粉体的平均粒径依次为 6 μm 、10 μm 、10.5 μm 。

第 4 章 氧化铝陶瓷的制备及力学性能研究

4.1 引言

氧化铝陶瓷的低密度、高硬度、抗压强度和杨氏模量、良好的热稳定性和优异的高温抗氧化性等性能引起了人们的极大兴趣。然而，氧化铝陶瓷的本征脆性极大地限制了其工程化应用。为了提高氧化铝陶瓷的损伤容限，引入增韧相(如连续氧化纤维)被认为是改善氧化铝陶瓷脆性的有效方法。然而，韧性相的引入虽然提高了陶瓷的韧性，但牺牲了陶瓷的强度和刚度。此外，连续氧化纤维在致密化过程中力学性能会下降^[89-91]。除了引入增韧相外，研究者们还通过调控氧化铝陶瓷基体微结构来提高氧化铝陶瓷的韧性。近年来紫石房蛤壳和珠母贝的高强度高韧引起了研究者的关注^[92-94]，若能在氧化铝陶瓷基体中构筑仿紫石房蛤壳的三维交叉层状结构或珠母贝的层状结构可以使陶瓷的韧性大幅提高。基于此，本章节以 800 °C保温 5h 制备的花状氧化铝粉体和 900 °C保温 5h 制备的片状氧化铝粉体为原料，通过热压烧结工艺制备两种不同结构的氧化铝陶瓷，研究氧化铝陶瓷致密度、微观形貌和力学性能在不同烧结温度下的变化规律，通过分析裂纹扩展规律揭示氧化铝陶瓷的增韧机制。

4.2 各向同性氧化铝陶瓷的制备

4.2.1 氧化铝陶瓷的制备流程

各向同性氧化铝陶瓷的制备流程和烧结工艺曲线如图 4-1 所示，将 6.5g 花状氧化铝粉体装入 $\Phi 30\text{mm}$ 的模具中进行真空热压烧结，在 1000 °C开始加压 30MPa，热压烧结温度分别为 1100 °C、1200 °C和 1300 °C，保温时间为 2h。建立三维坐标系如图所示 4-1 所示，为了方便描述陶瓷的微观结构变化，将各向同性氧化铝陶瓷正面定义为 XY 面，侧切面定义为 YZ 面。

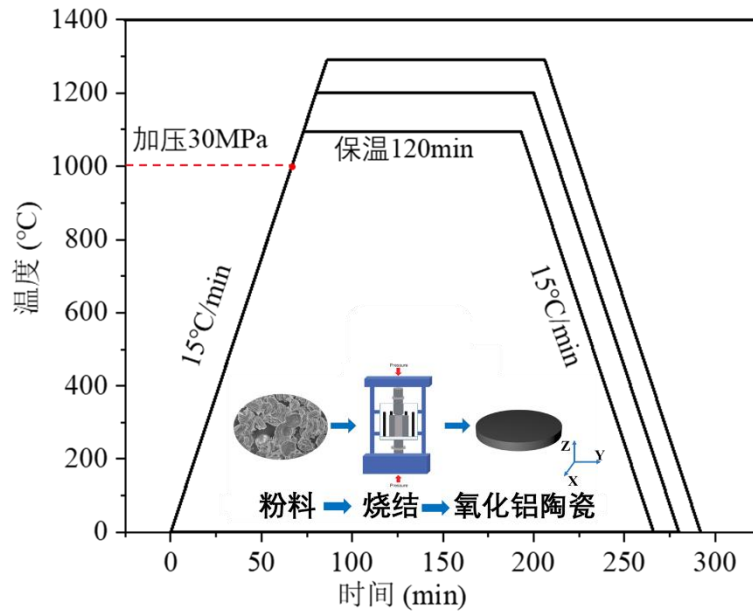


图 4-1 具有各向同性氧化铝陶瓷的制备流程图和烧结工艺曲线图

4.2.2 各向同性氧化铝陶瓷微观形貌分析

图 4-2 是在 1100 °C、1200 °C 和 1300 °C 的真空热压烧结条件下制备的氧化铝陶瓷的 XY 面微观形貌。

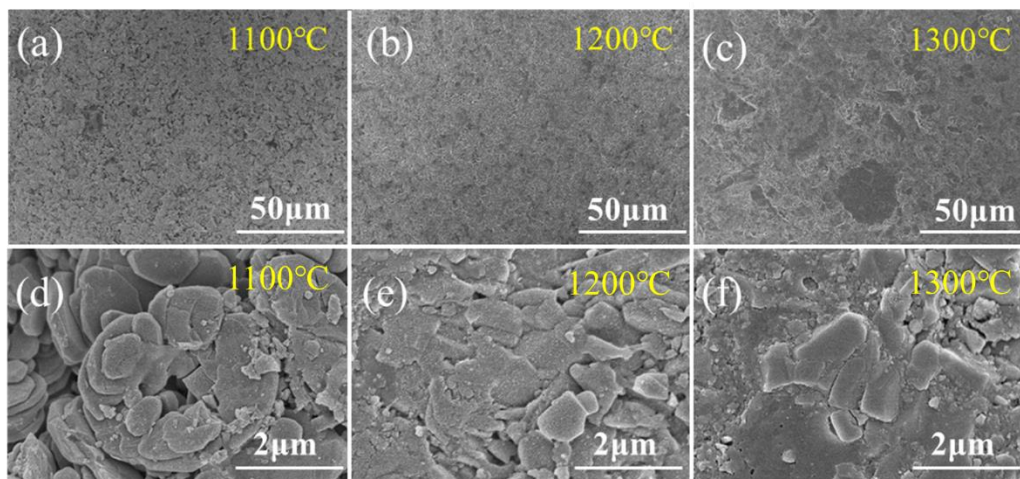


图 4-2 不同真空热压烧结温度下（1100-1300 °C）制备的氧化铝陶瓷 XY 面微观形貌图

由微观形貌图 4-2 a 和 4-2 d 可知，大量尺寸不一的孔隙分布在陶瓷基体中，氧化铝颗粒仍保持花状结构，花状颗粒间间隙较大，未能充分烧结。由图 4-4 可知 1100 °C 制备的氧化铝陶瓷致密度仅为 59.7 %。热压烧结温度的升高使氧化铝陶瓷更为致密，随着热压烧结温度升高至 1200 °C，陶瓷致密度上升至 87.5 %（图 4-4）。由图 4-2 b 和 4-2 e 可看出陶瓷表面上的孔隙率明显降低，微观形貌图显示

花状结构完全消失，转变为交叉分布的片状结构，说明热压烧结温度的升高能够使花状结构解体，形成交叉的片层状结构。由图 4-2 c 和 4-2 f 可知，1300 °C 制备的氧化铝陶瓷表面未见明显孔隙，氧化铝片转变为大尺寸块状颗粒。由图 4-4 得氧化铝陶瓷致密度达到 92.1 %。综上所述，随着热压烧结温度的升高，氧化铝陶瓷的致密度逐渐增大，氧化铝粉体形貌由花状变为随机分布的交叉片层结构，最后转变为块状结构。

图 4-3 为不同温度制备的氧化铝陶瓷 YZ 面微观形貌。随着热压烧结温度的升高，氧化铝陶瓷 YZ 面的致密度逐渐上升，孔隙率明显降低。

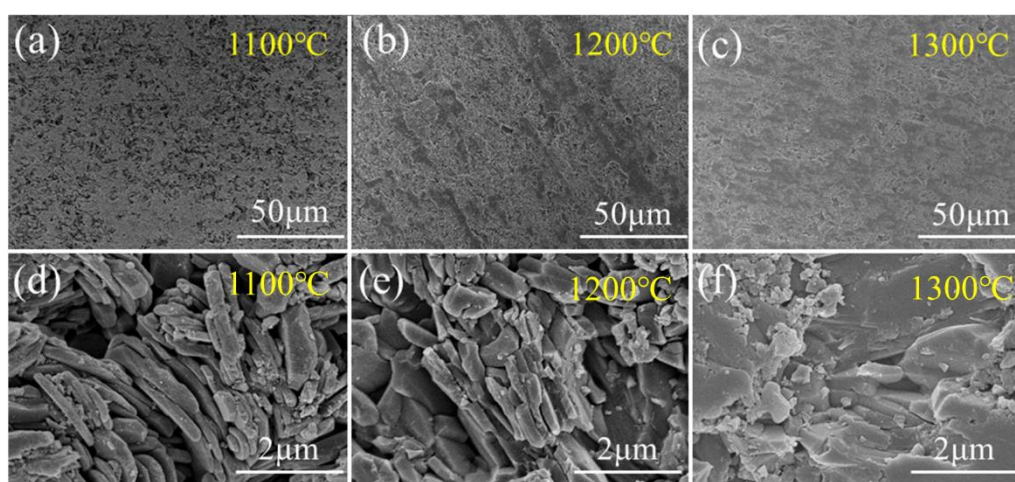


图 4-3 不同真空热压烧结温度下（1100-1300 °C）制备的氧化铝陶瓷 YZ 面微观形貌图

从图 4-3 a 和 4-3 d 可以看出，氧化铝陶瓷侧切面的微观结构在热压烧结温度为 1100 °C 依然可以保持花状结构，孔隙率也较大。当热压烧结温度为 1200 °C 时，如图 4-3 b 和 4-3 e 所示，粉体花状结构消失，转变为交叉的片层状结构。如图 4-3 c 和 4-3 f 所示，当热压烧结温度达到 1300 °C 时，花状结构完全消失，大块状结构出现。这是由于烧结温度过高，花状粉体本身具有较高的烧结活性，粉体在高温和高压的情况下片层界面消失，烧结成为大块结构的氧化铝块体。

