

摘要

本论文利用RBAO工艺来进行 Al_2O_3 和 ZrO_2 异种材料的坯体连接。连接采用工艺上最简单的注浆成形和坯体状态下直接连接的技术。实验证明,这种在中间层中加入金属Al,然后与陶瓷共烧结的新型的连接工艺具有可行性,其连接强度最大值可达260MPa。

本文首先解决了中间层料浆中Al粉的加入问题。通过几种方法的对比得到,采用丙酮作为球磨介质可以有效地防止Al粉的氧化和水解;其次通过设计了三种中间层的配方即Al/ Al_2O_3 、Al/ ZrO_2 和Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$,结合Al含量的变化研究了各种配方的连接效果,通过工艺过程的改进如烧结制度的优化,球磨时间的调整等,找到了最佳的工艺条件,最后得到没有明显裂纹和气孔缺陷以及界面处晶粒相互镶嵌的微观结构。利用SEM和XRD等手段对连接界面显微结构进行了分析,并通过DSC/TG分析了中间层中金属Al在烧结过程中的行为变化,采取由微观到宏观的方式对连接机理做了简单的探讨,分析了连接从失败到成功的原因。最后,在连接成功率大幅度提高的情况下,研究了中间层的厚度及Al颗粒的大小对连接产生的影响。

关键词: Al_2O_3 ; ZrO_2 ; 坯体连接; Al氧化

ABSTRACT

The feasibility of green state joining of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramics using interlayer with metal Al added is studied in the paper. It is proved that this kind of joining method that adding metal Al in the interlayer first, then co-sintered with the ceramic bodies was feasible, with the maximum three bend strength value of 260MPa.

First we took into account the preparing method of the Al powder as the surface of Al powder could be oxidized easily in the atmosphere. By contrasting several methods, we found that it can prevent Al from oxidation and hydrolyze as ball-milled in acetone. Then we investigated the joining effect of three formulas of interlayer, Al/ Al_2O_3 , Al/ ZrO_2 and Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. By optimizing the sintering process, adjusting the milling time, the SEM graphs showed that the interface is very dense and smooth without visible cracks. Also, the behavior of Al powder in the interlayer during sintering period was analyzed by DSC/TG. Based on this, we discussed the joining mechanism. At last, the influence of the thickness of interlayer and the particle size of Al powder to the joining was discussed.

KEY WORDS: Al_2O_3 ; ZrO_2 ; green state; joining; Al oxidation

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：叶浩 签字日期：2007年1月1日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：叶浩

导师签名：刘象臣

签字日期：2007年1月1日

签字日期：2007年1月1日

第一章 前言

先进陶瓷材料具有一系列优良的物理和化学性能，如良好的高温性能，优良的抗腐蚀性、抗磨损性、高硬度、有时表现出高的导电性或高的绝缘性，因此在汽车、航空、航天、电子等诸多领域具有广阔的应用前景。近年来由于材料科学界对陶瓷材料日益活跃的研究，使得陶瓷材料的性能得到了很大的提高，工业化步伐也逐步地加快。在可预见的未来，陶瓷工业将成为国民经济的发展和工业化中举足轻重的工业领域之一。

然而很多情况下，单种材料已经不能满足特定的生产条件下的需要。不同的材料具有其优点和缺点，因此近年来，异种陶瓷材料的连接技术，即通过连接基本形状的陶瓷构件来获得大尺寸或复杂形状的陶瓷制品，越来越受到人们的重视。其意义在于由小尺寸、形状简单的单一性能陶瓷实现形状复杂、大尺寸和多功能化的陶瓷构件，使陶瓷材料在更广阔的领域内满足人们的需求。

连接技术的最重要功能之一是提供一些经济制造复杂复合部件结构的手段。开发有效陶瓷连接技术将是特别重要的，这是因为用陶瓷本身制造成复杂部件，再对陶瓷进行加工，其有局制性。例如，让已做成复杂形状的致密陶瓷零件变形事实上是不可能的，这是基于这个事实，即大多数陶瓷材料制品是硬脆的，甚至在高温下也如此。另外，在一些开发项目中，如像先进的热机开发项目中，正通过十分困难的加工工艺或通过对致密坯体进行成本高的机械加工。把一些复杂部件制成为一个整体。虽然上述制造部件的方法对试制阶段是可行的，但对大规模生产来说，则是行不通的，其原因是成本高。复杂瓷件生产困难，而且其机加工也困难，成本也高。通过降低单个部件制造的复杂性，可望大大节省加工成本费。在某些情况下，能有效地连接陶瓷则可完全不必进行机械加工。

基于以上的事实，陶瓷连接技术及不同连接方法的具体工艺多年来一直是所研究的重要课题。在本文中，采用一种新型的连接工艺将这两种具有不同特点的陶瓷坯体——氧化锆和氧化铝进行无压连接，并对连接机理、界面的微观结构及其机械性能进行了讨论。氧化铝具有弹性模量高、耐磨损、耐化学腐蚀、高温稳定性好以及原料成本低等特点，是一种用途广泛的高温结构材料和耐磨材料，已在许多领域得以应用。氧化锆则以其高断裂韧性和离子传导特性，在机械构件、传感器和固体燃料电池等领域得到越来越多的应用，二者的连接可发挥共同的性能优势，以适应更多具体构件的实际要求。

第二章 文献综述

2.1 陶瓷连接技术一览

目前而言,陶瓷构件的连接方法可分为两大类:烧结体的连接与坯体的连接。烧结体的连接方法主要包括活性金属钎焊法^[1-2]、固体扩散连接法^[3]、熔接法^[4,5]、燃烧反应法^[6]及近些年发展起来的微波加热连接法^[7-9]等,如图 2-1。这些技术可提供比较强的接点及连接体,但接点处存在的裂纹、气孔、残余应力、低熔点晶界相以及本身工艺的复杂性和加工成本高等因素限制了这些方法的产业化应用。

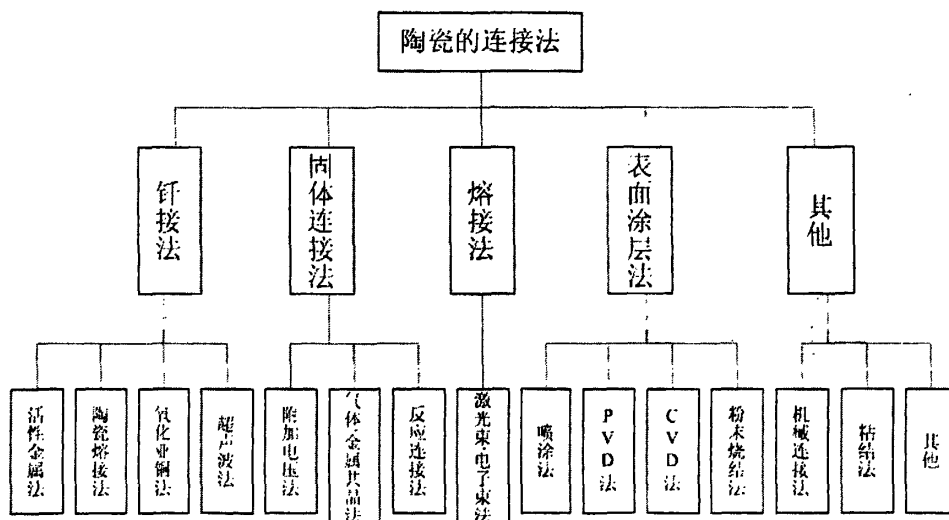


图 2-1 陶瓷材料的各种连接方法

Fig2-1 the ceramic joining methods

陶瓷材料的另一种连接方法,坯体连接技术则一直被广泛应用于传统粘土基陶瓷工业中来制造复杂形状构件。由层状粘土结构中的碱性离子产生的塑性使这类陶瓷的坯体连接变得容易^[10]。然而,大部分先进陶瓷的料浆并不具备这种塑性,所以人们也就忽略了利用坯体连接先进陶瓷。近来,研究表明通过使用高分子粘结剂或含有高分子粘结剂的陶瓷料浆作为连接材料,成功的坯体连接了陶瓷材料,说明了它是一种很有潜力并可行的连接方法。由于其工艺过程十分简单,加工成本也比较低,同时能生成与母体相似的接点,陶瓷材料的坯体连接技术将

