

层状多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 陶瓷热机械行为研究

姜迎新¹, 刘铭剑², 李 波³

(1 江苏大学物理系, 江苏 镇江 212013)

(2 兰州大学物理系, 甘肃 兰州 730000)

(3 辽宁科技大学材料科学与工程学院, 辽宁 鞍山 114044)

[摘要] 采取凝胶注模工艺层层沉积制备梯度氧化铝/氧化锆多孔陶瓷, 研究了层状多孔氧化铝/氧化锆陶瓷的抗热震行为. 研究表明, 同单层多孔陶瓷相比, 层状多孔陶瓷表现出更加优良的抗热震性能. 临界抗热震温差由气孔率为 32% 的单层结构的 300℃ 上升到层状结构的 500℃, 且层状结构多孔陶瓷在温差高达 1100℃ 淬火后剩余强度为 30MPa 而单层陶瓷在温差 800℃ 淬火后仅为 20MPa

[关键词] 层状多孔氧化铝/氧化锆陶瓷, 凝胶注模, 热震稳定性

[中图分类号] TQ133 TQ172 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)03-0051-05

Thermal Shock Resistance of Laminated Porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Jiang Yingxin¹, Liu Mingjian², Li Bo³

(1. Department of Physics Jiangsu University Zhenjiang 212003, China)

(2. Department of Physics Lanzhou University Lanzhou 730000, China)

(3. School of Materials Science and Engineering University of Science and Technology of Liaoning Anshan 114044, China)

Abstract Laminated porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramics was successfully prepared by gelcasting using layer-by-layer technique. Thermal shock resistance of these laminated porous ceramics was investigated. The results show that the layered porous ceramics takes on a high thermal shock resistance compared to monolithic porous ceramics though they have similar porosity. The critical difference temperature (ΔT_c) and residual strength improve from about 300℃ and 20MPa ($\Delta T = 800^\circ\text{C}$) for monolithic ceramics with 32% porosity to 500℃ and 30MPa ($\Delta T = 1100^\circ\text{C}$) for layered porous ceramics.

Key words laminated porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramics, gelcasting, thermal shock resistance

由于陶瓷材料在高温下表现出来的优良机械性能, 越来越多的人开始关注结构陶瓷在高温领域中的应用, 如隔热材料、切削刀具以及高温过滤材料等. 但是, 陶瓷材料尤其是氧化铝材料, 由于其固有的脆性和低的热导率, 当它们遭遇到相对高的热震温差时由于热应力会产生断裂现象. 因此人们一直在寻求提高陶瓷材料的抗热震性能方法. 其中, 层状结构是提高陶瓷材料抗热震性能的一个有效方法^[1-3]. 同单层陶瓷相比, 层状结构陶瓷最大的优点就是迫使陶瓷中的裂纹在传播过程中发生偏转以消耗热应力. 在一个层中产生的裂纹沿着同它邻近层的界面横向扩展以阻止材料发生断裂^[1]. 另外, 多孔陶瓷材料由于其高的气孔分布也能有效提高材料的抗热震行为^[4]. 裂纹经过气孔时有可能被逮捕或被迫发生偏转, 这样, 为了产生一个新的裂纹, 必须提供额外的能量, 因此, 裂纹在多孔体中延伸变得比较困难. 本研究综合这两种方法的优点, 采用凝胶注模成型工艺, 用聚苯乙烯为造孔剂, 制备层状多孔结构氧化铝/氧化锆陶瓷, 并研究了其抗热震行为.

收稿日期: 2009-12-23

基金项目: 国家自然科学基金 (10972092).

通讯联系人: 姜迎新, 讲师, 研究方向: 功能陶瓷及薄膜摩擦、磨损研究. E-mail: jiangyx@ujs.edu.cn

1 试验部分

1.1 实验原料

实验选用商业上用的纯度大于 99% 的氧化铝 (平均粒径为 3 μm) 和实验室合成的氧化钪部分稳定氧化锆 (平均粒径为 60 nm) 为陶瓷原料, 有机添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP). 有机单体为丙烯酰胺 (AM, CH₃CONH₂). 交联剂为 N, N - 亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM, C₇H₁₀N₂O₂), 催化剂采用四甲基乙二胺 (TEMED, C₆H₁₆N₂). 引发剂为过硫酸铵 ((APS, (NH₄)₂S₂O₈), 分散剂为聚丙烯酸钠 (PAANa). pH 值调节剂采用分析纯的氨水和盐酸造孔剂为聚苯乙烯球 (平均粒径为 1.4 nm), 由实验室采用单分散聚合方法合成^[5].