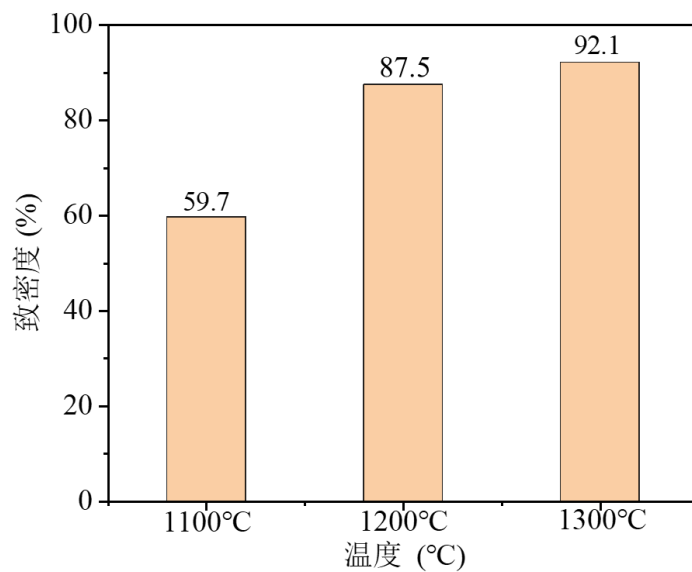


图 4-4 1100-1300 °C热压烧结温度下各向同性氧化铝陶瓷的致密度

图 4-5 是热压烧结温度为 1100 °C时制备的氧化铝陶瓷的裂纹扩展和断口的扫描电子显微图。

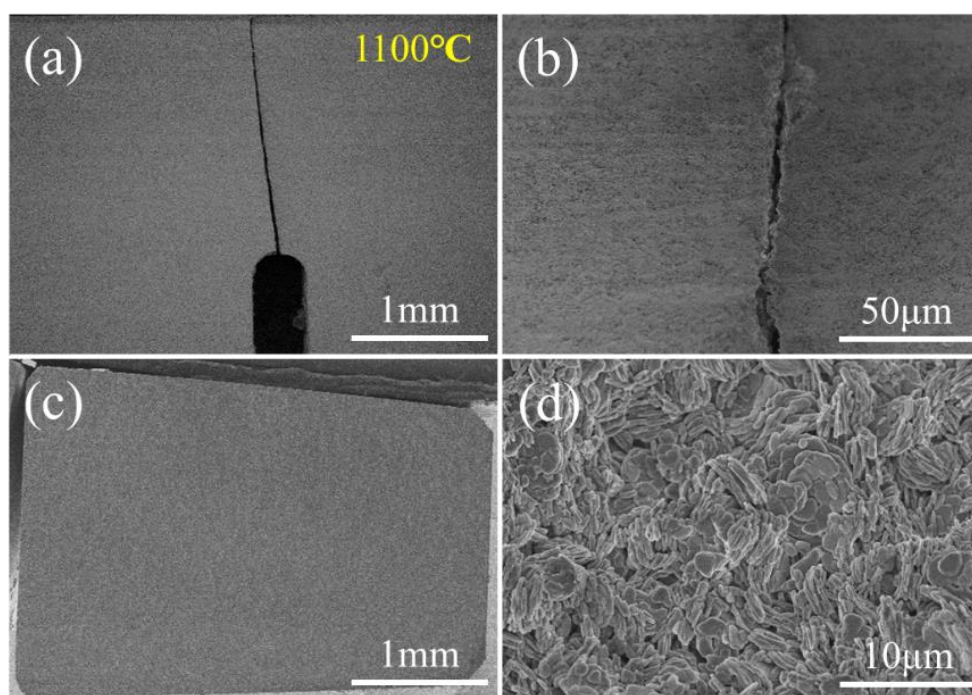


图 4-5 1100 °C热压烧结温度下制备的氧化铝陶瓷的裂纹扩展 (a-b) 和断口 (c-d) SEM 图

如图 4-5 a-b 所示, 在氧化铝陶瓷受到外来载荷时, 裂纹直接贯穿陶瓷试样, 此过程中裂纹没有发生任何的偏转和分叉。由断口形貌图 4-5 c-d 可知, 氧化铝陶瓷的宏观图断面较为平整, 高倍照片显示氧化铝陶瓷断口处氧化铝颗粒呈现花状结构且花状结构粉体间的间隙较大, 这是由于 1100 °C的热压烧结温度过低,

导致所制备的氧化铝陶瓷致密度较差。花状结构氧化铝粉体未发生充分烧结，导致粉体间存在大量的弱结合界面，在氧化铝陶瓷在受到外界载荷时，裂纹可以轻松贯穿整个试样。

当热压烧结温度达到 1200°C 时，由裂纹扩展扫描图 4-6 a-b 可知，氧化铝陶瓷试样在断裂过程中裂纹明显发生了偏转和分叉，这种行为有效地延长了裂纹扩展的路径，消耗更多载荷所带来的能量，从而提高氧化铝陶瓷的断裂韧性。

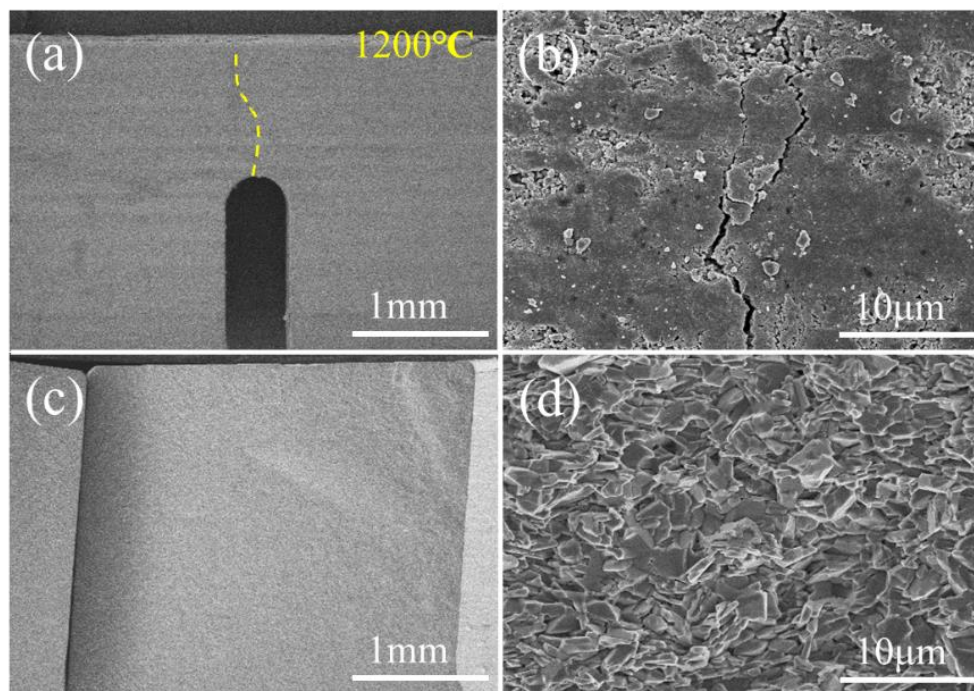


图 4-6 1200°C 热压烧结温度下制备的氧化铝陶瓷的裂纹扩展 (a-b) 和断口 (c-d) 的扫描电子显微图

由断口形貌图 4-6 c 可以看出，氧化铝陶瓷的宏观断口形貌存在明显的高度差，这是裂纹在陶瓷基体内发生偏转和分叉行为导致的。从微观图 4-6 d 可以看出，氧化铝陶瓷断口处片状氧化铝单元交叉排布，花状结构已经完全消失，这种形貌的改变与热压烧结温度有关。热压烧结温度的升高有效地提升了氧化铝陶瓷的致密度，增强片状氧化铝单元界面间的结合力，提升氧化铝陶瓷的弯曲强度和断裂韧性。

1300°C 制备的氧化铝陶瓷的裂纹扩展行为如图 4-7 a 显示，氧化铝陶瓷试样在断裂过程中宏观裂纹的偏转更加明显，微观形貌图 4-7 b 显示裂纹在扩展过程中发生了大量的偏转和分叉。由断口微观形貌图 4-7 c-d 可知，氧化铝陶瓷试样的宏观断口形貌表现出明显的高度差，这是由于裂纹在贯穿陶瓷试样时在 XY 面

和 YZ 面发生偏转和分叉造成的。氧化铝陶瓷断口处的颗粒由 1200 °C 时交叉的片层状转变为尺寸较大的块状结构。原因为热压烧结温度过高，导致部分片状氧化铝单元充分烧结，部分花状氧化铝转变为大尺寸块状颗粒，同时也形成了大量的氧化铝强结合界面，而各向同性的结构也更有利于阻碍裂纹扩展，从而增强了氧化铝陶瓷的韧性。

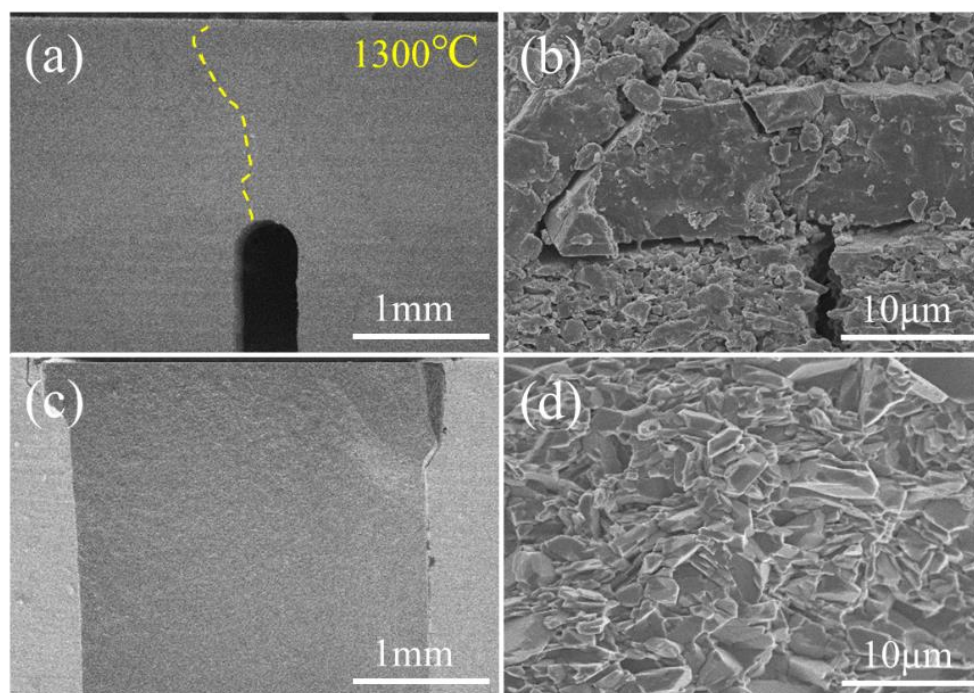


图 4-7 1300 °C 热压烧结温度下制备的氧化铝陶瓷的裂纹扩展 (a-b) 和断口 (c-d) 的扫描电子显微图

对比 1100 °C、1200 °C 和 1300 °C 制备的氧化铝陶瓷正、侧面及断口的微观结构形貌图可知，采用花状氧化铝粉体制备的氧化铝陶瓷三个方向的结构相似，说明采用花状氧化铝粉体制备的氧化铝陶瓷具有各向同性的结构。

