

改性氧化铝陶瓷的抗弯强度和显微结构

姚义俊¹, 丘泰², 蒋晓龙¹, 李纯成¹

(1. 南京信息工程大学数理学院, 江苏南京 210009; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210044)

摘要: 用油酸对 Al_2O_3 粉末进行表面改性, 研究了表面改性工艺对陶瓷致密性、抗弯强度及显微结构的影响。对改性机理进行了探讨。结果表明: 改性粉末在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 制备的 Al_2O_3 陶瓷, 相对密度达到 98.9%, 抗弯强度达 393 MPa。利用油酸与粉末表面羟基反应形成非极性有机表层结构, 消除粉末间的硬团聚, 降低压制过程中的内摩擦力, 从而改善坯体的均匀性和致密性, 提高陶瓷的抗弯强度。

关键词: 无机非金属材料; Al_2O_3 陶瓷; 表面改性; 抗弯强度; 干压成型

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2009.06.001

中图分类号: TQ133.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-2028 (2009) 06-0001-03

Bending strengths and microstructures of modified alumina ceramics

YAO Yijun¹, QIU Tai², JIANG Xiaolong¹, LI Chuncheng¹

(1. School of Mathematics and Physics, Nanjing University of Information and Science Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The surface of Al_2O_3 powder was modified by oleic acid, and the effects of surface modification technology on the compactness, bending strength and microstructure of Al_2O_3 ceramics were investigated. The mechanism of surface modification was also discussed. The results show that the relative density and bending strength of ceramic sintered at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h with modified powder reach to 98.9% and 393 MPa respectively. A nonpolar and organic surface layer structure is formed by the reaction of oleic acid with the surface hydroxyl groups of Al_2O_3 powder. The hard agglomerations between powders are eliminated and the internal frictional force in dry pressing is reduced. The uniformity and density of both the green body and ceramic are improved and the bending strength of ceramic is increased.

Key words: non-metallic inorganic material; Al_2O_3 ceramic; surface modification; bending strength; dry pressing

Al_2O_3 陶瓷具有高强度、高硬度、耐腐蚀、耐磨损、电阻率大以及热稳定性好等特性, 广泛应用于电子、化工和机械等领域。干压成型是制备 Al_2O_3 陶瓷的主要成型工艺之一。但对于超细 Al_2O_3 粉末, 颗粒间的相互作用力如范德华力、静电力和毛细管力等加强, 且由于 Al_2O_3 极性很强, 粉末表面易吸收空气中的水而水化生成羟基, 相互靠近的粒子易形成氢键, 这使得在成型过程中粉末的团聚严重、流动性差, 严重影响坯体的均匀性和陶瓷性能^[1,2]。

目前关于 Al_2O_3 粉末表面性质和表面改性工艺的报道还较少^[3,4], 笔者尝试利用油酸与 Al_2O_3 粉末表面的羟基发生反应, 在粉末表面覆盖由碳氢长链

组成的非极性有机表层结构, 以改善粉末表面状态, 减小粉末间的团聚, 降低粉末间的摩擦系数, 以提高坯体及陶瓷性能。

1 实验

1.1 样品制备

将 Al_2O_3 粉料 (平均粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$) 加入有油酸的二甲苯溶液中, 边搅拌边加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温处理, 过滤并用二甲苯溶液洗涤多次, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 制成改性 Al_2O_3 粉末。为了做对比研究, 在原始 Al_2O_3 粉末和改性 Al_2O_3 粉末中分别加入质量分数 5% 的烧结助剂 (煅烧滑石、 CaCO_3 和 SiO_2), 然后置于尼龙

收稿日期: 2009-01-08 通讯作者: 姚义俊

基金项目: 南京信息工程大学科研基金资助项目

作者简介: 姚义俊 (1979-), 男, 江苏盐城人, 讲师, 博士, E-mail: yaoyijun1979@163.com。

球磨罐中, 在行星磨机上研磨混料 8 h, 研磨料烘干后得到 Al_2O_3 粉末样品。加入粘结剂经 (380 μm) 40 目筛造粒, 在成型压力 128 MPa 下压制尺寸为 5.0 mm×6.0 mm×50.0 mm 的坯体, 置于 MoSi_2 炉中在 1 570~1 650 $^\circ\text{C}$ 常压烧结, 保温 2 h 得到 Al_2O_3 陶瓷样品。