是一个有巨大潜力的实用性陶瓷连接方法。

2.2 陶瓷烧结体连接

陶瓷烧结体连接方法很多,这里重点说一下应用较多的钎焊法以及近年来很具有发展潜力的微波连接。

2.2.1 陶瓷的钎焊连接法

钎焊是通过熔化的钎料润湿被连接材料而形成接头,在连接过程中被连接母材可以保持不熔化,因此在连接性能差异较大的材料和对熔化敏感的材料时有其独特的优点。对于先进结构陶瓷,钎焊是一种比较合适的方法。新发展的活性钎焊方法基本上都适用于各种陶瓷及陶瓷基复合材料的连接。比较成熟的银铜钨钎料更具有广泛的适用性,可以用于连接各种陶瓷及其复合材料^[11]。

钎焊连接新型结构陶瓷时的主要不足是钎焊接头的强度低于母材以及异种材料接头中因热膨胀系数的不匹配而产生的应力问题和一般钎料钎焊耐高温材料时接头的耐热性能不足等问题。下面主要介绍上述这几个方面国内外的最新研究成果和常用的方法。

2.2.1.1 异种材料钎焊复合结构应力与变形的研究与控制

异种材料钎焊连接时,由于材料的热膨胀系数的不匹配,钎焊后接头中会产生较大的应力,严重时还会使陶瓷发生破坏,因此降低异种材料钎焊复合结构中的应力是提高接头可靠性需要解决的问题之一。以往的研究比较多地集中在通过易变形的中间层或是通过多层复合中间层来降低应力,虽然合适中间层的应用可以比较有效地降低结构中的应力,但使工艺复杂、使用的材料种类增多、成本增加,而且接头中的连接面增加也使其薄弱环节增加。另外,采用易变形中间层时,接头的耐热性能和强度都受到一定影响。实际上,钎焊结构中的应力不仅受中间层的影响,也与结构、被连结材料、钎料的性能等因素有关。文献^[12]利用有限元分析与试验相结合的方法比较全面地研究了影响陶瓷钎焊结构应力与变形的因素及其规律,研究结果表明,在降低钎焊应力和变形方面,除了采用中间层外,合理选择材料、优化结构设计和控制钎料的性能与厚度的作用也是不容忽视的。英国焊接研究所的Femie JA^[13]等人也提出了同样的观点。

除了通过优化设计与选择可以降低钎焊应力与变形外,Andrew Cullison以及Zhang JY, Zhang ZT^[14-15]等人提出了利用复合钎料进行大间隙钎焊降低应力的方法。复合钎料是由金属粉末和钎料粉末混合,用专门的高分子粘结剂粘结在钎缝间隙,到钎焊温度后,钎料熔化而金属颗粒不熔化,钎料将金属颗粒及基体连

接在一起，钎焊过程中要施加一定的压力，间隙在 0.25-2.5mm 范围时，可以形成牢固的接头，这种方法用于连接陶瓷，碳 / 碳复合材料以及耐热合金时，接头可用于 850℃-1450℃ 的高温。这种技术可用于连接超音速飞行器冷却系统元件、熔炉构件、发动机阀门、活塞和透平元件等。

2.2.1.2 钎焊接头强度的改善

钎焊接头强度一般都低于母材，如何提高钎焊接头的强度也成为钎焊技术研究的一个方面。文献^[16-18]提出了利用金属间化合物第二相强化陶瓷钎焊接头的方法。Zorc B 和 Kosec^[19]等人提出了利用平行金属丝强化钎焊接头的方法，认为颗粒强化钎键只能提高接头的剪切强度，而对接头的拉伸强度及韧性影响不大。以金属网或蜂窝结构作为加强相时，由于界面控制困难也只能提高剪切强度而不能改善拉伸强度与韧性。而以平行金属丝为加强相时，钎缝中钎料与加强相的比例容易控制，而且加强相与基体母材之间还可以通过扩散钎焊或扩散焊产生直接连接，从而使接头的拉伸强度和韧性得到提高。

2.2.1.3 耐高温陶瓷接头的研究

结构陶瓷作为理想的耐热材料用于汽车或飞机的发动机时，可以有效地提高工作温度，减轻重量，节约燃料 30%—50%，这对能源与污染成为可持续发展的重要问题的今天更具有极大的吸引力。但是，陶瓷由于其本征脆性，一般都要通过连接或与金属材料组成复合结构加以应用。目前连接陶瓷比较成熟的方法是用银铜钎料进行钎焊，其接头最大的不足就是耐热和抗氧化性能较低，严重影响了陶瓷材料潜力的发挥。为提高陶瓷接头的耐热性能，国内外在这一方面近年来开展了较多的研究，主要有以下一些成果：一是利用镍基等高温钎料在较高温度下钎焊陶瓷，由于真空钎焊温度过高时陶瓷的性能将会受到一定的影响，因此要采用一定的保护措施，如保护气氛下钎焊或预涂覆等，使工艺复杂。二是用贵金属、铂、钨等为基的钎料进行钎焊，虽然其接头的抗氧化性能得以提高，但贵金属的使用使其应用受到限制，不易得到推广^[20]。三是利用反应烧结方法连接陶瓷，这种方法与陶瓷的制造过程相近，可以得到耐高温的接头，但这种方法很难用于连接陶瓷与金属。另外，用 TLP 方法连接陶瓷时，不仅对中间层的选择有要求，而且需要长时间的扩散以提高接头的均匀性与耐热性能，使连接效率较低。文献^[21]提出了通过原位生成金属间化合物提高陶瓷接头耐热性能的方法，利用金属间化合物既具金属性又具有较高耐热性能的特点，在连接过程中既实现对陶瓷与金属的连接，又生成金属间化合物提高接头的高温强度。

2.2.1.4 活性金属法

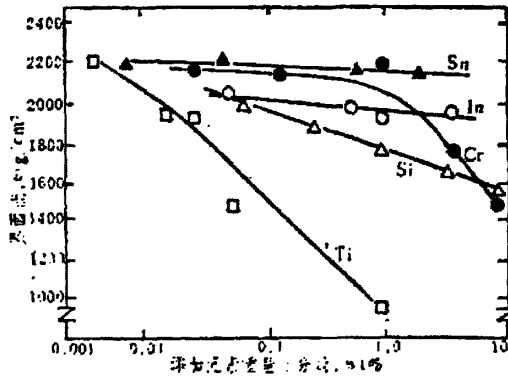
固体表面的润湿性或者扩展性与固体、液体和气体之间的表面能或界面能有关。由于氧化物液体具有比固体金属低的表面能，因此就有润湿金属的倾向，相反，润湿性就差，不能够在陶瓷表面扩展开。但是当添加某种元素时，界面能是可以减小的。图 2-2 表示将Ti, Cr, Sn和In等金属加于 Al_2O_3 表面存在的液体镍时的界面能的变化。Ti的添加使界面能急剧降低，这可能是由于界面上的Ti的选择性吸附而形成钛的氧化物所致。表 2-1 为在较高温度与强腐蚀环境中能使用的钎接材料及其连接条件。

表 2-1 活性金属法的嵌入材料及其连接条件

Table 2-1 Joining conditions of active metal brazing

嵌入材料体系	大体钎接温度(℃)	材 料		
		高熔点金属	石墨	Al_2O_3
Ti-V-Cr	1550—1650	×	×	×
Ti-Zr-Ta	1650—2100	×	×	×
Ti-Zr-Ge	1300—1600	×	×	
Ti-Zr-Nb	1600—1700	×	×	
Ti-Zr-Cr	1250—1450	×		
Ti-Zr-B	1400—1600	×		
Ti-V-Nb	1650	×		
Ti-V-Mo	1650	×		