4.2.3 各向同性氧化铝陶瓷力学性能及增韧机制分析

氧化铝陶瓷的强度-位移曲线显示 (图 4-8)，随着压头的下移，陶瓷试样所受载荷增大，曲线上升，当载荷达到最大值时，裂纹迅速贯穿陶瓷试样，此时曲线快速下降。氧化铝陶瓷的强度-位移曲线为典型的脆性断裂曲线，与图 4-5 中裂纹扩展的行为相符合。通过计算，1100 °C 热压烧结温度下制备的氧化铝陶瓷的弯曲强度为 69.5 MPa，断裂韧性为 $0.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 16 J/m^2 。

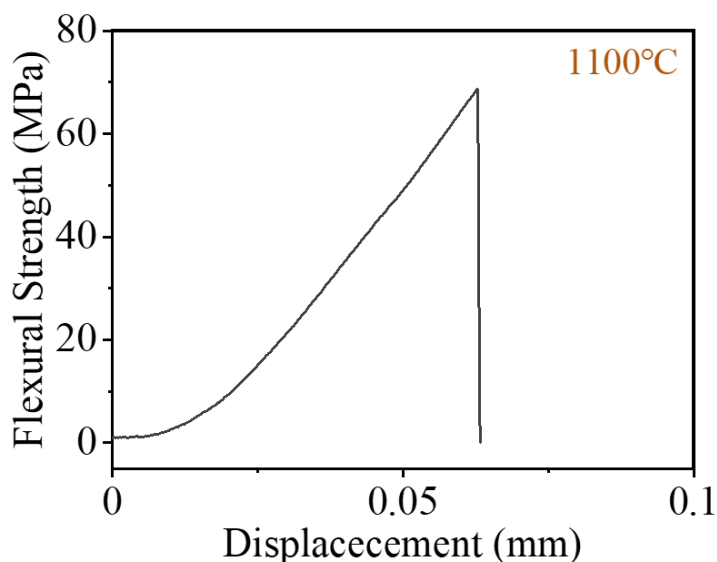


图 4-8 1100 °C热压烧结温度下制备的氧化铝陶瓷的强度-位移曲线

图 4-9 是 1200 °C热压烧结制备的氧化铝陶瓷的强度-位移曲线，曲线显示试样的断裂经历了两个阶段。第一阶段随着压头的下移，氧化铝陶瓷所受载荷增大，试样发生变形，曲线开始上升，当载荷达到最大值时，氧化铝陶瓷试样发生断裂，裂纹迅速沿着厚度方向扩展，曲线急剧下降，这个过程与 1100 °C制备的氧化铝陶瓷的弯曲强度曲线相似。

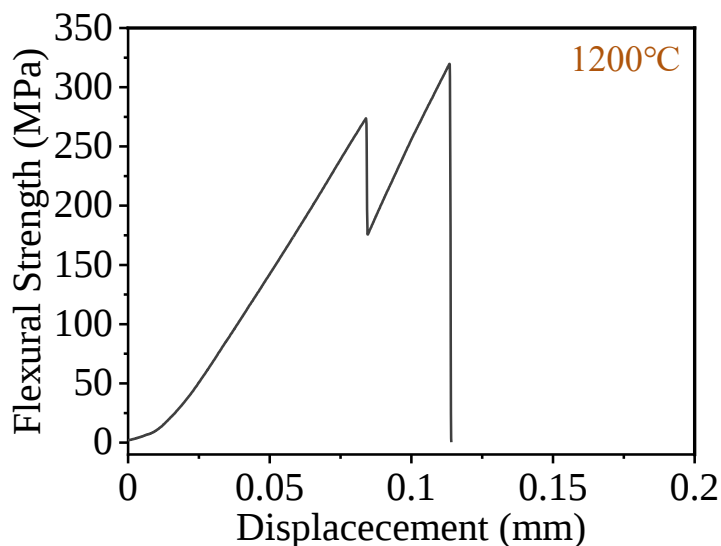


图 4-9 1200 °C热压烧结温度下制备的氧化铝陶瓷的强度-位移曲线

第二个阶段是由于氧化铝陶瓷试样内部存在大量的强结合力的氧化铝界面，第一阶段的裂纹在扩展途中会在某一厚度上的强界面处被捕捉，被捕捉后的裂纹需要更大的载荷才能继续沿厚度方向扩展，此时曲线再次上升，直至载荷达到断裂点曲线再次迅速下降，在弯曲强度曲线上表现为“锯齿状”形貌，此时试样经历了两次断裂后才彻底断裂。通过计算可知 1200 °C下制备的氧化铝陶瓷的弯曲强

度提升至 319.8 MPa，断裂韧性提升至 $2.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，断裂功为 51 J/m^2 。

当热压烧结温度达到 1300°C 时，氧化铝陶瓷的强度-位移曲线如图 4-10 所示，随着压头的下移，陶瓷样品受到载荷，此时弯曲强度曲线上升，当载荷达到最大值时，陶瓷试样发生断裂，此时裂纹沿着厚度方向发生偏转、分叉和贯穿氧化铝块体的行为，这个过程有效的耗散了大量的能量，提升了氧化铝陶瓷试样的韧性。

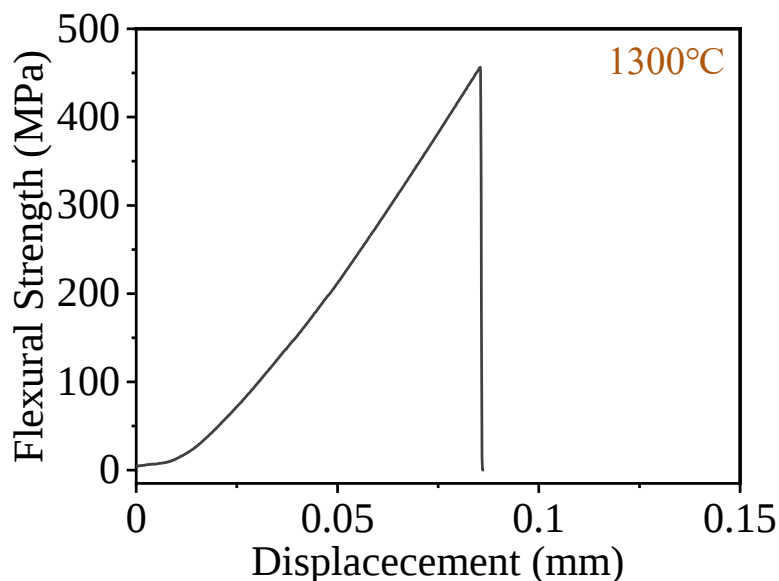


图 4-10 1300°C 热压烧结温度下制备的氧化铝陶瓷的强度-位移曲线

1300°C 热压烧结温度下制备的氧化铝陶瓷的弯曲强度和断裂韧性相比于 1200°C 制备的陶瓷均有所增大，这也得益于陶瓷试样的各向同性结构，虽然热压温度的升高使大量的片状氧化铝单元烧结成为一个整体，减少了氧化铝界面的数量，但同时也形成了大量的氧化铝强结和界面，各向同性的结构特点使裂纹在任何方向的扩展都会遇到强结和界面的阻碍，这种现象有效的延长了裂纹的扩展路径，消耗了更多的能量。经计算，当烧结温度为 1300°C 时，陶瓷试样的强度、韧性和断裂功分别为 456.4 MPa 、 $6.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 80 J/m^2 。

为了验证氧化铝陶瓷在力学性能方面同样具有各向同性的特点，以 1300°C 制备的氧化铝陶瓷为研究对象，分别沿三个方向加工测试试样进行了三点弯曲测试，测试结果如图 4-11 所示。通过对比可以看出，三个方向的测试样均发生非脆性断裂，且力学性能曲线的形状相似，强度接近，说明采用花状粉体制备的氧化铝陶瓷在微结构和力学性能方面均为各向同性。