1.2 实验方法

梯度结构是通过改变陶瓷中不同层面的孔隙率来制备的, 采用凝胶注模工艺制备造孔剂含量不同陶瓷料浆^[6-7], 然后将这些不同料浆层层浇注后固化而成, 凝胶注模的料浆制备的物料配比为:

- 氧化铝和氧化锆的质量比 = 5:1;
- 丙烯酸 MA 和亚甲基双丙烯酰胺 MBAM 质量比 = 6:1;
- 料浆的 pH 值为 10.5
- 分散剂 (PAANa) 的含量 = 0.5w %.

1.3 实验过程

料浆在玛瑙罐中经过 16 h 球磨后加入不同量的造孔剂聚苯乙烯, 急速搅拌 10 min 后用超声波强力振荡 30 min, 以便将造孔剂均匀分散到料浆中. 抽真空除气后, 在料浆中加入引发剂过硫酸氨 APS 和催化剂 TEMED, 整个过程在冰水的冷却下进行, 以阻止料浆在浇铸前聚合. 接着, 把各料浆倒入模具中, 并且用刀片刮平, 如示意图 1, 每层的厚度大概为 0.5~0.6 mL. 然后, 整个模具放到有氮气保护的烘箱中, 在 60℃ 下固化 30 min. 整个固化过程采用氮气保护以防止空气中的氧气阻止有机单体聚合而造成坯体分层^[6]. 去模后的湿坯在温度为 25℃、相对湿度为 40% 的环境下干燥 15 d. 干燥后的坯体通过排胶烧结后制备样品.

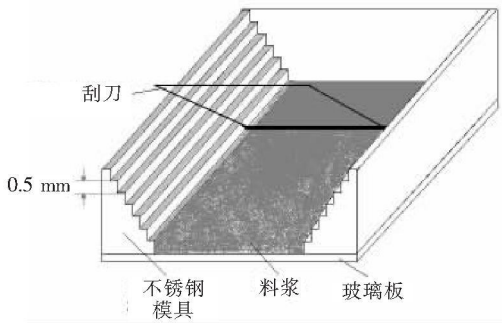


图 1 制备层状多孔陶瓷模具示意图
Fig.1 Schematic of sample fabrication process

排胶升温过程为: 室温 ~ 150℃ 时, 升温速率为 1℃ /min, 150℃ ~ 300℃ 时, 升温速率为 20℃ /h, 300℃ 时恒温 3 h, 300℃ ~ 500℃ 时, 升温速率为 20℃ /h, 550℃ 时再恒温 3 h. 烧结升温过程为: 室温 ~ 1 000℃ 时, 升温速率为 100℃ /h, 1 000℃ ~ 1 580℃ 时, 升温速率为 1℃ /min, 1 580℃ 时恒温 2 h. 这样, 相对低的升温速率减少了样品膨胀和开裂, 从而防止层状结构发生变形或开裂.

为了同单层多孔陶瓷进行比较, 实验用相似的技术制备了孔隙率为 32% 的单层多孔 Al₂O₃/ZrO₂ 陶瓷.

烧结样品尺寸为 3mm × 4mm × 36mm 长条, 磨平并且用 1 μm 的金刚石粉进行抛光, 为了消除在制备样品过程中所造成的划痕, 样品的边缘用 1200 号砂纸轻微打磨. 待测试样加热到预先设置的温度并且保温 20 min, 然后立即放到 25℃ 的蒸馏水中淬火, 使不同样品遭受到不同的温差热震处理.