1.2 性能测试

将 Al_2O_3 粉末样品在水中超声分散后, 用 NSCH—1 颗粒分析仪测定粉末的粒度及其分布, 测试采用自然沉降和离心沉降相结合的方式进行; 用 JSM—5900 扫描电镜观察陶瓷样品的晶粒形貌; 用 Archimedes 法测定陶瓷样品的相对密度和孔隙率; 用金刚石平面磨床将陶瓷样品加工成尺寸为 3.0 mm×4.0 mm×40.0 mm 的样品, 用三点弯曲法测定抗弯强度, 跨距 30.0 mm, 加载速度为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 粉末样品性能

图 1 所示为改性 Al_2O_3 粉末样品的红外光谱。可见, 经过油酸表面处理后的 Al_2O_3 粉末样品在 2 927.46, 2 875.39, 1 652.72, 1 448.30 和 1 142.39 cm^{-1} 处有明显的长链烷基的特征吸收峰, 在 1 718.29 cm^{-1} 处存在明显的羧酸特征伸缩振动吸收峰, 在 1 552.44 cm^{-1} 处有明显的羧酸盐吸收峰, 而在 3 400.00 cm^{-1} 附近没有出现明显的羟基和吸附水的吸收峰, 表明利用油酸进行表面吸附后的 Al_2O_3 粉末样品减少了对水的吸附。