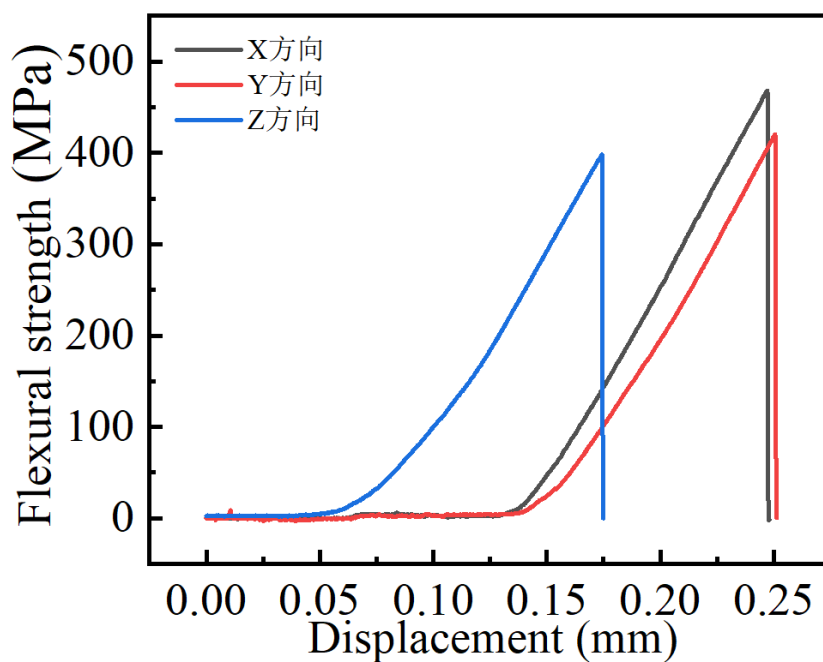


图 4-11 1300 °C制备的氧化铝陶瓷 X；Y 和 Z 方向的强度-位移曲线

4.3 层状氧化铝陶瓷制备

4.3.1 氧化铝陶瓷的制备流程

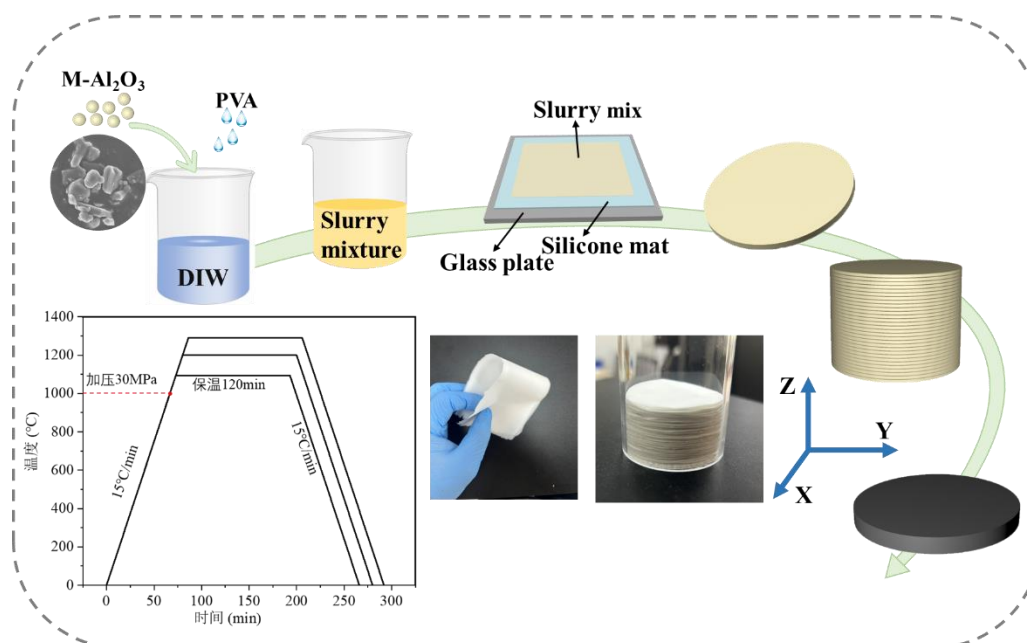


图 4-12 层状氧化铝陶瓷制备流程图和烧结工艺曲线图

氧化铝陶瓷的制备流程如图 4-12 所示：以片状氧化铝粉体为原料，将氧化铝粉体、去离子水和 PVA 胶水按一定比例均匀混合得到陶瓷浆料。将陶瓷浆料

涂覆在硅胶垫上，放入烘箱 60 °C 烘干得到氧化铝膜。用刀具将氧化铝膜裁剪成 $\Phi 30\text{mm}$ 圆片，圆片叠层后在 700 °C 下保温 2h 热处理排胶，将排胶后的坯料装入石墨模具中真空热压烧结。以 15 °C/min 升温至 1000 °C，加压 30MPa，分别在 1100 °C、1200 °C 和 1300 °C 保温 2h，获得层状氧化铝陶瓷。将制备的层状陶瓷中平行于氧化铝片排布方向的平面定义为 XY 面，垂直于氧化铝片排布方向的平面定义为 YZ 面。

4.3.2 层状氧化铝陶瓷微观形貌分析

1100-1300 °C 热压烧结制备的层状氧化铝陶瓷的 XY 面 SEM 图如图 4-13 所示。热压烧结温度为 1100 °C 时，图 4-13 a 显示层状陶瓷基体中存在大量孔隙，但小孔的数量和大小均小于同条件下制备的各向同性结构的陶瓷，说明在相同烧结条件下，层状结构的陶瓷更容易达到致密状态。由图 4-15 可知，1100 °C 制备的层状陶瓷致密度为 81.3 %。由图 4-13 b 和 4-13 e 可知，层状氧化铝陶瓷基体中孔的数量和孔的大小随着烧结温度升高明显减少，但仍存在少量孔隙，陶瓷表面颗粒为片状结构，片状粉体的尺寸较原料粉体尺寸无变化。

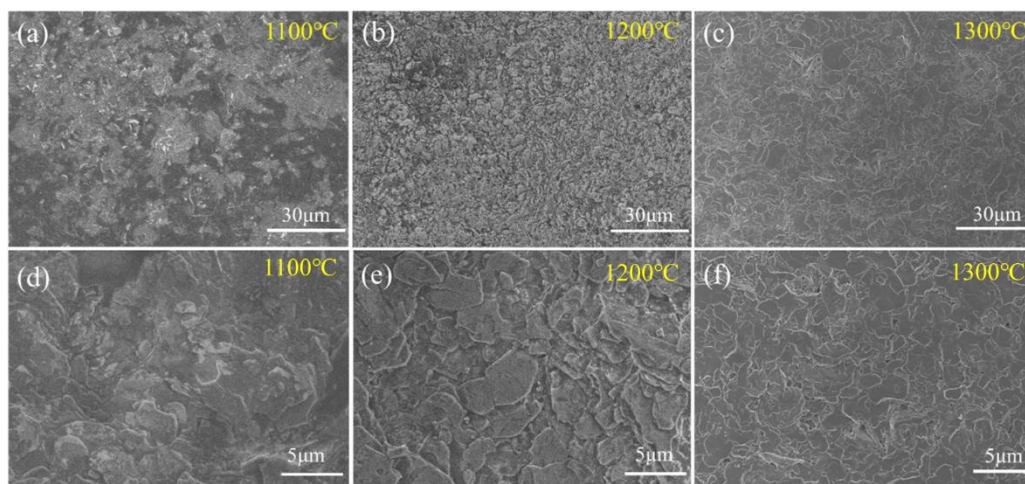


图 4-13 不同热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷 XY 面的微观形貌图

层状陶瓷在 1200 °C 的烧结温度下致密度可达 92.6 %。当烧结温度升高到 1300 °C，层状氧化铝陶瓷致密度达到 97.47 %，此时陶瓷基体中未见明显的孔隙，表面颗粒尺寸较原始粉体尺寸同样未发生改变。综上所述可知随着热压烧结温度的升高，层状氧化铝陶瓷趋于致密，陶瓷表面孔的数量和大小明显减少，同时陶

瓷基体中氧化铝颗粒的片径尺寸在热压烧结过程中保持稳定。

图 4-14 是层状陶瓷的 YZ 面的扫描图，热压烧结温度为 1100 °C 制备的层状氧化铝陶瓷的侧切面明显不致密（图 4-14 a 和图 4-14 d），陶瓷基体中存在大量的孔隙，氧化铝片之间的间隙较大，片状氧化铝间烧结不充分，界面间结合较差，陶瓷基体中的颗粒呈片状结构。

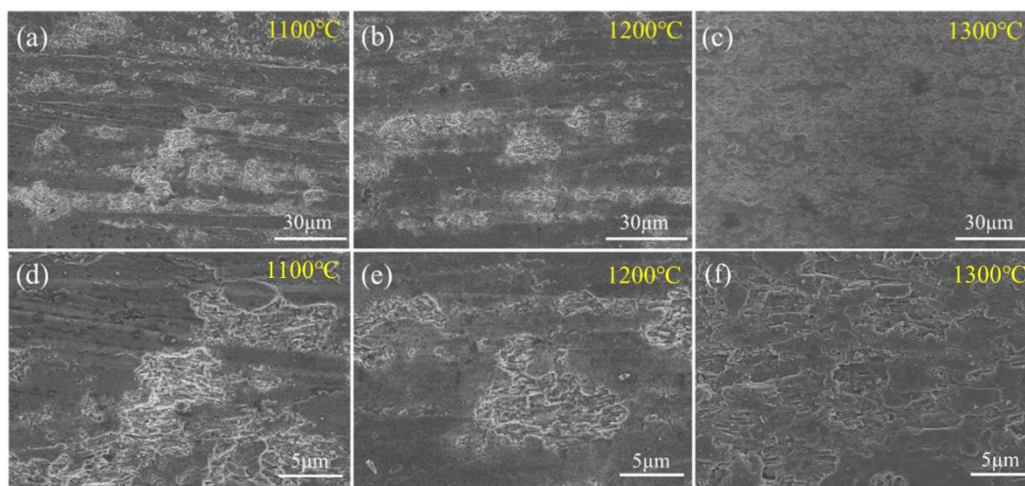


图 4-14 不同热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷的 YZ 面微观形貌图

如图 4-14 b 和图 4-14 e 所示，1200 °C 热压烧结条件下制备的氧化铝陶瓷表面孔隙较 1100 °C 明显减少，且氧化铝片与片之间的间隙减小，片状氧化铝间充分烧结，界面结合较好，此时氧化铝颗粒的片厚与 1100 °C 相比略微增大。当温度上升至 1300 °C，由图 4-14 c 和图 4-14 f 可知，层状氧化铝陶瓷表面达到较为致密的状态，此时陶瓷基体中只存在少量小孔，片状氧化铝间充分烧结，形成大量的强结合界面，同时有一部分的片状氧化铝烧结成厚度较大的片状结构，片厚较 1200 °C 增大。图 4-14 进一步证明了在 1100-1300 °C 热压烧结温度下，层状氧化铝陶瓷是一个逐渐致密化的过程，热压烧结温度的升高对原始粉体的片径尺寸没有产生影响，层状结构的厚度持续增大。

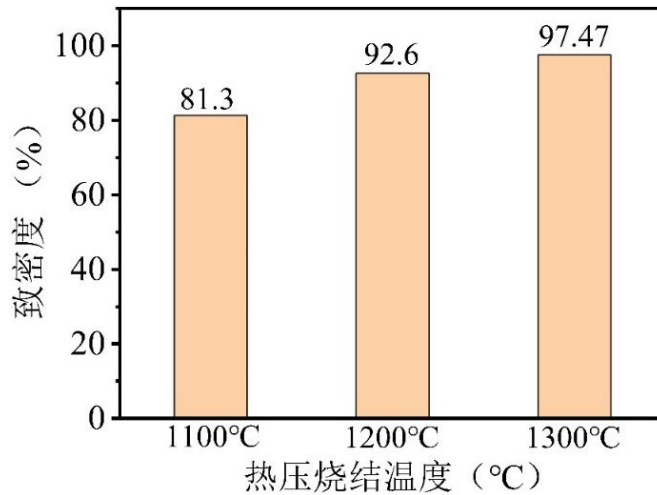


图 4-15 1100-1300 °C热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷的致密度变化

图 4-16 是在 1100 °C热压烧结制备的层状氧化铝陶瓷的裂纹扩展和断口扫描电子显微图。由图 4-16 a 和 4-16 b 可知，陶瓷试样在 YZ 面断裂过程中发生了明显的裂纹偏转和裂纹分叉，这种行为延长了裂纹扩展的路径，消耗更多的能量，有效的增强氧化铝陶瓷的韧性。