注：×表示能连接。

图 2-2 添加元素对存在于 Al_2O_3 表面的镍和铁的液体的界面张力的影响

2.2.1.5 陶瓷熔合法

陶瓷熔合法是用比要连接的陶瓷熔点还低的氧化物混合系材料作为嵌入物的一种方法，更多使用于陶瓷与金属的连接^[22]。 Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂， Al_2O_3 -MnO-SiO₂为使用的代表性氧化物。前者为陶瓷与耐热金属在1200℃以上，

后者为陶瓷与铁合金在1140℃以上连接时使用。有时也使用较低熔点(1100℃以下)的 B_2O_3 -CaO-SiO₂-ZnO系氧化物。玻璃作为更低熔点的氧化物在密封连接时采用。这方面连接的实例,有 Al_2O_3 与Mo连接时使用 Al_2O_3 -CaO-MgO-MnO-SiO₂氧化物作为嵌入物的,有透光性的 Al_2O_3 与Nb或Ta封接时使用结晶状玻璃(CaO- Al_2O_3 -MnO- B_2O_3)等氧化物混合系的。此法的连接机理可认为是在 Al_2O_3 侧产生 Al_2O_3 向嵌入的熔融氧化物中溶解的迁移层和在金属侧产生了金属氧化物与熔融氧化物形成的迁移层的连接。

2.2.1.6 氧化亚铜法

氧化亚铜法是将 Cu_2O 粉末(粒径 2-5mm)做成嵌入材料进行陶瓷(Al_2O_3 , MgO, ZrO_2)之间或与金属间的一种连接方法^[23]。此方法利用 Cu_2O 向Cu还原后与 Al_2O_3 发生反应生成 $CuAlO_2$ 这一性质实现连接的,不仅在真空中而且在大气中都能进行^[24]。在进行 Al_2O_3 与钢的连接时,认为在 Al_2O_3 界面上形成了 $FeO \cdot Al_2O_3$ 的尖晶石。

2.2.1.7 超声波法

超声波法是利用超声波振动所引起的表面磨擦功能与搅拌等作用直接对陶瓷(玻璃和 Al_2O_3 等)用钎料(Sn-Pb合金)进行钎焊的一种方法^[25]。钎料以Sn-Pb为主并添加Zn, Sb系金属。在添加Zn时,连接过程为Zn向玻璃中进行扩散的连接,空气中的氧对连接有较大影响。

2.2.2 陶瓷的微波连接法

微波是指频率大约在 300MHz~300GHz即波长在 1000nm~1mm范围内的电磁波。起初,微波主要应用于通讯领域,1945年美国雷声公司研究发现了微波的热效应,并于1947年生产了世界上第一台加热食品用的微波炉。此后,微波在食品、医药、电子、采矿、垃圾处理等行业的应用得到了迅速的发展。进入上世纪80年代以后,微波技术在超细粉体的制备、化学气相沉积、表面改性以及陶瓷材料的烧结和焊接等方面显示了其特有的优点^[26]。

2.2.2.1 微波连接陶瓷的原理

微波加热陶瓷材料是利用微波电磁场与陶瓷材料的相互作用,因此陶瓷材料的微波加热与陶瓷材料本身的性能有很大的关系。对于介电损耗高又不随温度剧烈变化的陶瓷材料,微波烧结的加热过程较为稳定,容易控制,但多数陶瓷材料在室温时介电损耗较低,当加热超过临界温度,陶瓷材料的介电损耗急剧增加,使温度迅速上升。另外,对于某些对微波具有透过性的陶瓷材料,必须在材料中

添加适量的具有吸收微波性能的添加剂或玻璃相，才能进行微波加热^[27]。利用微波在材料中的介质损耗，不仅能完成陶瓷的烧结，而且还可以实现陶瓷材料的连接，Meek和Black最早利用微波技术实现了 Al_2O_3 薄片间的玻璃连接及陶瓷/金属连接^[28]。微波连接陶瓷材料的主要原理是通过改变电磁场的分布，实现微波能的聚焦，对连接部位进行局部迅速加热，从而实现陶瓷材料的连接。

2.2.2.2 微波连接的装置及特点

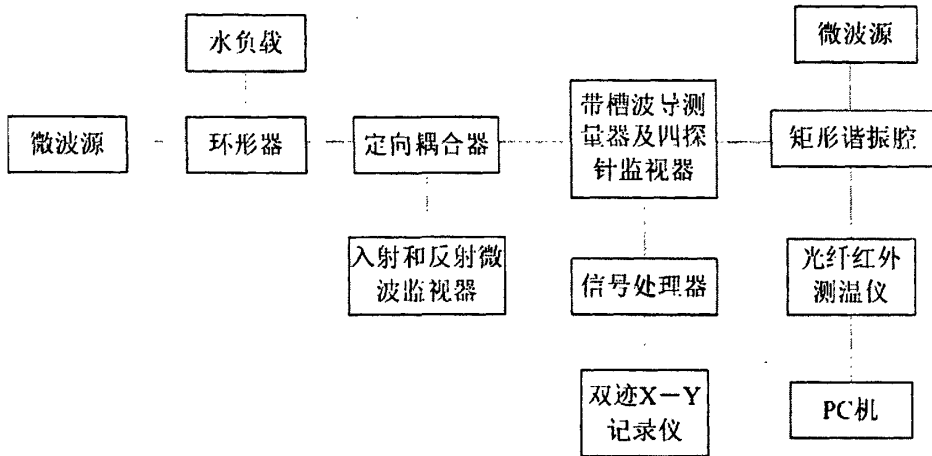


图 2-3 典型的微波系统的原理图

Fig-2-3 the schematic diagram of a typical microwave system

图 2-3 是典型的微波系统的原理图^[29]。系统中最重要的是微波源，即一个正 TE 腔的矩形单模腔。它结构简单、易调节和控制，并有活动耦合窗及短路活塞以适应被焊材料介电性能的变化。微波源的工作频率为 245GHz，输出功率为 500-5000W 连续可调，并可进行入、反射功率的监视。谐振腔的真空度可达 $666.61 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ，还可充入 Ar 或 N_2 等保护气体。

微波连接陶瓷材料的特点有三个^[30]。第一，对于传统的陶瓷连接工艺，能量是从试样表面通过热传导的方式向内部传递，从而达到温度均匀，由于多数陶瓷的导热性差，因此连接需要很长时间。采用微波加热连接使陶瓷连接层迅速升温，从而大大缩短了连接时间，节约了能量，降低了连接成本。第二，由于微波加热较为迅速，反应时间短，可以使连接部位的温度迅速升高，从而抑制了基体材料由于温度升高而导致的内部晶粒长大，因而使连接部位具有较好的力学性能。第三，微波局部加热的特性，使得微波主要加热所需要加热的区域，对其它区域的加热并不明显。因此，可以在一定程度上改善在传统焊接过程中由于两种母材热膨胀系数不匹配所造成的热失配问题。

2.2.2.3 同种陶瓷材料之间的微波连接

1985年Meek等率先用700W功率的家用微波炉对两块 Al_2O_3 薄片进行了焊接,焊接温度为700~800℃,时间为99min。此后,对 Al_2O_3 陶瓷的微波连接研究就迅速发展起来。Assail等^[31]用 AlOOH 凝胶作为连接层,先将 AlOOH 凝胶涂在需要连接的两个 Al_2O_3 陶瓷片的表面,然后在微波辐射下连接 Al_2O_3 陶瓷。试验表明,样品在微波中被加热到1500℃、时间为10min、且施加的压力为0.6MPa时连接成功,当连接温度达到1650℃时,微波连接的接头抗弯强度已达到母材抗弯强度的93%,这是由于作为连接层的 AlOOH 凝胶,当温度高于1300℃时,分解得到 Al_2O_3 ,由于分解产物 Al_2O_3 与焊接母材的成分一致, Al_2O_3 填充连接界面的空隙,材料之间的相容性好,从而提高了接头的力学性能。另外Yu等报导了 Al_2O_3 陶瓷的同时烧结和连接,连接试样母材是经2800MPa干压过的 Al_2O_3 片状压坯,而作为连接层的是在150MPa压力下成形的 Al_2O_3 压坯薄片,整个试样在微波烧结和连接前在600℃预热2h,然后在温度为1400℃、时间为14min、压力为0.283MPa的条件下进行微波烧结和连接。结果连接成功,但在连接界面上存在缺陷。