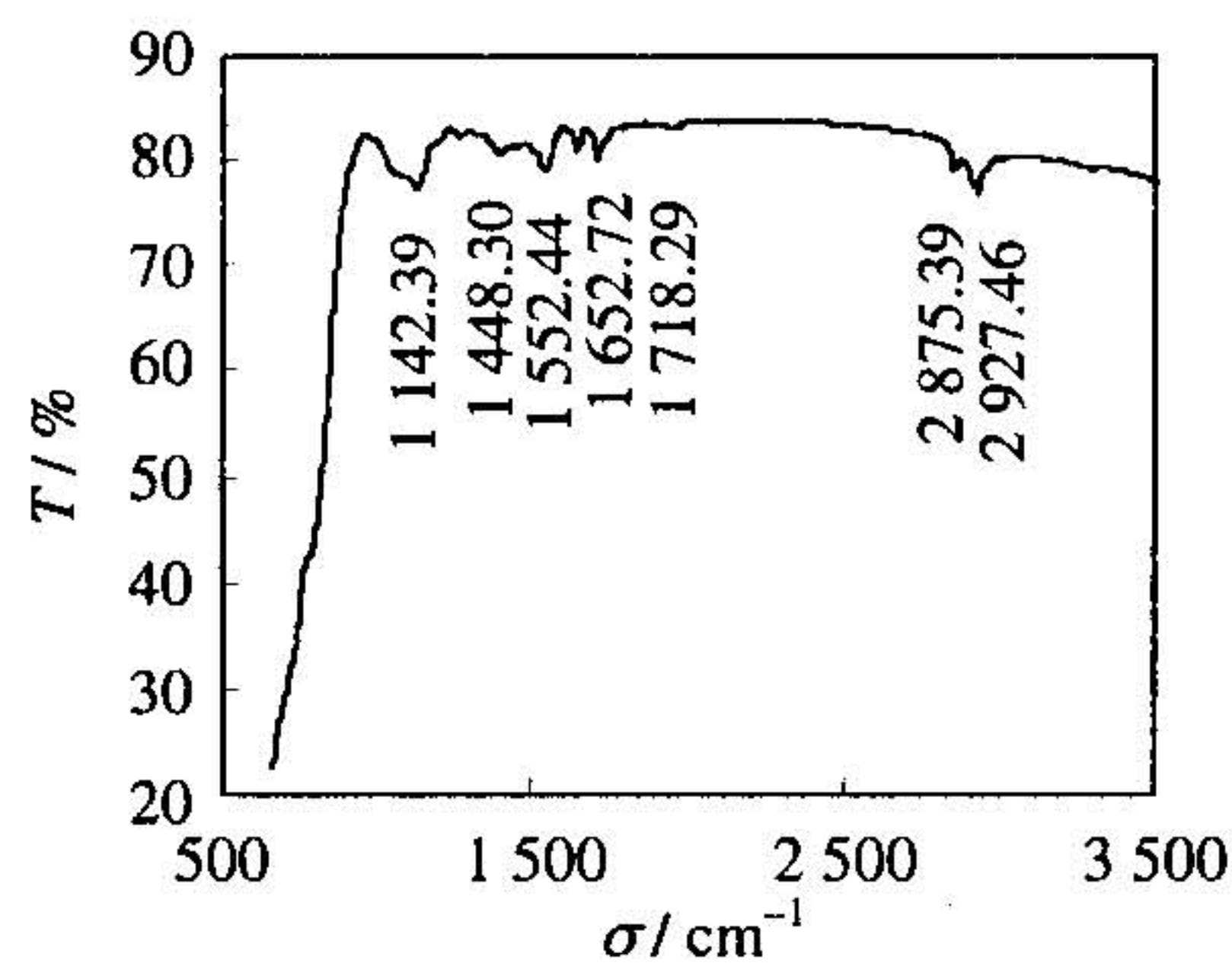


图 1 改性 Al_2O_3 粉末样品的红外光谱
Fig.1 IR spectrum of modified Al_2O_3 powder sample

图 2 所示为用压汞法测量的原始粉末与改性粉末制备的 Al_2O_3 坯体的气孔尺寸分布。由图 2 可知, 原始粉末与改性粉末制备的坯体气孔尺寸均为单峰分布, 原始粉末制备的坯体平均孔径为 0.823 μm , 孔隙率为 43.99%; 而改性粉末制备的坯体平均孔径为 0.616 μm , 孔隙率为 39.34%。说明经过油酸表面处理后的 Al_2O_3 粉末表面覆盖有碳氢长链组成的非极性有机表层结构, 使粉末表面羟基减少乃至消除, 取而代之的是具有空间位阻作用的有机长链, 从而

抑制粉末相互靠近时表面羟基形成氢键导致粉末团聚; 减少在成型过程中粉末表面产生强大毛细管力的吸附水膜; 通过有机膜的减摩擦润滑作用, 降低粉末间的作用力, 提高坯体的均匀性^[5]。较有效地改善了粉末的团聚现象, 使得坯体具有更好的致密性。