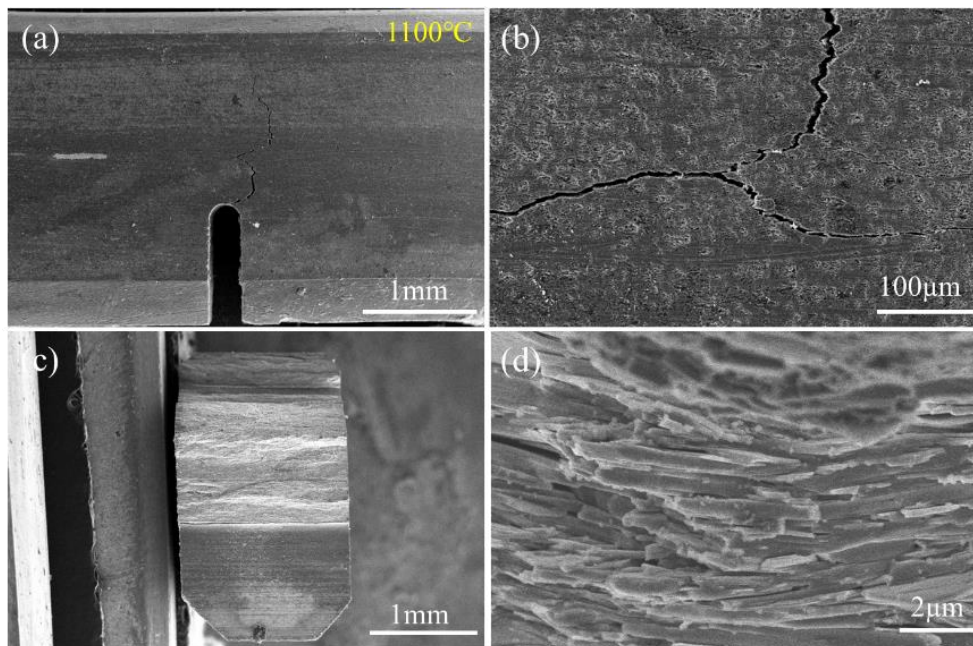


图 4-16 1100 °C热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷的裂纹扩展 (a-b) 和断口 (c-d) 的扫描电子显微图

图 4-16 c 为层状氧化铝陶瓷试样的断口形貌图，从断口形貌中不同位置表现出来的高度差可进一步证明裂纹在厚度方向上的扩展发生了比较明显的偏转和分叉。由图 4-16 d 断口的微观形貌图可看到明显的层状结构，但氧化铝片层之间的间隙较大，氧化铝界面间结合不紧密，这是由于 1100 °C的热压烧结温度较低

导致陶瓷无法烧结致密导致的。

当热压烧结温度上升至 1200 °C，层状氧化铝陶瓷的裂纹扩展和端口的扫描电子显微图如图 4-17 所示。由图 4-17 a 和 4-17 b 可知层状氧化铝陶瓷在断裂过程中裂纹沿着层间界面和氧化铝界面进行扩展，发生了大量的偏转和分叉。宏观断口形貌图表明（图 4-17 c），断口形貌中存在较大的高度差，证明裂纹扩展过程中的偏转和分叉的路径较。图 4-17 d 表明，随着热压烧结温度的升高，部分片状氧化铝会烧结在一起，导致片状颗粒的厚度增大，氧化铝层间间隙和片间间隙明显减小，界面间结合变得紧。

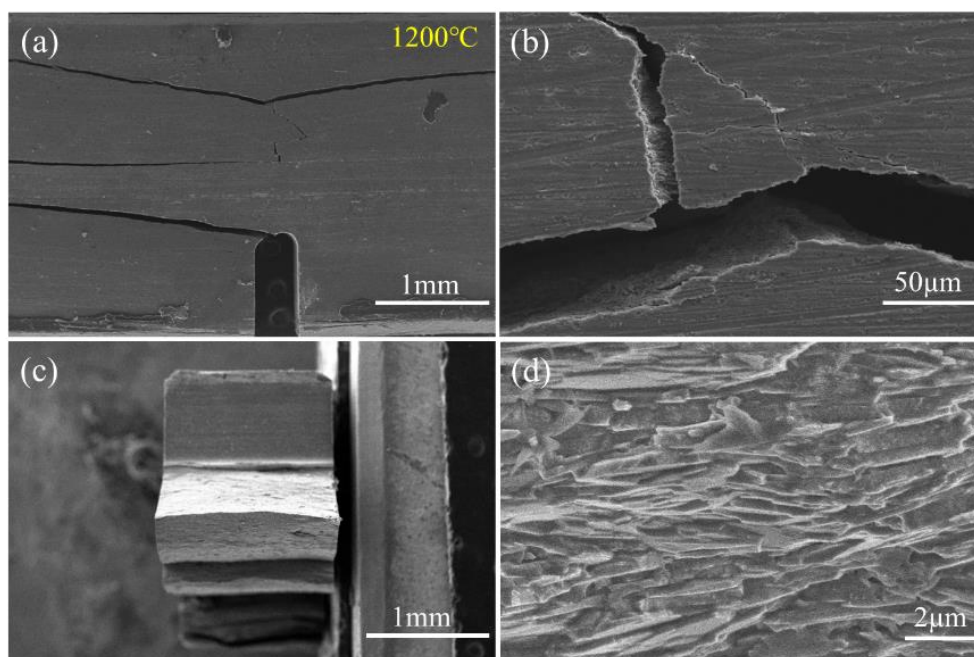


图 4-17 1200 °C 热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷的裂纹扩展（a-b）和断口（c-d）的扫描电子显微图

图 4-18 是 1300 °C 制备的层状氧化铝陶瓷的裂纹扩展和断口形貌图。与 1100-1200 °C 制备的层状陶瓷试样相同的是，1300 °C 制备的陶瓷试样在断裂过程中也出现了大量的裂纹偏转和裂纹分叉（图 4-18 a-b），断口宏观形貌中仍存在较大的高度差（图 4-18 c）。不同的是，随着热压烧结温度的升高，陶瓷内部的充分烧结导致氧化铝片烧结成为一个整体，大量层状结构界面和氧化铝界面消失（图 4-18 d）。虽然升高烧结温度增大了层状氧化铝陶瓷的致密度，但大幅减少了陶瓷内部界面数量，降低了层状结构对裂纹的捕捉和偏转能力，最终导致了氧化铝陶瓷的强度增大，韧性减小。

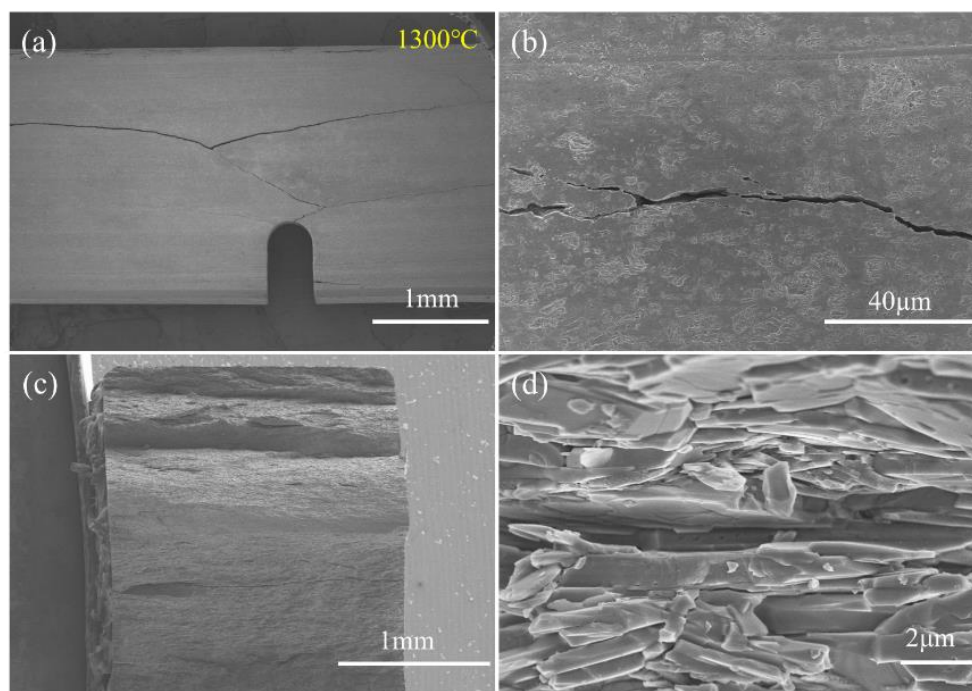


图 4-18 1300 °C热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷的裂纹扩展 (a-b) 和断口 (c-d) 的扫描电子显微图

4.3.3 层状氧化铝陶瓷力学性能及增韧机制分析

图 4-19 是 1100 °C热压烧结制备的层状氧化铝陶瓷的强度-位移曲线。

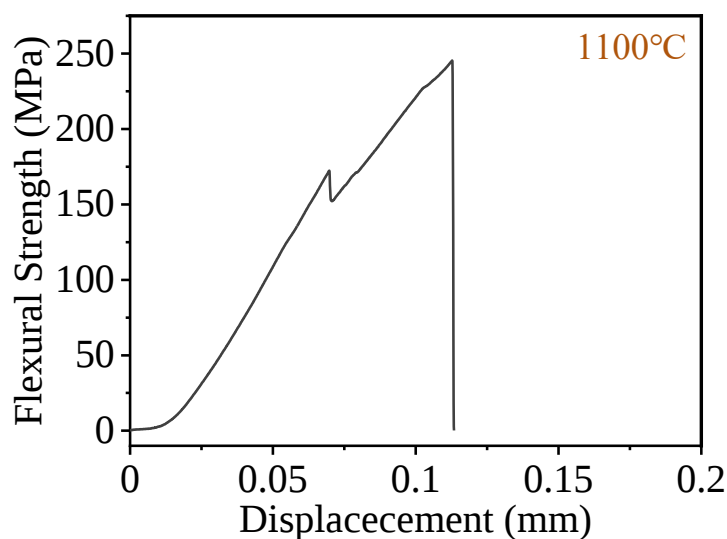


图 4-19 1100 °C热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷的强度-位移曲线

与常规陶瓷的弯曲强度曲线不同的是,层状氧化铝陶瓷试样的弯曲强度曲线出现了“折点”。这种现象归咎于层状结构对裂纹良好的偏转和捕捉能力,层状陶瓷受到载荷时,曲线上升,当载荷达到最大时,陶瓷发生断裂,裂纹迅速扩展,曲线迅速下降。但裂纹并没有直接贯穿层状陶瓷,而是在某一厚度被强结和界面

捕捉，此时裂纹需要更大的外加载荷才可以继续扩展，这时的曲线会再次上升，直至裂纹贯穿强结合界面，曲线再次急剧下降，这种迭代过程会持续发生至陶瓷样品彻底断裂。由于热压烧结温度低，陶瓷致密度较差，弯曲强度较低。通过计算，1100 °C热压烧结温度下制备的层状氧化铝陶瓷的弯曲强度、断裂韧性和断裂功为 245.4 MPa、 $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 355 J/m^2 。