文献^[32]报导了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷之间的直接连接。 Al_2O_3 试样的纯度为90%,将需要连接的 Al_2O_3 试样放在微波连接腔中,连接面位于连接腔中间位置以保证其位于温度的最高区域,微波源的工作频率为2.5GHz,试验的连接温度选择为1100~1450℃、时间少于20min、压力为0~2.5MPa。研究表明,陶瓷间的接合强度与微波加热温度和所施加的轴向压力有关,当保温时间为15min、压力为2MPa、温度为1300℃时试样连接良好,且接合强度为150MPa,达到了母材的强度。对其界面进行微观分析,未发现中间反应层及熔融特征,但低于上述条件时,无法连接成功。

文献^[33]将两个大小为15mm×4mm×4mm的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合陶瓷样品(其中含30% ZrO_2),采用 Na_2SiO_3 粉作为连接层材料进行复合陶瓷之间的连接试验,将 Na_2SiO_3 玻璃粉与丙三醇混合成浆状物,然后将浆状物涂在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合陶瓷的接合表面,连接时的高温使得玻璃层熔化,熔化物扩散到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合陶瓷表面,强化了界面,如图2-4。研究发现,在微波连接过程中施加一定的压力或减少玻璃相的残留量均可提高 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合陶瓷之间的连接强度。

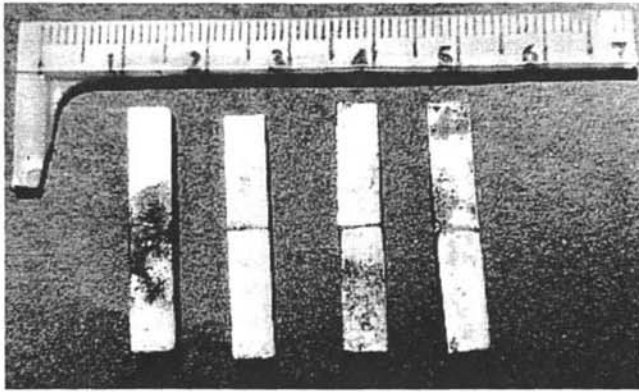


图 2-4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 连接体照片
Fig2-4 photos of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ joints

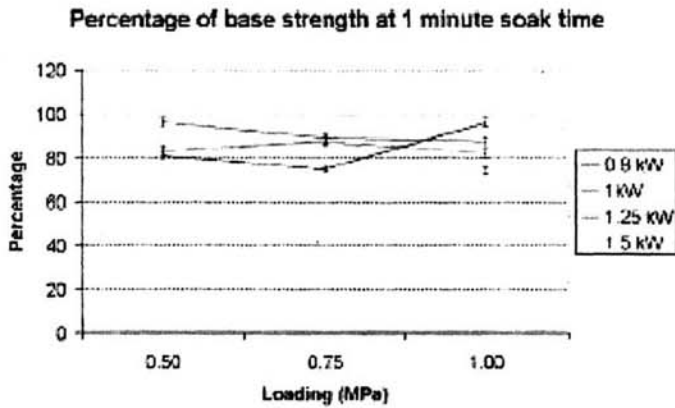


图 2-5 连接强度与载荷压力、微波功率的关系
Fig2-5 the relationship between strength and loading

文献^[34]报导了采用微波连接 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 陶瓷(ZAC)。将直径为 6mm 的 ZAC 陶瓷棒的受焊面先用砂纸磨光,再用 $1\mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏对其进行抛光,然后放入微波设备的单模腔反应容器中的温度最高处。试验的微波功率有 0.8kW、1kW、1.25kW、1.5kW,连接时载荷压力有 0.5MPa、0.75MPa、1.0MPa,然后对连接试样进行四点抗弯强度的测试,如图 2-5。结果表明,最大连接强度为 107% 母材强度;最小连接强度为 69% 母材强度。当微波功率为 1kW 或 1.25kW 且载荷压力为 0.75MPa 时,达到最大连接强度。当载荷压力达到 1MPa 或微波功率达到 1.5kW 时,连接处熔化的连接物会从连接面上溢出,形成一个凸起,从而降低了连接强度。当载荷压力小于 0.75MPa 时,无法将两个陶瓷面连接在一起。因此,选择的最佳微波功率为 1kW 或 1.25kW,载荷压力为 0.75MPa。

2.2.2.4 异种陶瓷材料之间的微波连接

目前异种陶瓷材料之间采用微波连接成功的例子有ZTA(ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷)/Y-TZP(Y_2O_3 稳定的四方相 ZrO_2 陶瓷), Al_2O_3/MgO 和 $Al_2O_3/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 等。

我国学者白向钰等^[35]研究了ZTA和Y-TZP的连接。将ZTA和Y-TZP粉体分别预压成形,然后在50MPa单轴压力下使二者叠加为一个整体,经过200MPa的等静压,得到尺寸大约为 $\Phi 10mm \times 12mm$ 的圆柱体生坯,其各层密度约为理论密度的50%,然后将生坯放入圆柱型多模谐振腔微波加热系统中,微波源频率为2450MHz。研究发现,微波连接时界面区两侧晶粒之间的连接较好,而常规加热连接时界面存在一些孔洞。另外由于ZTA与Y-TZP的热膨胀系数不同,采用常规加热连接时,在高温保温完成后的冷却至室温的过程中产生的残余应力使得Y-TZP侧易发生开裂,从而降低接合强度。采用微波连接时,界面接合状态较好,而且ZTA处于压应力状态,因而裂纹扩展至界面处停止。研究发现,当连接温度为1450℃、连接时间为30min时样品的剪切强度为80MPa,而采用常规加热方法,在相同的连接温度下,连接时间为60min时,其剪切强度仅为20MPa。

Tadao等^[36]采用单模腔微波炉成功连接 Al_2O_3 陶瓷和MgO陶瓷。选择了连接温度为1577~1877℃、连接压力为0.03~0.5MPa、连接时间为2~10min的试验条件,当连接温度为1877℃、压力为0.5MPa时连接的样品抗弯强度为90MPa,是MgO陶瓷母材强度的60%。研究还发现在 Al_2O_3 陶瓷和MgO陶瓷母材之间形成了 $MgAl_2O_4$ 层。

我国学者Zhou Jian等^[37]采用微波技术成功连接了 Al_2O_3 陶瓷与羟基磷灰石生物陶瓷。 Al_2O_3 的纯度为90%,羟基磷灰石的抗弯强度为 $65 \pm 4MPa$ 。先用细砂纸磨 Al_2O_3 陶瓷和羟基磷灰石生物陶瓷的连接面,然后在酒精中清洗。由于 Al_2O_3 陶瓷与羟基磷灰石的烧结温度相差很多,因而采用常规加热方法无法连接。采用微波连接技术,当连接温度为1200℃、保温15~20min、压力为2.5MPa时即可连接 Al_2O_3 与羟基磷灰石生物陶瓷,连接后样品的抗弯强度为 $56 \pm 5MPa$ 。

2.2.2.5 微波连接技术展望

与普通的陶瓷连接工艺相比较,微波连接技术具有耗时短、节约能量、成本低、对母材热损伤小等特点,因而倍受研究者关注,并已取得很多研究成果。例如, Al_2O_3 与 Al_2O_3 、 Si_3N_4 与 Si_3N_4 等同种陶瓷之间以及 Al_2O_3 与MgO、 Al_2O_3 与羟基磷灰石等异种陶瓷之间的微波连接也已经获得成功。然而,到目前为止,成功实现微波连接的陶瓷材料还十分有限。随着航空航天等高科技的迅速发展,对陶瓷的连接技术的需求越来越迫切,陶瓷以及材料的微波连接技术必将获得快速发展并在工程技术中发挥更大的作用。