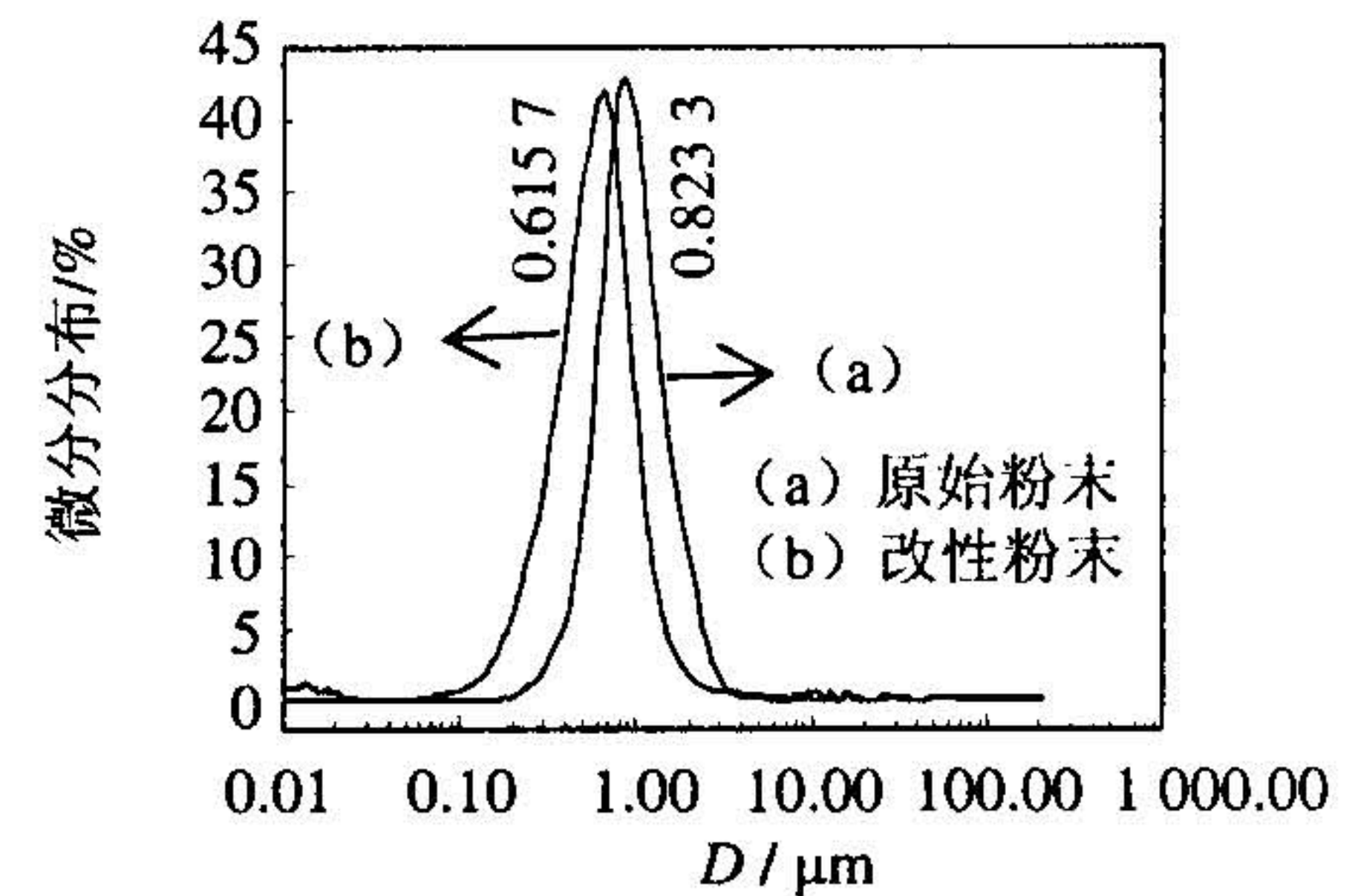


图 2 用原始粉末、改性粉末制备的 Al_2O_3 坯体的气孔尺寸分布
Fig.2 Pore size distributions for Al_2O_3 green bodies prepared by raw powder and modified powder respectively

2.2 Al_2O_3 陶瓷样品致密性

图 3 所示为分别利用原始粉末与改性粉末制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的相对密度随烧结温度的变化。由图 3 可见, 在 1 570~1 650 $^\circ\text{C}$, 由改性 Al_2O_3 粉末制备的陶瓷样品的相对密度均高于原始粉末制备的陶瓷样品。1 600 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 原始 Al_2O_3 粉末制备的陶瓷样品相对密度达 98.6%, 而改性 Al_2O_3 粉末制备的陶瓷样品相对密度达 98.9%, 说明对 Al_2O_3 粉末进行油酸表面改性后, 促进了烧结, 提高了 Al_2O_3 陶瓷样品的相对密度。