烧结样品的密度和开气孔率采用阿基米德原理测量, 试样的弯曲强度 (σ_f) 用材料试验测试机 (Model 81Q MTS Co., U. S.) 测量, 弯曲强度由下列公式计算得到:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2}, \tag{1}$$

其中 P 为断裂载荷, L 为撑体的跨距, b 为样品的宽度, h 为样品的高度. 实验采用较低的加载速度, 让裂纹在样品中延伸时有足够的时间在层间发生偏转, 这样有利于实验数据记录.

用扫描电镜 (SEM, JSM - 638Q Japan) 分析材料的微观结构, 通过计算料浆中加入造孔剂的含量来控制每层气孔率, 平均气孔率和密度采用阿基米德原理测量.

2 结果与讨论

坯体经 1580°C 烧结后, 层状多孔结构的氧化铝/氧化锆平均孔隙率为 35%。图 2(a) 为抛光样品且经过热腐蚀后截面的低倍扫描电镜图。从图中可以清晰看出样品的孔隙率分布成梯度变化, 每层的厚度大约为 0.5 mm。层层中间的弱界面中有相对大的气孔存在, 这可能是由于空气中的少量氧气溶解在料浆的表层部分阻止了有机单体聚合^[6]。

图 2(b) 为未淬火多层样品在弯曲测试后的低倍扫描电镜图。结果显示, 有压应力引起的主裂纹在十字压头处产生, 并且在层与层的界面处发生偏转, 这种偏转使得加载应力在裂纹延伸的方向上发生松弛, 从而提高了层状陶瓷的断裂应变量。应该指出的是, 这种偏转不是在样品中的每个界面上发生, 当裂纹接近样品的表层时, 裂纹没有发生偏转, 这可能是由于这 2 个相邻层的层间结合力相对较大, 以至于裂纹没有来得及发生偏转试样就已经脆断。

图 2(c), (d) 分别为陶瓷在 500°C 与 1000°C 温差淬火后的低倍扫描电镜图。从图中可以看出, 类似于样品由机械应力所造成的裂纹, 由于热温差引起的裂纹经过界面时也会发生偏转。增加淬火温度, 裂纹分支偏转和长度更加严重。