图 4-20 显示 1200 °C热压烧制备的层状氧化铝陶瓷的强度-位移曲线也出现了多个“折点”，折点产生的原因与图 4-18 是相同的，都是由于裂纹在强结合界面处的捕捉-贯穿过程，多个“折点”的出现也进一步说明了层状结构能够有效的对裂纹的扩展进行捕捉，偏转和分叉，从而增强氧化铝陶瓷的韧性。同时热压烧结温度的升高提升了层状陶瓷的致密度，使陶瓷的弯曲强度大幅提升。1200 °C制备的层状陶瓷的强度、韧性和断裂功分别为 413 MPa、 $8.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 899 J/m^2 。

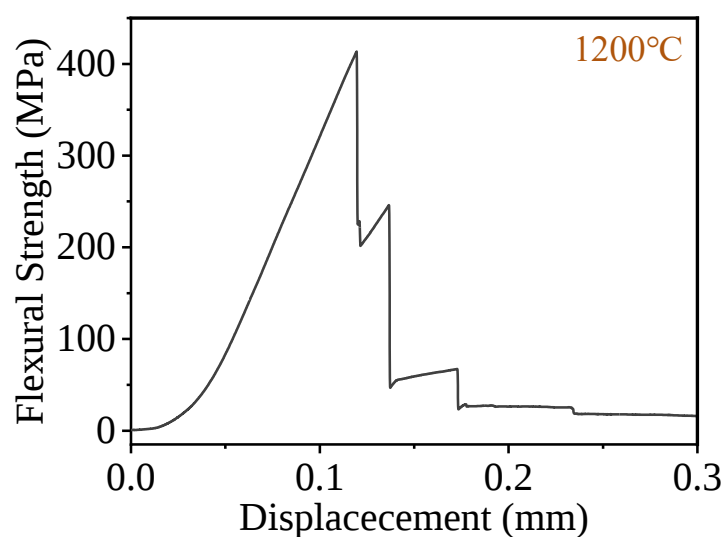


图 4-20 1200 °C热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷的强度-位移曲线

图 4-21 是 1300 °C热压烧结制备的层状氧化铝陶瓷的强度-位移曲线。图 4-21 显示随着压头的下移，陶瓷试样受到载荷发生变形，强度-位移曲线上升，当载荷超过陶瓷试样所能承受范围时，陶瓷试样瞬间发生断裂。1300 °C制备的层状陶瓷的强度、韧性和断裂功为 600.4 MPa、 $6.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 1503 J/m^2 ，强度和断裂功较 1200 °C增大，韧性减少。韧性的降低是由于烧结温度的升高导致层状陶瓷基体中发生充分烧结，大量的片状氧化铝粉体烧结成为块体，氧化铝界面大量减少导致层状结构对裂纹捕捉能力降低造成的。

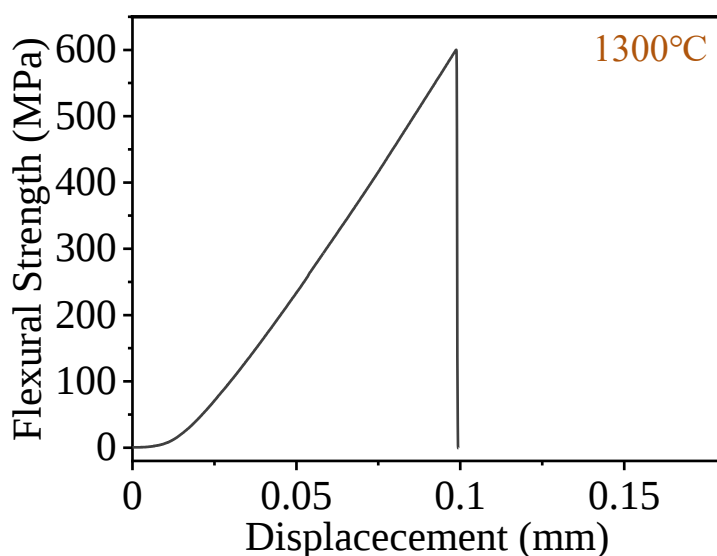


图 4-21 1300 °C热压烧结温度下层状氧化铝陶瓷的弯曲强度曲线

4.4 本章小结

本章以第三章中制备的氧化铝粉体为原料，分别制备了具有各向同性的氧化铝陶瓷和具有层状结构的氧化铝陶瓷，对陶瓷试样的微观结构、致密度和力学性能进行了探究。

(1) 以第三章中 800 °C制备的花状结构粉体为原料制备了各向同性的氧化铝陶瓷，探究了陶瓷微观形貌、致密度和力学性能在不同热压烧结温度下的变化规律，并对裂纹的扩展路径和氧化铝陶瓷的增韧机理进行了详尽的分析。结果表明：氧化铝陶瓷试样的在 1100 °C、1200 °C和 1300 °C热压烧结温下，陶瓷表面孔隙率逐渐降低，陶瓷基体中的颗粒结构由花状转变为交叉的片层状，最后转变成大尺寸块状颗粒，弯曲强度和断裂韧性逐渐增大。在 1100-1300 °C热压烧结范围内，氧化铝陶瓷的致密度逐渐增大，依次为 59.7 %、87.5 %和 92.1 %，当热压烧结温度达到 1300 °C时，氧化铝陶瓷的强度、韧性和断裂功最大，分别为 456.4 MPa、6.7 MPa·m^{1/2} 和 80 J/m²。

(2) 本节采用第三章中 900 °C制备的片状结构粉体为原料，在 1100 °C、1200 °C和 1300 °C的热压烧结温度下制备了层状氧化铝陶瓷，对层状氧化铝陶瓷的微观形貌，力学性能和致密度进行了研究，对裂纹的扩展路径和层状结构的增

韧机理进行了深入探讨。结果表明：在 1100 °C、1200 °C 和 1300 °C 热压烧结温度下，层状氧化铝陶瓷的孔隙率逐渐降低，组成层状陶瓷的片状粉体的片径尺寸不变，厚度逐渐增大。层状陶瓷的强度和断裂功随着热压烧结温度的升高而增大，韧性随着热压烧结温度的升高先增大后减小，原因是适当的升高烧结温度有益于增大陶瓷的致密化程度，使氧化铝层间和氧化铝片间产生强界面结合。但当热压烧结温度达到 1300 °C 时，层状氧化铝陶瓷的强度增加，韧性降低，随着煅烧温度的升高层状陶瓷的致密度逐渐增大，依次为 81.3 %、92.6 % 和 97.47 %，相比于各向同性的氧化铝陶瓷，层状氧化铝陶瓷更容易烧结致密。在 1100-1300 °C 热压烧结制备的层状氧化铝陶瓷中，1200 °C 制备的陶瓷具有最高的断裂韧性为 8.3 MPa·m^{1/2}，1300 °C 制备的陶瓷具有最高强度和最大断裂功为 600.4 MPa 和 1503 J/m²。

第5章 结论

为了提高氧化铝陶瓷的断裂韧性,本课题提出了一种通过优化氧化铝粉体特性,调控陶瓷组织结构来制备高韧性氧化铝陶瓷的方法。首先采用熔盐法制备了花状结构和片状结构的氧化铝粉体,探究了两种粉体在 600-1100 °C范围内微观结构、物相成分和平均粒径的变化。其次以花状结构粉体和片状结构粉体为原料,利用真空热压烧结法制备了各向同性结构和层状结构的氧化铝陶瓷,探究了 1100 °C、1200 °C和 1300 °C热压烧结温度对氧化铝陶瓷的微观结构、力学性能和致密度的影响,并对氧化铝陶瓷的裂纹扩展行为和增韧机制进行了详尽分析。主要结论如下:

1.采用熔盐法在 800-1100 °C成功制备了分散性较好的花状结构粉体,粉体的主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 粉体的结晶程度随着温度的升高而增大, 烧结活性随着温度的升高而减小。花状结构由片状结构单元团聚组成, 片状结构单元的生长符合螺型位错的生长机制。800 °C制备的花状结构粉体表面存在大量小颗粒, 这些小颗粒是由于煅烧温度过低导致未长大的氧化铝晶粒。随着煅烧温度升高到 900 °C, 粉体表面存在极少量晶粒, 大部分晶粒长大成为新的花状粉体或者片状结构单元。粉体表面的晶粒在 1000 °C时完全被消耗, 1000 °C和 1100 °C制备的粉体表面光滑, 界面清晰。在 800-1100 °C制备的花状结构粉体的粒径随着温度的升高平均粒径减小, 依次为 13 μm 、10 μm 、8 μm 和 6 μm 。

2.以 TiCl_4 为添加剂加入到制备花状结构粉体的熔盐体系中, 在 900-1100 °C制备了具有良好分散性的片状结构粉体, 粉体物相成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。随着煅烧温度的增加, 粉体结构由 900 °C时不规则的片状转变为 1000 °C和 1100 °C时规则的片状, 片状粉体遵循螺型位错的生长机制, 在 900 °C和 1000 °C表面存在片状小颗粒, 在 1100 °C时片状小颗粒完全消失, 这是由于温度的提升使粉体表面的小颗粒被大片状粉体吸收导致的, 所以片状粉体的平均粒径随着煅烧温度的升高而增大, 依次为 6 μm 、10 μm 和 10.5 μm 。900-1100 °C制备的粉体的结晶程度逐渐增大, 烧结活性逐渐降低。

3.以 800 °C保温 5h 得到的花状结构粉体为原料, 在 1100 °C, 1200 °C和 1300 °C

热压烧结条件下制备各向同氧化铝陶瓷。随着热压烧结温度的升高，陶瓷中颗粒由花状结构演变为交叉的片层状结构，最后演变为尺寸较大的块状颗粒。陶瓷的致密度随着煅烧温度的增大逐渐增大，依次为 59.7 %、87.5 %和 92.1 %。陶瓷的弯曲强度、断裂韧性和断裂功在 1100-1300 °C 范围内均逐渐增大，陶瓷在断裂过程中出现大量的裂纹分叉和偏转行为。这是由于花状粉体制备的氧化铝陶瓷具有各向同性结构，构成花状结构的片状氧化铝单元间存在强结合界面，使裂纹在各个方向的扩展都受到阻碍，能够改变和延长裂纹扩展的路径，耗散更多的能量。热压烧结温度为 1300 °C 时，氧化铝陶瓷的强度、韧性和断裂功最大，分别为 456.4 MPa、 $6.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 80 J/m^2 。