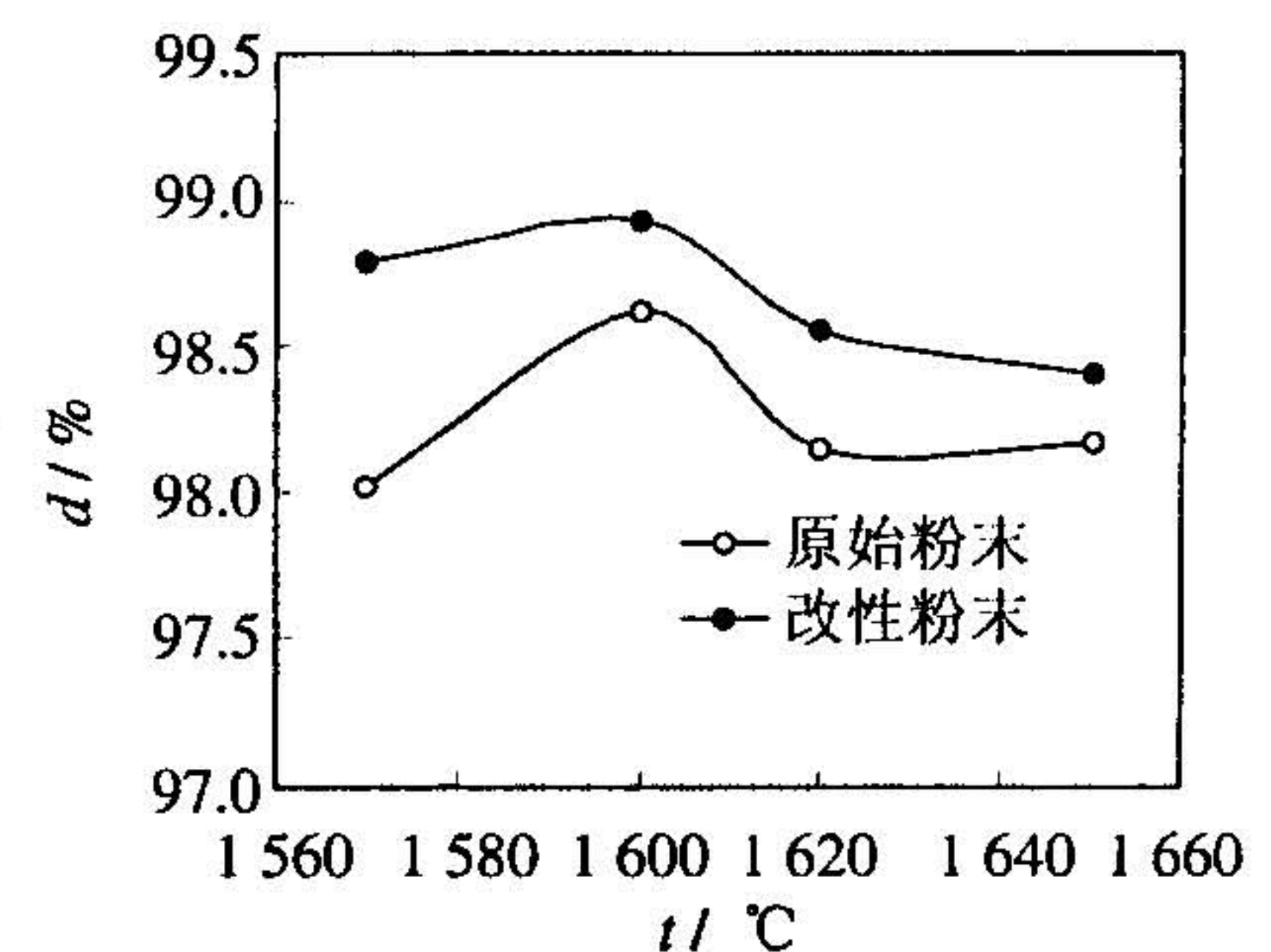


图 3 用原始粉末、改性粉末制备 Al_2O_3 陶瓷的相对密度随烧结温度的变化

Fig.3 Relative densities as a function of sintering temperatures for Al_2O_3 ceramic samples prepared by raw powder and modified powder respectively

2.3 Al_2O_3 陶瓷样品抗弯强度

图 4 为原始粉末与改性粉末制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的抗弯强度随烧结温度的变化。由图 4 可见, Al_2O_3 粉未经表面改性后, 不同烧结温度制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的抗弯强度都得到明显提高。1 600 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 原始 Al_2O_3 粉末制备的陶瓷样品的抗弯强度达 356 MPa, 而改性 Al_2O_3 粉末制备的陶瓷样品的抗弯强度则达到 393 MPa。

经过表面改性后, Al_2O_3 粉末表面的羟基减少乃至消除, 粉末间不易形成氢键, 粉末间的相互作用

力显著降低; 同时粉末表面的有机膜降低了粉末间的摩擦系数, 降低成型过程中的阻力, 提高粉末在成型时的流动性, 从而提高了坯体的均匀性及致密性, 最终使得陶瓷具有较好的均匀性和致密性^[6,7]。