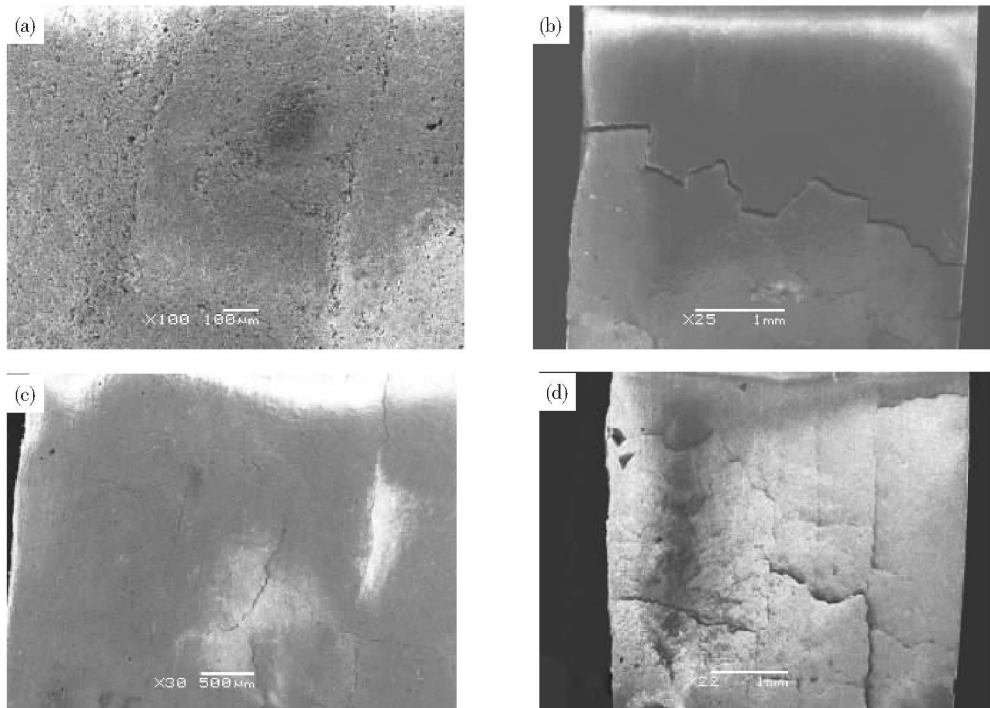


图 2 层状多孔结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的低倍扫描电镜图: (a) 样品在 1350°C 下热腐蚀 15 min; (b) 由 MTS 压断的样品的侧面图; (c) 温差为 500°C 热震后的侧面图; (d) 温差为 1000°C 热震后的侧面图

Fig.2 Low magnification SEM micrograph of laminate porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramics: (a) surface of specimen with thermal etch at 1350°C for 15 min; (b) side surface of flexural prepared by MTS; and crack deflection and propagation by thermal stress with quenching temperature: (c) 500°C ; (d) 1000°C

图 3 是样品热蚀刻截面每层多孔结构的高倍扫描电镜图, 坯体中每层造孔剂的含量如图 3(e) 所示。从图上可以量出氧化铝、氧化锆以及气孔的大小, 氧化铝晶粒为平均直径 $3.5\ \mu\text{m}$ 近球形结构和长宽比大于 3 的柱形结构, 这种结构能有效地阻止微裂纹繁殖, 从而提高材料的断裂韧性, 氧化锆颗粒均匀分布在氧化铝基体, 直径为 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$, 所有的氧化锆陶瓷晶粒都在 3 个氧化铝晶粒汇合处, 并且 70% 氧化铝晶粒汇合处都被氧化锆晶粒填实, 由于氧化锆以这种“硝”结构和“拖拉机制”的形式存在于氧化铝基体中, 从而在陶瓷烧结过程中有效地避免了氧化铝晶粒长大^[4,8]。而气孔的平均直径约为 $1.5\ \mu\text{m}$, 并且相对均匀分布在基体中, 而气孔的尺寸小于造孔剂的直径, 这说明在烧结过程中颗粒逐渐长大, 气孔逐渐减小, 样品逐渐致密。可以推断, 如果进一步升高烧结温度, 气孔率会进一步减低。但总体说来, 坯体在 1580°C 烧

结后每层孔隙率随着造孔剂的增加而增加.