4. 以 900 °C 保温 5h 所得的片状结构粉体为原料，在热压烧结温度为 1100 °C、1200 °C 和 1300 °C 热压烧结条件下制备了层状结构的氧化铝陶瓷。随着热压烧结温度的升高，陶瓷的致密度、弯曲强度和断裂功均逐渐增大，陶瓷的断裂韧性先增大后减小。在 1200 °C 制备的层状陶瓷中，层状结构对裂纹具有良好的捕捉作用，能够有效地延长了裂纹偏转的路径，裂纹在氧化铝层间和氧化铝片间发生偏转、分叉和贯穿行为，耗散更多的能量，有效提升了陶瓷的韧性。在 1100-1300 °C 热压烧结制备的层状氧化铝陶瓷，致密度依次为 81.3 %、92.6 %和 97.47 %，其中 1200 °C 制备的陶瓷具有最高的断裂韧性为 $8.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，1300 °C 制备的陶瓷具有最高的强度和最大的断裂功为 600.4 MPa、 1503 J/m^2 。

参考文献

- [1] 武玺旺. 碳纳米管强韧化氧化铝陶瓷基复合材料研究[D]. 华中科技大学, 2011.
- [2] 韩伟丹. 液相法制备氧化铝微波陶瓷及其介电性能研究[D]. 华北理工大学, 2018.
- [3] Guo L., Zhu H.. Progress in ceramic 3D printing technology and materials[J]. J Ceram, 2020; 41(01): 22-28.
- [4] 殷剑龙. 高纯氧化铝陶瓷制备及烧结性能研究[D]. 大连交通大学, 2013.
- [5] Enrique R., Azucena P., José A. R., Ivanovich E., Roberto M.. Effect of silver nanoparticles on the microstructure and mechanical properties of alumina ceramics[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2017; 56(3): 332-339.
- [6] 郝鸿渐. 莫来石-氧化铝预应力涂层增强氧化铝陶瓷及性能评价[D]. 中国建筑材料科学研究总院, 2022.
- [7] 李平安, 张朋, 李秀峰. 氧化铝陶瓷典型缺陷结构对电场分布的影响研究[J]. 高压电器, 2024; 60(03): 207-213.
- [8] 朱守丹. 从稻壳灰和钢纤维中提取二氧化硅渣制备耐火陶瓷的研究[J]. 耐火与石灰, 2019; 44(03): 46-49.
- [9] Manara J., Arduini-Schuster M., Keller M.. Infrared-optical characteristics of ceramics at elevated temperatures[J]. Infrared Physics & Technology, 2011; 54(5): 395-402.
- [10] Thamaraiselvi T., Rajeswari S.. Biological evaluation of bioceramic materials-a review[J]. Carbon, 2004; 24(31): 172.
- [11] Belen'kaya I. B., Glazachev V. S., A. Skoblikov S., et al. Ceramic for spark-plug insulators[J]. Glass and Ceramics, 1981 38(5): 243-244.
- [12] 张倩玮, 陈意高, 崔红等. SiC-ZrC 复相超高温陶瓷改性 C/C 复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2024; 38(03): 84-93.
- [13] 肖鹏, 杨凯, 刘海波等. 钨/耐超高温陶瓷复合材料的制备和性能研究进展[J].

- 中国钨业, 2023; 38(02): 34-44.
- [14] Fahrenholtz, William G., Greg E.. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments[J]. Scripta materialia, 2017; 129: 94-99.
- [15] Parikh P.. Alumina ceramics: Engineering applications and domestic market potential[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 1995; 54(5): 179-184.
- [16] Dandapat N., Ghosh S.. Development of non-shrinkable ceramic composites for use in high-power microwave tubes[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2019; 26: 516-522.
- [17] 邓佳威, 熊新锐, 徐协文等. 细晶氧化铝陶瓷基板的流延成型和显微结构控制研究[J]. 硅酸盐通报, 2023; 42(09): 3306-3314.
- [18] 黄克强, 张长明, 黄建国等. 基于第三代照明半导体氧化铝陶瓷基 PCB 关键技术研究[J]. 印制电路信息, 2022; 30(S1): 185-191.
- [19] 清华大学化工系高温材料科研组. 高压钠灯及其透明陶瓷管简介[J]. 电工技术杂志, 1983; (02): 40-26.
- [20] 陈兴涛, 文森辉, 沙皓文等. 类蓝宝石立方氧化铝透明陶瓷的冷高压制备、显微结构和光学性能[J]. 硅酸盐学报, 2024; 52(03): 890-898.
- [21] Fahlman Bradley D., Andrew R.. CVD of Chromium-Doped Alumina “Ruby” Thin Films[J]. Chemical Vapor Deposition, 2001; 7(2): 62-66.
- [22] Yang X., Ze X., Wang H., et al. Wear properties and microstructures of alumina matrix composite ceramics used for drawing dies[J]. Ceramics International, 2009; 35(8): 3495-3502.
- [23] 王新菊. Nd³⁺/β 氧化铝晶片激光器[J]. 激光与光电子学进展, 1986; (03): 10-12.
- [24] Suzuki T., Hishita S., Oyoshi K., et al. Structure of α-Al₂O₃ (0001) surface and Ti deposited on α-Al₂O₃ (0001) substrate: CAICISS and RHEED study[J]. Surface science, 1999; 437(3): 289-298.
- [25] Chen G., Lu J., Li L., et al. Microstructure control and properties of β-Al₂O₃ solid electrolyte[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016; 673: 295-301.
- [26] Wu S., Lutgard C., Mohamed N.. Sintering of nanophase γ-Al₂O₃ powder[J].

- Journal of the American Ceramic Society, 1996; 79(8): 2207-2211.
- [27] Wojciech L.. Hydrothermal synthesis of alpha alumina (α -Al₂O₃) powders: study of the processing variables and growth mechanisms[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010; 93(2): 399-412.
- [28] 董晓星, 金明生, 王礼明等. 用于梯度功能研磨抛光盘的 SiC 或 Al₂O₃ 颗粒/橡胶复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2020; 37(06): 1434-1441.
- [29] 刘会林. Al₂O₃-Cr₂O₃ 耐火材料与含 ZnO 的铁橄榄石渣之间的相互作用[J]. 耐火与石灰, 2018; 43(03): 29-32.
- [30] 王平, 王正娟, 何飞. 高纯氧化铝基板的制备要点与宇航应用验证实践[J]. 空间电子技术, 2023; 20(02): 105-111.
- [31] Zhang G., Wen Z., Wu X., et al. Sol-gel synthesis of Mg²⁺ stabilized Na- β'' / β -Al₂O₃ solid electrolyte for sodium anode battery[J]. Journal of alloys and compounds, 2014; 613: 80-86.
- [32] Li M., Lu X., Zhan X., et al. High performance sodium-sulfur batteries at low temperature enabled by superior molten Na wettability[J]. Chemical Communications, 2021; 57(1): 45-48.
- [33] Zhao, K., Liu Y., Zhang S., et al. A room temperature solid-state rechargeable sodium ion cell based on a ceramic Na- β'' -Al₂O₃ electrolyte and NaTi₂ (PO₄)₃ cathode[J]. Electrochemistry Communications, 2016; 6: 59-63.
- [34] Prins Roel. On the structure of γ -Al₂O₃[J]. Journal of Catalysis, 2020; 392: 336-346.
- [35] Hu, P., Weng Q., Li D., et al. Research on the removal of As₂O₃ by γ -Al₂O₃ adsorption based on density functional theory[J]. Chemosphere, 2020; 257: 127243.
- [36] 吴勇, 丁巍, 戴咏川等. Ni 改性 M₂C/ γ -Al₂O₃ 催化剂在逆水气变换反应中的应用[J]. 精细化工, 2022; 39(06): 1190-1196.
- [37] 饶卉, 汪永清. 添加 SiO₂ 和 TiO₂ 的氧化铝陶瓷微滤膜载体的耐酸碱性研究[J]. 佛山陶瓷, 2015; 25(07): 6-8.

- [38] 伍君博, 唐新桂, 贾振华等. 钇和镧掺杂氧化铝陶瓷的热导及其介电弛豫特性研究[J]. 物理学报, 2012; 61(20): 473-479.
- [39] 吴占德. 颗粒稳定泡沫法制备高气孔率氧化铝陶瓷机械性能和损伤容限的研究[J]. 耐火与石灰, 2017; 42(01): 43-49.
- [40] Majid F., Nazafarin G.. New pore structure of nano-alumina (Al_2O_3) prepared by sol gel method[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2015; 16(2): 1-4.
- [41] 饶兵, 戴惠新, 高利坤. 高纯氧化铝粉体制备技术[J]. 价值工程, 2017; 36(25): 128-130.
- [42] 孙跃军, 荀冬雪, 刘民. 纳米氧化铝粉体制备方法与工艺的研究进展[J]. 中国材料进展, 2017; 36(06): 455-460.
- [43] Rogojan R., Andronescu E., Ghitulica C., et al. Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method[J]. UPB Buletin Stiintific, Series B: Chemistry and Materials Science, 2011; 73(2): 67-76.
- [44] Shojaie-Bahaabad M, Taheri-Nassaj E. Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method[J]. Materials Letters, 2008, 62(19): 3364-3366.
- [45] 贾昆仑, 刘世凯, 周淑慧等. 纳米氧化铝粉体制备与应用进展[J]. 中国陶瓷, 2020; 56(03): 8-12.
- [46] Bodaghi M., Mirhabibi A., Tahriri M., et al. Mechanochemical assisted synthesis and powder characteristics of nanostructure ceramic of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at room temperature[J]. Materials Science and Engineering: B, 2009, 162(3): 155-161.
- [47] Zhang M., Chang Y., Pulati N., et al. Morphology-controlled synthesis of α -alumina microplatelets through an additive-assisted molten salt reaction[J]. Materials Letters, 2018; 210: 182-185.
- [48] Chang Y., Wu J., Zhang M., et al. Molten salt synthesis of morphology controlled α -alumina platelets[J]. Ceramics International, 2017; 43(15): 12684-12688.
- [49] Zhang P., Liu J., Du H., et al. Molten salt synthesis of mullite whiskers from various alumina precursors[J]. Journal of alloys and compounds, 2010; 491(1-2):

447-451.