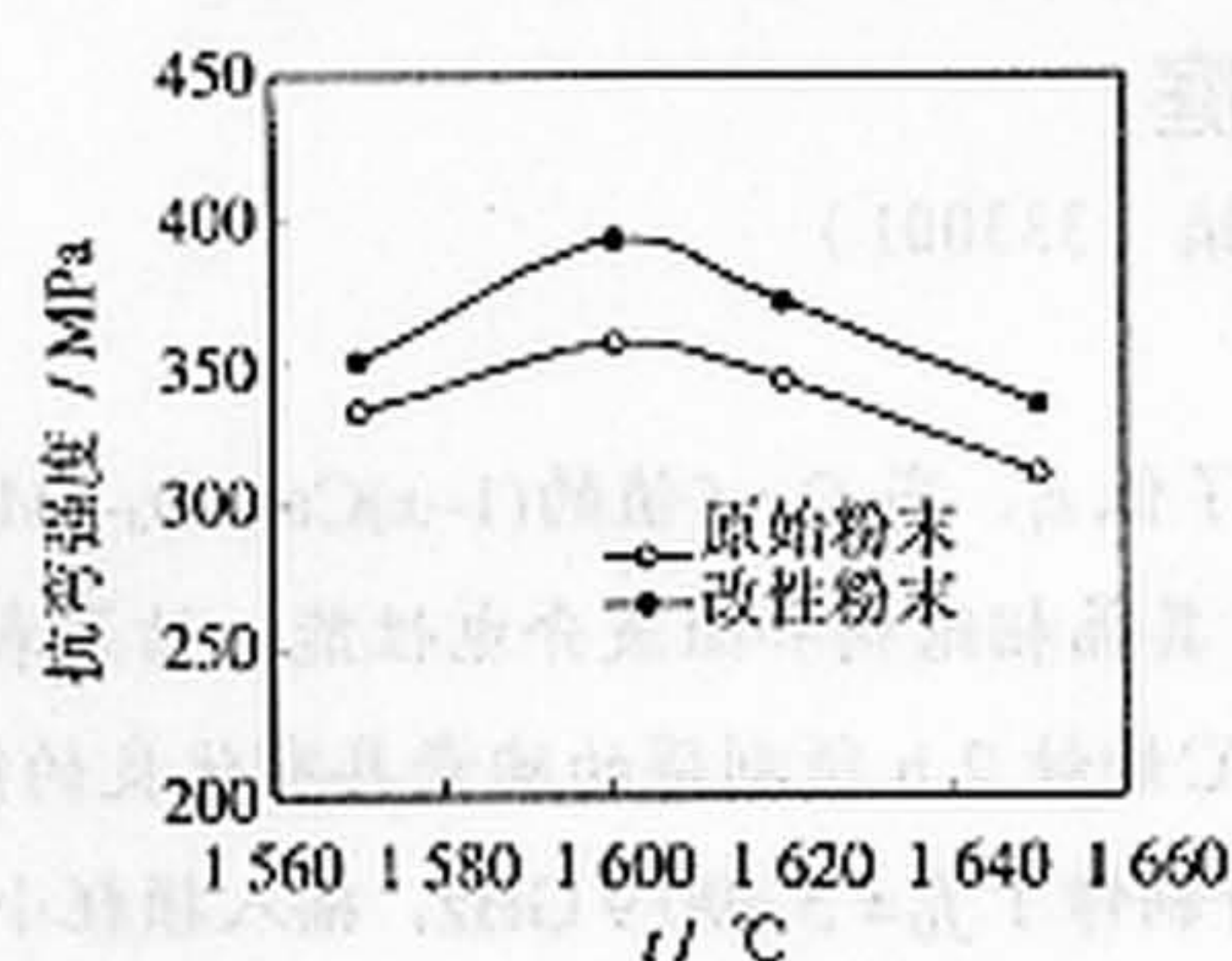