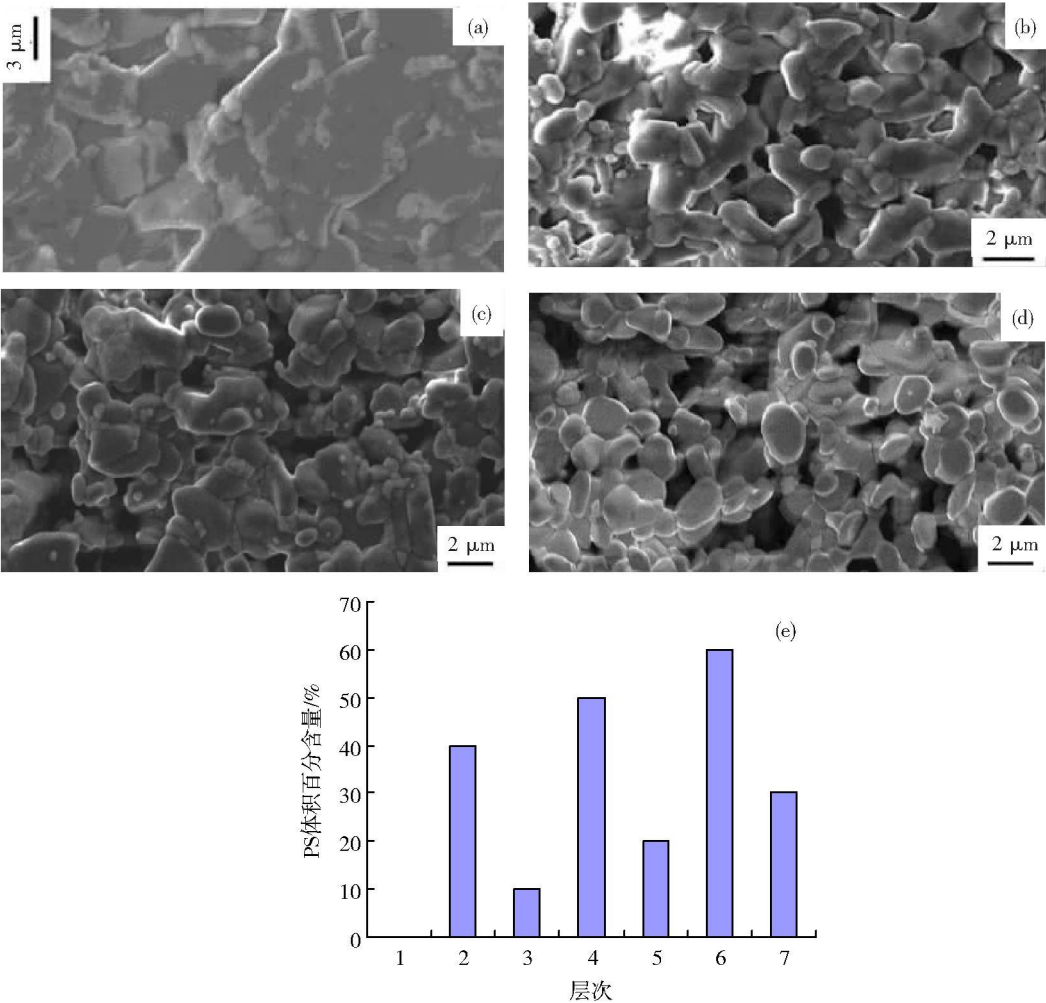


图 3 造孔剂在坯体不同层的体积含量(e),以及烧结后不同层的显微组织,其预先加入的造孔剂 PS 量为:(a) 0 vol.%; (b) 20 vol.%; (c) 40 vol.%; (d) 60 vol. %

Fig.3 Volume fraction of pore-forming agent PS in 7-layered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminated plates with different composition gradient (e) and SEM micrographs of laminated porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ with PS in green body of (a) 0 vol.%; (b) 20 vol.%; (c) 40 vol.%; (d) 60 vol. %

图 4是陶瓷样品三点弯曲实验的应力 - 应变曲线. 其中图 4(a)为孔隙率为 32% 的气孔均匀分布的多孔陶瓷三点弯曲实验曲线, 从中可以看出, 材料在发生断裂前承受的应力正比于产生的应变, 属于典型的弹性变形. 图 4(b)为没有热震的层状多孔陶瓷的应力 - 应变曲线, 可以看出, 样品在开始加载时也是发生弹性变形, 直至一个极大载荷值出现, 然后载荷急剧下降. 这是由于试样的低层发生断裂,

这个载荷下降反应在层间的界面出裂纹发生了偏转,在垂直方向上主裂纹的延伸停止而是向横向发展, 或者是裂纹由未断裂层桥架而不能延伸; 然后随着应变增加, 载荷继续线性上升直到最大值. 当暂未断裂层不能支持加载的载荷时, 接近于下层的分支裂纹将继续向垂直方向扩展直到到

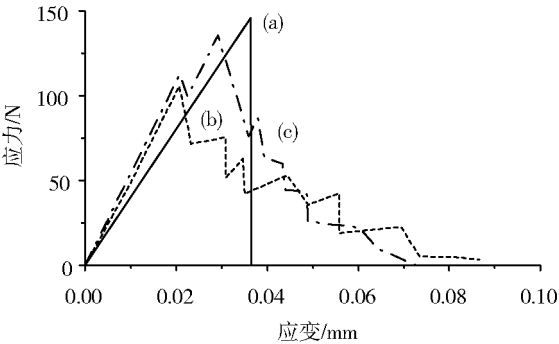


图 4 多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 陶瓷的三点弯曲应力-应变曲线:(a)孔隙率为 32% 的单层多孔陶瓷;(b)梯度多孔陶瓷;(c)温差 500℃淬火后的梯度多孔陶瓷

Fig.4 Load-displacement curves of porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramics in three-point testing: (a) monoclinic porous ceramics with 32% porosity; (b) laminated porous ceramics; (c) laminated porous ceramics with quenching temperature 500℃

达下一个界面. 这个过程反复进行, 直到裂纹贯彻整个样品而使样品发生断裂, 从而得到一个阶梯状的应力-应变曲线, 这样的一条曲线很明确地反应了材料的梯度结构分布.