2.2.3 陶瓷烧结体连接点评

总的来看,以金属为连接相的连接方法简便易行,但由于金属的熔点低,使这种连接体的耐温性受到限制,不利于充分发挥陶瓷材料的高温特性;以陶瓷为连接相的连接技术,由于陶瓷材料较强的化学键性,质点移动需依赖于高温,实施连接时都要依靠高温下加压实现,工艺复杂性及可适用的构件形状都限制了这类技术的推广应用。不仅如此,任何的烧结体连接,为增加连接时的接触面积,在连接前一般都要进行表面处理,陶瓷材料的脆硬特性,都不同程度增加了各种烧结体连接技术的工艺成本。这些方面,是陶瓷烧结体材料连接技术中难以克服的缺点。

2.3 陶瓷坯体连接

陶瓷的坯体连接技术一直广泛应用于传统粘土基陶瓷工业中用来制造各种形状构件,由层状粘土结构中的碱性离子产生的塑性使得这类陶瓷的坯体连接比较容易。然而,大部分先进陶瓷的料浆并不具备这种塑性,所以直到近年来的研究才验证了陶瓷材料的坯体连接的可行性^[38]。

2.3.1 陶瓷坯体连接的特点

先进陶瓷的坯体连接技术提供了一种获得以现有的技术难以成型的陶瓷构件的制造方法,其工艺简单,只需将陶瓷料浆敷于需要连接的陶瓷坯体表面,把他们像“三明治”那样连接在一起共同烧结。异种属性陶瓷的连接,还可以使不同部位陶瓷适用各种具体环境条件的要求,对制造大异型和陶瓷构件的多功能化都具有重要意义。

与陶瓷烧结体连接相比,坯体连接有以下几个显著的优点:一是成型与连接过程十分简单,不需要任何特殊的实验设备,因此使用这种技术来制造复杂形状或大尺寸构件经济实用;二是由于中间层与被连接母材材料成分相同,连接过程中的残余应力小,同时也保证了烧结收缩的一致性;三是烧结反应后中间层的微观结构与母材相似,因此接点的机械性能高,甚至可与母材材料相比较。

2.3.2 陶瓷坯体连接的现状及应用前景

九十年代初,美国橡树岭实验室的Foley等人^[39],采用含高分子粘接剂的陶瓷料浆结合冷等静压的方法,成功的将 Si_3N_4 和 SiC 陶瓷的坯体连接后烧结(co-sintering),证实了先进陶瓷坯体连接的可能性。

基于使用胶粘剂的坯体粘性成型处理方法,陶瓷材料的坯体连接技术近来有了一些进展。陶瓷材料能够成功的坯体连接的一个关键因素就是使用含有胶粘剂的陶瓷料浆作为连接材料。这种连接材料具有粘土的塑性特征,对连接母体有很好的润湿和连接效果。坯体连接工艺会产生很少的气孔与缺陷,确保了高质量接点的形成。文献^[40]将膨润土 20 份与天然橡胶胶乳 100 份、聚醋酸乙烯胶(50%)120 份,表面活性剂(10%)石膏 200~250 份、增粘树脂分散剂 20 份和适量水混合。可制成陶瓷粘接剂。

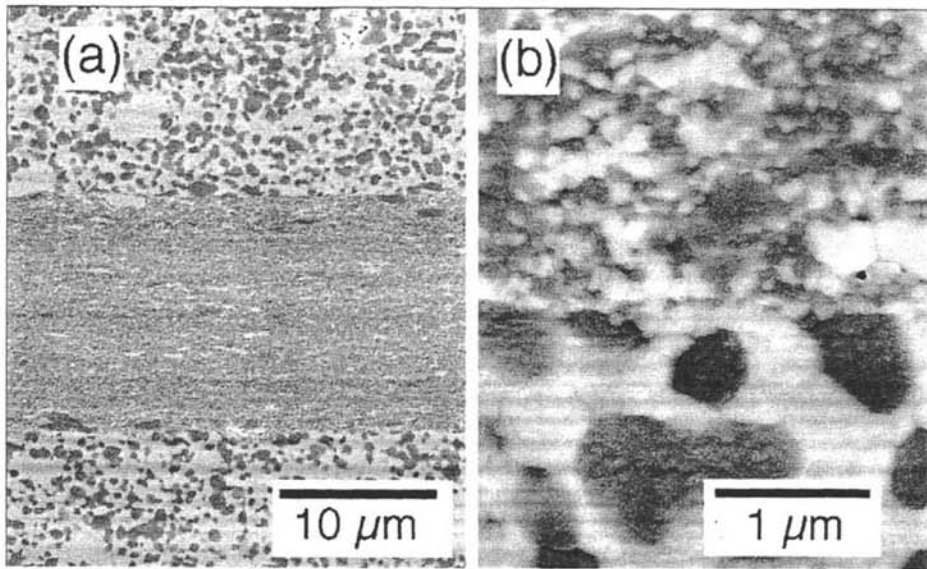


图 2-6 Al_2O_3 和 ZrO_2 坯体连接的SEM图

Fig2-6 SEM photomicrographs of Al_2O_3 and ZrO_2 joined by green bodies

美国的K.C.Goretta等人^[41]用 50vol% Al_2O_3 /50vol% ZrO_2 的中间层,利用 1200~1350℃的超塑性变形将 40vol% Al_2O_3 /60vol% ZrO_2 (YSZ)连接起来,如图 2-6。原始粉末的粒径均小于 20nm。研究表明,这种连接技术不需要任何的表面处理技术,连接体颗粒的增长很小所以颗粒致密无气孔。

大量的研究都表明,陶瓷的坯体连接具有工艺简单,经济可靠,操作方便等优点,并且连接体的机械性能高,基本与母体相同。总之,陶瓷坯体连接是一种极具潜力的连接方法。

2.4 反应烧结技术

反应烧结技术早已为人们所关注,首先将混合均匀的多组分粉末压成素坯,

在随后的烧结过程中各组分之间或组分与烧结气氛之间发生化学反应,获得预期设计组成的复相陶瓷。它是一种有工业化应用前景的陶瓷制备技术,该方法可以使用低成本原材料,并可合适地引入第二相,在相对较低的温度下实现烧结,特别是材料在烧结后收缩极小,实现近尺寸烧结,还可以通过坯体的原始形状来获得构件的最终设计,从而大大降低成本。反应烧结技术的工业应用也逐步扩展到其它研究体系,如 RBAO, RBAN 等。Al 粉氮化反应烧结 AlN、AlON 陶瓷及其复合材料,工艺简单,组成及结构可控,成本低,为制备 AlN、AlON 基陶瓷提供了一条新途径,也为这些新材料的开发利用奠定了基础。与传统的陶瓷工艺相比,反应烧结工艺的主要的特点如下:处理温度低、时间短、不需特殊及昂贵的设备;反应烧结坯件不收缩,尺寸不变;成型方法多(挤压、注射、压制及浇注等)。由于素坯成型方法较多,而且烧结过程无需加压,就可以制备大尺寸、形状复杂的制品。

2.4.1 反应烧结氮化铝 RBAN 工艺简介

AlN 陶瓷具有高热导率(理论值为 $320 \text{ w/(m}\cdot\text{k)}$)、低介电常数、高硬度等优点,且不受熔融金属侵蚀抗热冲击性好,无论是作为功能材料还是结构材料,AlN 都是很有前途的候选材料。但 AlN 为共价键化合物,很难烧结,目前限制其应用的关键在于制备成本过高,因此寻求性能价格比高的制备方法成为 AlN 广泛应用的前提。反应烧结是一种很有希望的技术,具有原料成本低、烧结温度低、可实现“近净尺寸”烧结等优点。

武汉理工大学的戴英等人^[42-43]实验过程采用将 AlN 与 Al 粉混合,采用湿式球磨、真空干燥、造粒后过筛。干压成型后再经冷等静压成型。。将素坯置于四周钻有孔洞的石墨坩锅中,在氮气氛中进行反应烧结。