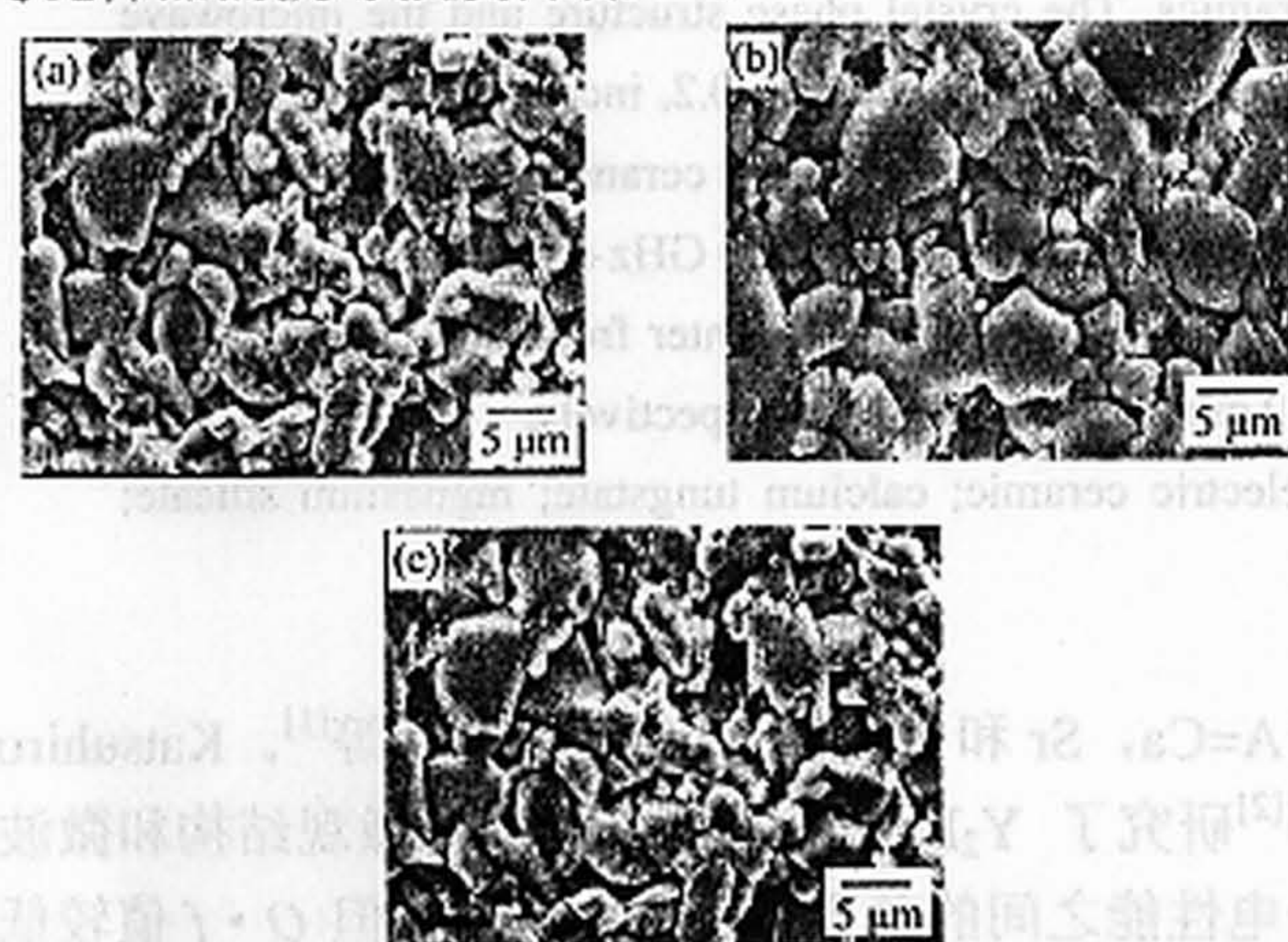