图 4(c) 为梯度多孔样品在 500°C 淬火后的应力-应变曲线, 同图 4(b) 相比, 虽然也有阶梯状的特点存在, 但仍存在较大的差别. 淬火后, 曲线呈现出更大的“Z”形状, 而且在完全断裂前, 产生了更大的应变. 这个变化归咎于样品中的气孔和弱界面逮捕或迫使由热应力产生的裂纹发生分支和分散, 消耗的一定的应变能. 当层状结构的样品遭遇淬火时, 各层的收缩不同, 导致邻近层间存在一定的张应力, 从而有利于抵消掉一部分热应力, 这个现象也可以从图 3(c) 和 (d) 发现. 当这些淬火的样品用作三点弯曲试验时, 由 MTS 诱导的主裂纹更容易沿着界面横向延伸从而增加应变. 这种横向延伸的裂纹有效地消耗了大量的弯曲能或热震能, 从而提高了陶瓷材料的韧性和抗热震性能.

层状多孔陶瓷在不同温差 (ΔT) 下热震后的剩余强度值如图 5 所示, 同时, 为了作比较, 孔隙率为 32% 的单层气孔均一分布的多孔陶瓷热震后的强度也放在图中. 总体说来, 随着热震温差的提高, 样品的强度都会下降, 两种样品都没有发生灾难性的断裂, 即使热震温差高于淬火温差 (ΔT_c). 这一方面, 由于陶瓷内部大量的气孔有效消耗的热应力并逮捕材料中的微裂纹; 而另一方面, 由于多孔陶瓷高的渗透性有利于淬火时低温介质 (水) 在短时间里渗透到陶瓷内部从而降低陶瓷内外的温差, 降低陶瓷遭遇的热应力, 提高了陶瓷的抗热震性能. 类似的现象在其他文献中也有报道^[9].

同单层多孔陶瓷相比, 孔隙率梯度变化的样品强度下降得更加平缓, 如图 5 所示. 尽管两样品的平均孔隙率相接近, 但层状结构试样的抗热震行为明显优于单层结构的, 其淬火温差也由 300°C 升到 500°C ; 层状结构多孔陶瓷在温差高达 1100°C 淬火后剩余强度有 30MPa 而单层陶瓷在温差为 800°C 淬火后仅仅只有 20MPa . 这些性能的提高归因于热应力所造成的裂纹在材料的界面处发生偏转所致. 这种裂纹偏转吸收了更多的断裂功, 减轻了由于热震温差所产生的热应力. 由于弱界面的存在, 当裂纹扩展到界面时, 裂纹不能直接穿透另一层, 而是沿着弱界面横向延伸, 直到更大的应力使得样品的下一层不能承受如此大的应力时, 裂纹才会沿垂直方向渗透. 这种裂纹横向扩展在很大程度上消耗了热应力. 然而对于气孔均匀分布的陶瓷, 尽管结构中存在的孔隙能在一定程度上阻止裂纹沿垂直方向扩展, 但这种情况只能在局部的地方发生, 而不能更加有效地提高材料的抗热震性能.

3 结论

(1) 层状结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 陶瓷抗热震行为明显优于单层结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 陶瓷. 层状结构多孔陶瓷在温差高达 1100°C 淬火后剩余强度为 30MPa 而单层陶瓷在温差为 800°C 淬火后仅仅只有 20MPa .

(2) 层状结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 陶瓷材料中的气孔和层间的弱界面能阻止或迫使裂纹扩展, 从而消耗热应力, 提高陶瓷材料的抗热震行为.