试样的差热结果如图 2-7。从 DSC 曲线可以看出,在 667°C 有一强吸热峰,此为 Al 熔化产生的热效应。TG 曲线显示 850°C 开始增重,在 $850\sim 1020^\circ\text{C}$ 范围内, TG 曲线呈平稳增长趋势, DSC 在 889°C 有一放热峰;从 1020°C 开始 TG 曲线变陡,由 DTG 分析可知,在 1093°C 氮化反应速度达到第一个峰值($0.9/\text{min}$);当温度升至 1133°C 时增重再次加速, DTG 显示第二个峰值($0.55/\text{min}$),对应地在 DTA 曲线上有一强放热峰出现,此后 TG 曲线呈持续增长趋势直至氮化完全。

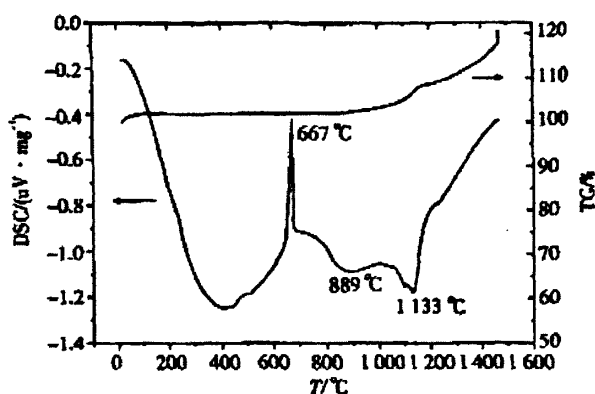


图 2-7 TG/DSC 分析结果

Fig2-7 the analyze result of TG/DSC

2.4.2 反应烧结氧化铝 RBAO 工艺简介

Reaction Bonded Aluminum Oxide(RBAO) 最早在 1989 年由德国汉堡工业大学的 Claussen 等人提出^[44]。最初该方法是研究金属铝基复合材料的，被借鉴到研究制备近尺寸陶瓷制品领域，获得了很大进展。它是通过 Al 的固-气，液-气反应来进行，与合金元素无关，在低于 1000℃ 时 Al 可完全转化为 Al_2O_3 。用此技术可制备低收缩，高强度的 Al_2O_3 及其复合材料。其工艺过程如下：将 Al 与 Al_2O_3 的混合物经高效球磨后在一定压力下预成型，在空气中 300~1000℃ 范围内进行氧化反应，形成极小的 Al_2O_3 晶体，然后再升温到 1400~1550℃ 进行烧结，Al 的氧化产生体积膨胀而补偿了部分烧结收缩。此外，在 RBAO 中添加 SiC 时，SiC 氧化成 SiO_2 ，然后与 Al_2O_3 反应形成莫来石，这样就制备出了反应烧结莫来石陶瓷。目前可通过 RBAO 技术制备出近净尺寸(烧结收缩接近零)的高性能莫来石制品。

2.5 Lanxide 法制备 Al 基复合材料

由美国 Lanxide 公司开发的 Lanxide 法^[45]制备 Al 基复合材料由金属直接氧化法 (DIMOX™) 和金属无压浸渗法 (PRIMEX™) 两者组成。这里仅简单介绍金属直接氧化法。

金属直接氧化法 DIMOX™ (Directed Metal Oxidation) 法的原理是：让高温金属液(如 Al, Ti, Zr 等)，暴露于空气中，使其表面首先氧化生成一层氧化膜 (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 等)，里层金属再通过氧化层逐渐向表层扩散，暴露空气后又被氧化，如此反复，最终形成金属氧化物增强的 MMCs 或 CMCs。V.S.R. Murthy 等^[46]

运用该法制备了 Al_2O_3 增强Al-Mg-Si合金的复合材料,并通过阶段性生长实验研究了微观结构的演化过程。S.P.Dhandapani^[47]和J.Narciso^[48]利用DIMOX法制备了 Al_2O_3 -SiC增强的铝基复合材料。为了保证金属的氧化反应不断进行下去,M.S.Newkirk等^[49]研究了在Al中加入一定量的Mg、Si等合金元素,可破坏表层 Al_2O_3 膜的连续性,以保持Al滴与已形成的 Al_2O_3 之间的显微通道畅通,并可降低液态Al合金的表面能,从而增强生成的 Al_2O_3 与Al液的相容性,这样使得氧化反应不断地进行下去。

目前,Lanxide法主要用于制备Al基复合材料或陶瓷基复合材料,强化相的体积分数可达60%,强化相种类有 Al_2O_3 , AlN, SiC, MgO等粒子,工艺简单,原材料成本低,可近净成型,其制品已在汽车、燃气涡轮机和热交换机上得到一定的应用。

2.6 课题的提出

2.6.1 问题的总结

由于陶瓷的烧结体连接工艺复杂,成本高以及其他一些缺点,限制了其工业化的进程;目前陶瓷坯体的无压连接,还局限于单组分以及同种陶瓷连接的研究报道。而异种陶瓷连接的难点在于:第一,需要解决两种母材热膨胀系数以及烧结收缩率的差别而对接点形成过程的影响;第二,需要设计途径促使界面处发生扩散或其它反应,以期在两种母材之间形成一定的反应区域,达到以中间层过渡连接两种材料的目的,避免界面处母材结构差别太大而导致界面分离;第三,需要分析具体工艺条件对对接点性能的影响,寻求对课题连接体系最优化的工艺条件,改善接点的强度及微观结构,提高其可靠性。

2.6.2 实验设计思路

实验确定了以 ZrO_2 与 Al_2O_3 陶瓷的异体连接为连接体系。选取该体系的目的在于:一方面,氧化铝陶瓷具有机械强度高、高频介电损失小、绝缘电阻大、硬度高、耐磨、耐腐蚀、耐高温和抗热冲击等一系列优良性能,广泛应用于陶瓷、纺织、石油、化工、建筑及电子等各个行业,而且其原料来源广泛,价格相对便宜,是目前氧化物陶瓷中用途最广、产销量最大的陶瓷新材料^[50-52]。另一方面,氧化锆陶瓷由于优良的力学性能、低的导热系数和良好的抗热震性, ZrO_2 陶瓷被誉为“陶瓷钢”,是目前常温力学性能最好的氧化物陶瓷,在工业和科学技术的许多领域获得了日益广泛的应用^[53-54]。所以 ZrO_2 与 Al_2O_3 作为连接体系,可以发挥二者的优点,以适应更多的应用环境。

而连接 ZrO_2 与 Al_2O_3 的难点在于： ZrO_2 与 Al_2O_3 不仅热膨胀系数相差很大（ $ZrO_2 \approx 10 \times 10^{-6}/^\circ C$ ， $Al_2O_3 \approx 8 \times 10^{-6}/^\circ C$ ），而且烧结收缩率差别也很大，如果将两者贸然地连接，残余应力导致界面发生开裂，会出现如图 2-8 的问题。

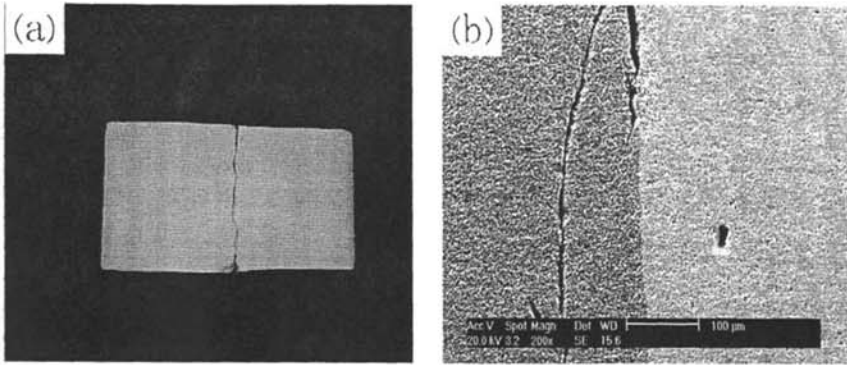


图 2-8 氧化铝和氧化锆直接连接的宏观照片(a)和扫描电镜照片(b)