- [50] 孙敬会, 卿培林. 熔盐法制备片状氧化铝粉体的研究[J]. 广州化工, 2021; 49(16): 46-48+68.
- [51] Huang Y., Liao S., Tong Z., et al. Synthesis of α -Al₂O₃ platelets and kinetics study for thermal decomposition of its precursor in molten salt[J]. Ceramics International, 2014; 40(6): 8071-8079.
- [52] Chen H., Wu Q., Yang T., et al. The influence of different titanium sources on flaky α -Al₂O₃ prepared by molten salt synthesis[J]. Ceramics International, 2015; 41(9): 12288-12294.
- [53] 王玉琪, 康乐, 李晓星. 片状 α -Al₂O₃ 制备技术及应用研究进展[J]. 现代化工, 2023; 43(S2): 58-61.
- [54] 梁媛媛. Al₂O₃ 晶须强化细晶氧化铝陶瓷的放电等离子烧结研究[J]. 耐火与石灰, 2018; 43(03): 45-50.
- [55] Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., et al. Spark plasma sintering of alumina[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002; 85(8): 1921-1927.
- [56] Liu L., Hou Z., Zhang B., et al. A new heating route of spark plasma sintering and its effect on alumina ceramic densification[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013; 559: 462-466.
- [57] Tamura Y., Moshtaghioun B. M., Gomez-Garcia D., et al. Spark plasma sintering of fine-grained alumina ceramics reinforced with alumina whiskers[J]. Ceramics International, 2017; 43(1): 658-663.
- [58] Mizuno M., Obata S., Takayama S., et al. Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004; 24(2): 387-391.
- [59] Huang C., Wang J., Huang C.. Microwave dielectric properties of sintered alumina using nano-scaled powders of α Alumina and TiO₂[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007; 90(5): 1487-1493.
- [60] Bian H., Yang Y., Wang Y., et al. Alumina–titania ceramics prepared by microwave

- sintering and conventional pressure-less sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012; 525: 63-67.
- [61] Yan S., Yin Z., Yuan J., et al. Microstructure and properties of submicron grained alumina ceramic tool material prepared by two-step microwave sintering[J]. Ceramics International, 2018; 44(14): 17479-17485.
- [62] Liu Y., Cheng C., Sun W., et al. Negative permittivity behavior of carbon fibre/alumina ceramic composites prepared by hot-press sintering[J]. Ceramics International, 2022; 48(7): 10031-10038.
- [63] Liu D, Zhang G., Gui K., et al. Fabrication of strong and tough alumina ceramic with isotropic textured microstructure at low temperature[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023; 24: 5159-5164.
- [64] Wang J., Cheng Q., Tang Z.. Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre[J]. Chemical Society Reviews. 2012; 41(3): 1111-29.
- [65] Zemtsova E., Monin A., Smirnov V., et al. Formation and mechanical properties of alumina ceramics based on Al_2O_3 micro-and nanoparticles[J]. Physical Mesomechanics. 2015; 18: 134-138.
- [66] 阎亭亭. 碳纳米管增强氧化铝陶瓷复合材料界面力学性能研究[D]. 齐鲁工业大学, 2013.
- [67] Boniecki M., Sadowski T., Gołębiewski P., et al. Mechanical properties of alumina/zirconia composites[J]. Ceramics International. 2020; 46(1): 1033-1039.
- [68] Figiel P., Rozmus M., Smuk B.. Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional methods for sintering ceramics[J]. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2011; 48(1): 29-34.
- [69] 张涛. 数字光投影 3D 打印制备氧化铝陶瓷的研究[D]. 东北大学, 2019.
- [70] 赵晓青. 纤维素纳米纤维强韧化氧化铝陶瓷的研究[D]. 武汉理工大学, 2019.
- [71] Sathiyakumar M., Gnanam F.. Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina[J]. Journal of Materials Processing Technology.

- 2003; 133(3): 282-286.
- [72] Liu J., Yan. H., Jiang K.. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites[J]. *Ceramics International*. 2013; 39(6): 6215-6221.
- [73] 朴佳思, 唐钰栋, 白佳海. 低温烧结法制备 Al_2O_3 多孔陶瓷及性能研究[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 2022; 36(01): 82-86.
- [74] 王雯龙, 陈刚, 王红杰等. SiC 复合陶瓷增韧研究现状[J]. *耐火材料*, 2024; 58(01): 87-92.
- [75] 辛明泽. 碳化硅晶须增韧氧化铝陶瓷材料的光固化制备及应用[D]. *山东大学*, 2023.
- [76] Liu B., Huang C., Gu M., et al. Preparation and mechanical properties of in situ growth TiC whiskers toughening Al_2O_3 ceramic matrix composite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007; 460: 146-148.
- [77] Zhao G., Huang C., Liu H., et al. Preparation of in-situ growth TaC whiskers toughening Al_2O_3 ceramic matrix composite[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013; 36: 122-125.
- [78] Niihara K.. New design concept of structural ceramics ceramic nanocomposites[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1991; 99(1154): 974-982.
- [79] Meng X., Xu C., et al. Microstructure and anisotropy of mechanical properties of graphene nanoplate toughened Al_2O_3 -based ceramic composites[J]. *Ceramics International*, 2016; 42(14): 16090-16095.
- [80] 韩亚苓, 葛景岩, 王玉海. 纳米 SiC 粉中的氧含量对 Al_2O_3 陶瓷无压烧结的影响[J]. *沈阳工业大学学报*, 2001; (03): 185-188.
- [81] Sun X., Wang W., Sun G., et al. Enhancement of the mechanical properties of nacre-like alumina ceramic by the synergism of graphene oxide and Si_3N_4 whisker[J]. *Ceramics International*, 2022; 48(1): 941-946.
- [82] Pelissari P. I., Bouville F., Pandolfelli V. C., et al. Nacre-like ceramic refractories for high temperature applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018; 38(4): 2186-2193.

- [83] Fan J., Lin T., Hu F., et al. Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened alumina machinable dental ceramics[J]. *Ceramics International*, 2017; 43(4): 3647-3653.
- [84] Fuente A. P., Rangel E. R., Rodríguez J. A., et al. Toughening of Alumina Ceramics with Silver Nanoparticles[J]. *Journal of Research in Nanotechnology*, 2014; 2014: 8.
- [85] GB/T 6569-2006,精细陶瓷弯曲强度试验方法[S].
- [86] 万德田, 魏永金, 包亦望等. 陶瓷断裂韧性测试方法准确性和简便性比较分析[J]. *硅酸盐学报*, 2019; 47(8): 9.
- [87] Davidge R. W., Tappin G. The effective surface energy of brittle materials[J]. *Journal of Materials Science*, 1968; 3(2): 165-173.
- [88] 陈宏. 熔盐法制备片状氧化铝及其形貌控制[D]. 福州大学, 2016.
- [89] 吴翰清. 氧化铝基陶瓷的纳米纤维增韧及光学功能化研究[D]. 山东大学, 2022.
- [90] Danilenko I., Konstantinova T., Volkova G., et al. The role of powder preparation method in enhancing fracture toughness of zirconia ceramics with low alumina amount[J]. *J. Ceram. Sci. Technol*, 2015, 6(3): 191-200.
- [91] 赵晓青. 纤维素纳米纤维强韧化氧化铝陶瓷的研究[D]. 武汉理工大学, 2019.
- [92] Gao H., Chen S., Mao L., et al. Mass production of bulk artificial nacre with excellent mechanical properties. *Nature Communications*. 2017; 8(1): 287.
- [93] Yin Z., Hannard F., Barthelat F. Impact-resistant nacre-like transparent materials. *Science* 2019; 364(6447): 1260-1263.
- [94] Muñoz M., Cerbelaud M., Videcoq A., Saad H., Boulle A., Meille S., Deville S., Rossignol F. Nacre-like alumina composites based on heteroaggregation. *Journal of the European Ceramic Society* 2020; 40(15): 5773-5778.

攻读硕士学位期间学术成果

1. **Zhang G**, Liu H, Wen Y, et al. Improvement of the wave-absorbing properties of biomass-derived porous carbon through in-situ growth of SiC nanowires[J]. Materials Research Bulletin, 2024;169:112499.
2. Liu D, **Zhang G**, Cao T, et al. Improvement of mechanical property of biomass-derived porous carbon material through in situ growth of SiCnws and glucose-converted pyrolysed carbon[J]. Vacuum, 2022;205:111478.
3. Liu D, **Zhang G**, Gui K, et al. Fabrication of strong and tough alumina ceramic with isotropic textured microstructure at low temperature[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023;24:5159-5164.
4. Liu D, **Zhang G**, Hu J, et al. Fabrication and mechanical properties of layered ceramic based on mullite platelets prepared via molten salt method[J]. Ceramics International, 2023;49(16):27416-27422.
5. Liu D, **Zhang G**, Gui K, et al. Effects of drying process on the microstructure and properties of biomass-derived porous carbon material[J]. Ceramics International, 2022;48(14):21043-21047.
6. Wang Z, Liu X, **Zhang G**, et al. Hierarchical porous structure for superior microwave absorption in biomass-derived carbon microcoils[J]. Ceramics International, 2023;49(22):35885-35897.

致谢

时光荏苒，岁月如梭，转眼间三年时间已经过去。在攻读硕士学位的三年里，经历过由于实验做不出来的惆怅，也经历过文章发表的喜悦，经历了同门师兄弟相互的鼓励与帮助，也经历过老师的鞭策与指导，人生的这个三年，我收获颇丰，成长较大。

首先我要感谢我的导师陶锋教授和刘大钊副教授，在我攻读硕士的三年时间里，他们给予我实验上的指导，给予我论文的修改意见，最主要的是教会我面对任何问题都要冷静沉着的心态。在师生关系之外，三年的时间使我和两位老师关系更像亲人，让我在实验室感受到家的温暖。

其次我要感谢我的同门师兄弟马忠云、刘浩、陈浩、李艺佳和胡俊峰，感谢在我实验繁忙时他们的帮助，感谢在我遇到瓶颈时他们给予的指导和建议，感谢他们在我心情低落时给予的鼓励。感谢遇到这些同门，让我度过了开心愉快的三年，让我学习到了许多软件使用方法，也让我感受到共同奋斗的激情。

最后，我要感谢我的父母和我的女朋友李雯婷。感谢父母那么多年对我学习和生活的支持，在生病时候给予我的关怀，在不顺意时给我的开导。感谢我的女朋友李雯婷，在三年时间里，她对我的支持与鼓励使我在无数个低落的期间重新振作起来。感谢她的陪伴，让我感受到家的温暖。

这漫长又短暂的三年，困难与快乐交织，回头看看三年前的自己，现在的我成长较大、变化较大，我的进步离不开我的老师、同学和家人的支持，在这里对你们再次表示感谢。