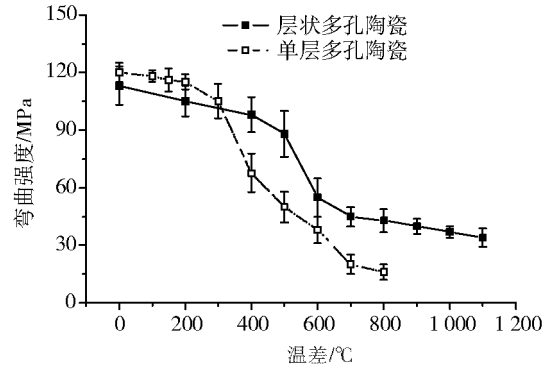


图 5 在不同温差淬火后陶瓷的剩余强度

Fig.5 Retained flexural strength versus temperature difference

[参考文献]

[1] 欧荣庆,周政懋. 磷酸酯类和聚磷酸酯类阻燃剂的现状与进展 [J]. 阻燃材料与技术, 2004(1): 14-15

[2] 杨智中,严慧,杨锦飞. 四苯基对苯二酚双磷酸酯的合成与应用研究 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2009, 32(2): 65-68

[3] 张晓慧. 国外聚合物阻燃技术进展 [J]. 江汉大学学报, 1997, 14(6): 20-23

[4] 黄东平,顾慧丹,张叶,等. 双酚 A 双 (二苯基磷酸酯)阻燃剂的合成 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2006 6(4): 30-33

[5] 姚会明. 一种新型磷系阻燃剂的合成新工艺 [J]. 金山油化纤, 2000(1): 1-9

[6] 包石,孙亚君,胡杰民. 四 (β-氯乙基)乙撑双磷酸酯的合成 [J]. 氯碱工业, 2000(2): 33-34

[7] 董延茂,鲍治宇,赵丹,等. 季戊四醇双磷酸酯二甲胺盐膨胀型阻燃剂的合成 [J]. 苏州科技学院学报: 自然科学版, 2009, 26(3): 29-32

[8] 王筱梅,杨平,欧育湘,等. 聚苯基磷酸酯 (PPP)的合成及其阻燃机制 [J]. 应用化学, 1999, 16(6): 86-87.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 55 页)

[参考文献]

[1] Kovar D, Thouless M D, Halbrun J W. Crack deflection and propagation in layered silicon nitride/boron nitride ceramics [J]. Am Ceram Soc 1998, 81(4): 1004-1012

[2] Han Jiecai, Wang Baolin. Thermal shock resistance enhancement of functionally graded materials by multiple crack ing[J]. Acta Materialia 2006, 54(4): 963-973

[3] Vandeperre L J, Kristoffersen A, Carlström E, et al Thermal shock of layered ceramic structures with crack-deflecting interfaces[J]. Am Ceram Soc 2001, 84(1): 104-110

[4] She Jihong, Tatsuki Ohji. Thermal shock behavior of porous silicon carbide ceramics[J]. Am Ceram Soc 2002, 85(8): 2125-2127.

[5] Shen Liya, Liu Mingjian, Liu Xiaozhen, et al Multi-layered adsorption of 3Y-ZrO₂ nanoparticles on polystyrene microspheres [J]. Mater Res Bull 2006, 41(10): 1891-1901.

[6] Shen Liya, Liu Mingjian, Liu Xiaozhen, et al Investigation the influencing factors to surface exfoliation of Al₂O₃-ZrO₂ green bodies prepared by gelcasting[J]. Mater Sci Eng A-Struct 2007, 464(1/2): 63-67

[7] Shen Liya, Liu Mingjian, Liu Xiaozhen, et al Thermal shock resistance of the porous Al₂O₃/ZrO₂ ceramics prepared by gelcasting[J]. Mater Res Bull 2007, 42(12): 2048-2056

[8] Janney M A, Nunn S D, Walls C A, et al The handbook of ceramic engineering[J]. Am Ceram Soc 1998, 74(30): 612-618

[9] Jayasekaran D D, Kondo N, Brito M E, et al High-Strength porous alumina ceramics by the pulse electric current sintering technique[J]. Am Ceram Soc 2002, 85(1): 267-269

[责任编辑: 顾晓天]