Fig2-8 the photograph (a) and SEM (b) of the direct joining of Al_2O_3 and ZrO_2 samples

基于上述原因，本课题将RBAO工艺应用于 Al_2O_3/ZrO_2 材料的坯体连接。通过不同的中间层组分及不同的工艺参数，对连接的可行性及连接机理进行初步的探讨。在RBAO工艺中，主要是利用金属铝在氧化、烧结后形成 Al_2O_3 陶瓷，因而可以与陶瓷坯体共烧结。如果将RBAO工艺应用于 Al_2O_3/ZrO_2 材料的坯体连接，则我们初步认为有以下优点：

1. 金属铝的氧化温度大大低于基体烧结温度，因此界面反应先于基体，且反应生成的 Al_2O_3 颗粒活性很大，容易在连接界面处促进连接层和基体的相互扩散，增加了连接成功的可行性。
2. 连接的膨胀效果以及金属铝的熔融过程可能会堵塞界面附近的气孔，从而有可能进一步提高连接的效果。
3. 由于金属铝氧化具有的膨胀效应，一定程度上可以缩小两边基体烧结收缩的巨大差异，因此减少了基体因收缩而使连接体断裂的可能。
4. 金属铝在烧结后形成高温相，因此连接体具有高温性能，具有其他连接方法如金属焊接无法比拟的优越性。

基于以上的具体情况，本实验课题既有其创新性，但也有一定的难度。因而，课题的过程大致分为两个阶段：第一，初步探索性试验，即对坯体连接陶瓷这一技术的连接方法、烧结工艺及微观结构进行初步研究，对中间层铝的氧化过程及其与母体材料的相互扩散过程进行初步探讨，从而确立课题需要重点突破的实验问题，以及具体的实验方向；第二，根据第一阶段的实验结果，有针对性的改进

实验工艺过程，以期获得较为系统的理论结果。

第三章 实验与研究方法

3.1 实验原料

实验以 Al_2O_3 和 ZrO_2 (含 3mol% Y_2O_3) 粉体作为被连接材料, 分别配制成料浆后注浆成型, 采用含金属铝的中间层进行连接。料浆中加入的聚丙烯酰胺作为分散剂, 防止粒子的团聚, 使原料各组份均匀分散于介质中。实验所用原料如表 3-1 所示。

表 3-1 实验原料

Table 3-1 Raw materials of experiment

原料名称	纯度	产地
ZrO_2 (3Y稳定)	工业纯	泛美亚高科技材料公司
Al_2O_3	工业纯	淄博稀土材料厂
Al 粉	工业纯	天津大学科威公司
Y_2O_3	化学纯	江西稀土冶炼厂
SiO_2	工业纯	唐山特种陶瓷厂
聚丙烯酰胺	化学纯	南开大学分校特种试剂试验厂
丙酮(CH_3COCH_3)	化学纯	天津大学科威公司
无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	化学纯	天津大学科威公司

3.2 方案设计

3.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 料浆的配方设计

由于本实验采用注浆成型, 所有母体材料 Al_2O_3 和 ZrO_2 均需要先配制成料浆。参考实验室以往的经验, 我们设计的配方如表 3-2 所示。

Y_2O_3 和 SiO_2 的作用主要是使烧结过程中出现液相, 使得烧结过程中颗粒重排比较容易进行, 且使材料的烧结由单一的固相烧结转为由固相、液相同时进行, 增加了物质的传递途径, 加速物质的传递过程, 有利于材料的烧结致密化。

氧化铝和氧化锆陶瓷粉料为瘠性料, 分散剂聚丙烯酰胺的加入主要是起到增塑剂、分散剂和黏合剂的作用, 用以改善料浆的粘性及增加生坯的强度。由于分

散剂用量视不同的粉末粒径,不同的球磨时间而不同,故其用量的最佳值需通过具体的实验来确定。

表 3-2 母体料浆的配方

Table3-2 Formula of the joint slurries

名称	Y ₂ O ₃ (wt %)	SiO ₂ (wt %)	水(wt %)	分散剂
ZrO ₂	10	/	25	待定
Al ₂ O ₃	4	4	27	待定

3.2.2 中间层配方设计

由于本实验属于探索性实验,无任何先例可以参考,故我们初步设计了 6 种中间层配方,如表 3-3 所示。

表 3-3 中间层料浆的配方

Table3-3 Formula of the joining slurries

Al	10wt %	20wt %	30wt %
ZrO ₂	1#	2#	3#
Al ₂ O ₃	4#	5#	6#

3.2.3 烧结升温制度设计

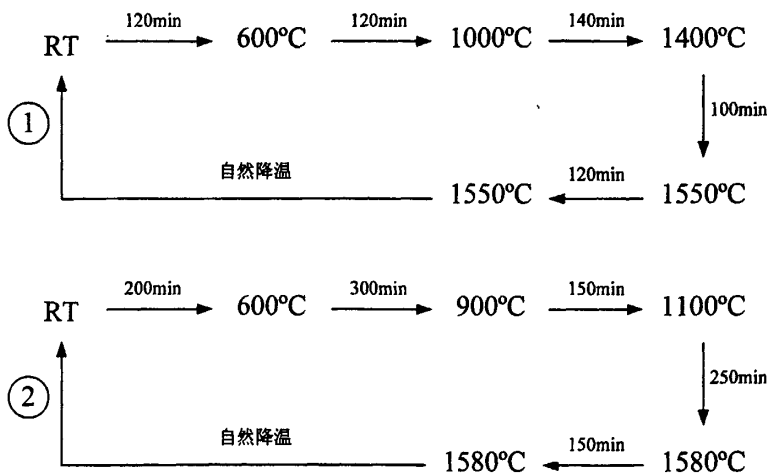


图 3-1 烧结制度

Fig3-1 Procedures of sintering

升温速率是成瓷的一个重要因素，一个合理的烧成制度对连接来说是至关重要的。由于铝氧化膨胀作用发生在远低于材料的烧结温度，此时被连接构件的强度较低，膨胀作用如果过大或过快，对无约束构件的平行连接而言，会直接引起界面的分离、开裂。实验中前后我们共采用了两种烧成制度，如图 3-1 所示。

3.3 实验过程

3.3.1 石膏模具的制备

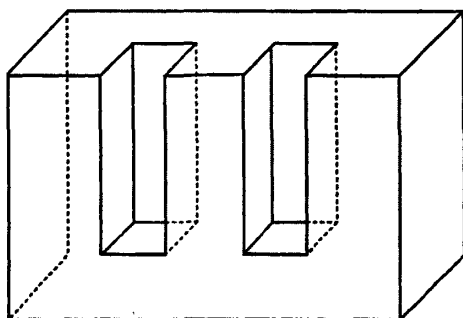


图 3-2 石膏模具

Fig3-2 plaster mold

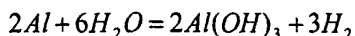
可以说石膏模具的质量直接影响和决定了成形坯体的质量，并最终决定了产品的质量。采用膏水比为 10: 7，我们自行制作了如图 3-2 的石膏模具。其中用于成型的槽的大小为 $30 \times 7 \times 4\text{mm}$ 。

3.3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 料浆的制备

按表 3-2 的配方将氧化铝和氧化锆原料和各种添加物混合，球磨，其中料球比为 1: 2，球磨时间为 6h。

3.3.3 中间层的制备

中间层料浆的好坏直接决定了连接的成败。料浆的稳定性会随着铝粉的加入而变差，因此最大的难点与关键点在于金属铝与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 料浆的混合问题。同时由于铝粉在水中容易发生如下反应：