图4 用原始粉末、改性粉末制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的抗弯强度随烧结温度的变化

Fig.4 Bending strengths as a function of sintering temperatures for Al_2O_3 ceramic samples prepared by raw powder and modified powder respectively

2.4 Al_2O_3 陶瓷样品显微结构

图5所示为利用原始粉末分别在1570, 1600和1650 °C保温2h制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的SEM照片。可见, 在1570 °C高温烧结过程中, 由于粒子间的溶解-扩散传质生成了较大尺寸的晶粒, 使得陶瓷样品的致密性较差; 随着烧结温度升高至1600 °C, Al_2O_3 晶粒进一步长大, 晶粒形状不规则, 陶瓷样品的孔隙率显著降低; 1650 °C时, Al_2O_3 晶粒形状较规则, 但晶间相由于高温挥发显著减少, 使得陶瓷样品的抗弯强度降低^[8,9]。

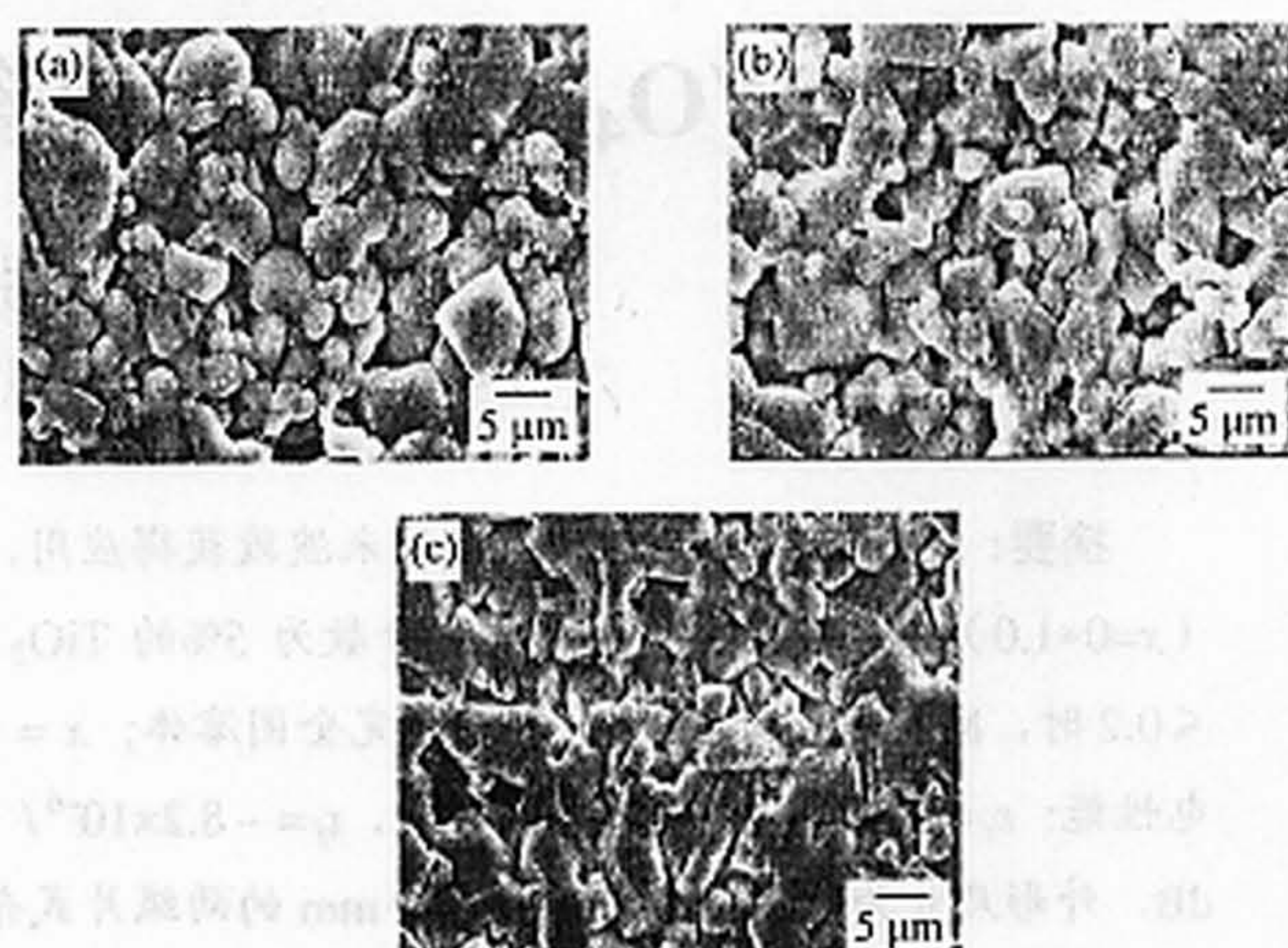


(a)1550 °C/2h; (b)1600 °C/2h; (c)1650 °C/2h
图5 用原始粉末制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的SEM照片

Fig.5 SEM photographs of Al_2O_3 ceramic samples with raw powder

图6所示为利用改性粉末分别在1570, 1600和1650 °C保温2h制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的SEM照片。可见, 经过改性处理的 Al_2O_3 粉末制备的陶瓷样品的显微形貌明显优于原始粉末制备的陶瓷样品,

晶粒形状更规则, 晶粒尺寸更均匀, 致密性也更好, 因此其抗弯强度更高。



(a)1550 °C/2h; (b)1600 °C/2h; (c)1650 °C/2h

图6 用改性粉末制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的SEM照片

Fig.6 SEM photographs of Al_2O_3 ceramic samples with modified powder

3 结论

(1) 利用油酸与 Al_2O_3 粉末表面羟基的反应, 在粉末表面覆盖由碳氢长链组成的非极性有机表层结构, 改善颗粒表面状态, 减少粉末间的团聚现象, 降低粉末间的摩擦系数, 提高了 Al_2O_3 坯体的均匀性及致密性。

(2) 改性粉末制备的 Al_2O_3 陶瓷样品的晶粒尺寸更均匀, 致密性更高。在1570~1650 °C常压烧结, 其致密性及抗弯强度都得到了明显改善。当在1600 °C保温2h时, 性能达到最佳, 相对密度达到98.9%, 抗弯强度达393 MPa。

参考文献:

- [1] Neergaard L J, Nuwaz M B. Dry-pressing behavior of silicone-coated alumina powders [J]. Powder Technol, 1998, 98(4): 104-108.
- [2] Lange F F. Powder processing science and technology for increased reliability [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(1): 3-15.
- [3] 李国栋, 吴伯麟, 张辉. 粉末表面改性对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷干压成型性能及制品强度的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 129(6): 550-556.
- [4] 李国栋, 吴伯麟. 超细粉末的表面改性及其对压制成型性能的影响 [J]. 现代技术陶瓷, 1998, 1: 28-31.
- [5] 周吉高, 李包顺. 纳米氧化铝粉末的表面改性研究 [J]. 无机材料学报, 1993, 6(2): 237-240.
- [6] 徐明霞, 郭瑞松. 高分子型表面活性剂在氧化铝粉末制备中的作用(一) [J]. 无机材料学报, 1990, (1): 49-54.
- [7] 徐明霞, 方润浦, 杨正方. 高分子型表面活性剂在氧化铝粉末制备中的作用(二) [J]. 无机材料学报, 1991, 6(1): 39-44.
- [8] 徐明霞, 郭瑞松. 超细陶瓷粉末表面改性处理 [J]. 粉末冶金技术, 1993, 2(1): 19-24.
- [9] Rhodes W H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia [J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64(1): 9-22.

(编辑: 甄丰)

《无铅钎料及焊接技术专辑》(一)已出版, 欢迎购买!