因此一个好的中间层料浆至少具备以下三点：

1. 铝粉在料浆中分散均匀；
2. 铝粉在料浆中悬浮稳定；
3. 铝粉表面的氧化膜足以使铝粉不与水发生反应；

本实验中间层的制备最初依次采用了如下几种方法：

1. 将铝粉与初始原料直接混合，加水球磨；
2. 将铝粉加入到配制好的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 料浆中，超声分散；
3. 先将铝粉用丙酮球磨磨细，干燥后得到新的铝粉，然后加入到配制好的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 料浆中，超声分散；
4. 将铝粉与初始原料直接混合，加丙酮球磨，干燥后得到混合粉末，然后加入水中，超声分散；

3.4 实验流程

总的实验流程图如图 3-3 所示。

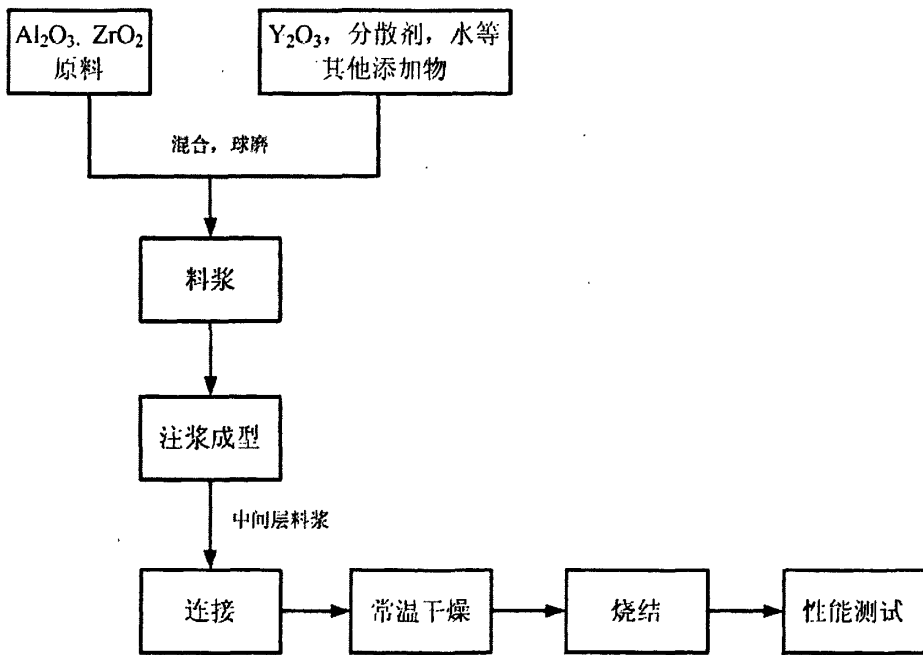


图 3-3 实验流程图

Fig3-3 the chart of experiment process

在氧化铝和氧化锆原料中按配比加入一定量的分散剂和去离子水以及其他一些添加物，混合后球磨制得料浆。倒入贴有标签的小烧杯待用。实验中，将料浆倒入石膏模具，成型后在坯体尚处于湿润状态下取出，迅速用刀片将试条切成

大小基本相同的小块，在这些小块处于塑性状态时蘸少许中间层料浆，用手轻轻挤压，即可值得如图 3-4 的连接体样品。其中小样品用于 SEM 测试，大样品用于强度测试。为了防止干燥过程中开裂，连接后的样品在自然中干燥 72h。样品在硅钼棒电炉中烧成，随炉温冷却至室温。

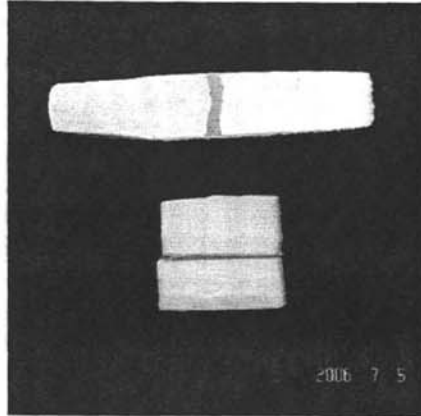


图 3-4 生坯样品图

Fig3-4 green body of the joint sample

3.5 测试与表征

3.5.1 测试仪器

实验中所用到的测试仪器如表 3-4 所示。

表 3-4 实验中所使用的测试仪器

Table3-4 Instruments used in experiment

测试仪器	型号
密度仪	分析天平
强度测试仪	ST-1A 型三轴剪力仪
扫描电镜 (SEM)	XL-30Philips
X 射线衍射仪	D/Max-2500Philips
差热分析仪	NETZSCH STA 449C

3.5.2 测试方法

3.5.2.1 密度测试

采用阿基米德排水法测定材料的体积密度。首先，用天平测出试样在空气中

的重量 m_1 ，然后，将称完干重的试样系上细线，使其浸没在装有水的广口瓶中，接着放入抽真空装置，抽气约 30 分钟，直至不再冒气泡为止。取出水中的试样，悬挂在天平上使之浸没在水中，且不得接触瓶壁，调节天平，称量试样在水中的重量，记为湿重 m_2 。再取出试样，用毛巾擦去试样表面的水，称量其湿重 m_3 。然后，用下列公式计算出试样的体积密度：

$$D = \frac{m_1}{m_3 - m_2}$$

式中： m_1 —试样的干重(g)； m_2 —试样的浮重(g)； m_3 —试样的湿重(g)。

3.5.2.2 强度测试

本实验采用三点弯曲法测量试样的抗弯强度，每组测试取试样 3 根，强度按下式计算：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \text{ (MPa)}$$

式中，P—断裂时所承受的最大载荷 (N)，L—跨距 (mm)，b，h—试样断口的跨度和高度 (mm)。

3.5.2.3 测定烧结收缩率

测量生坯烧前尺寸 L_0 ，烧成后测烧后尺寸 L_1 ，由公式收缩率 (%) = $(L_0 - L_1) / L_0$ ，计算试样的收缩率。

3.5.2.4 扫描电镜分析 (SEM)

把烧成后的样品经抛光，再经过 1500℃ 的热处理，用扫描电子显微镜 (SEM) 观测：

1. 试样的自然表面；
2. 连接界面的微观结构；

3.5.2.5 XRD 分析

采用 X 射线衍射对球磨后的粉末进行成分分析，以确定铝粉是否被完全氧化。

3.5.2.6 DSC/TG 分析

采用 NETZSCH STA 449C 对中间层的烧结过程进行 DSC/TG 分析，升温速率为 10℃/min，分析气氛为空气，流速为 30ml/min。

第四章 实验结果与讨论

4.1 连接基体的制备

4.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 料浆的制备

4.1.1.1 分散剂用量的确定

本试验首先需要制备高分散的氧化锆和氧化铝悬浮液。由于氧化铝和氧化锆陶瓷粉料为瘠性料，我们采用高分子陶瓷添加剂-聚丙烯酰胺，作为陶瓷料浆的增塑剂。分散剂用量和 pH 值对悬浮液的稳定有很大的影响。实验发现，pH 值在 6 到 11 时，悬浮液非常稳定，在 $\text{pH}=10$ 时，分散效果最好。分散效果并不随分散剂用量的增加而单调变好，而是有个最佳点。悬浮液的分散效果一般用悬浮液的粘度来表征，但是由于氧化锆悬浮液并不是一种简单的牛顿流体，故本实验中通过观察来确定不同的分散剂质量分数对分散效果的影响。

以氧化锆为例，在固相体积分数为 60% 的氧化锆悬浮液中，分别加入相当于悬浮液总质量的 0, 0.5wt%, 1wt%, 2wt% 分散剂聚丙烯酰胺，pH 值固定为 8。试验结果证明，分散剂聚丙烯酰胺的加入对氧化锆悬浮液具有明显的分散作用。当分散剂质量分数为 0.5%，2% 时分散效果较差。质量分数过小，高分子链不能完全包裹颗粒，起不到阻止颗粒相互团聚的效果；质量分数过高，分散剂反而起到絮凝作用，多余的高分子长链在体系中可能会相互交连而导致絮凝，使悬浮液的分散性变差，加速了颗粒的团聚，如图 4-1。

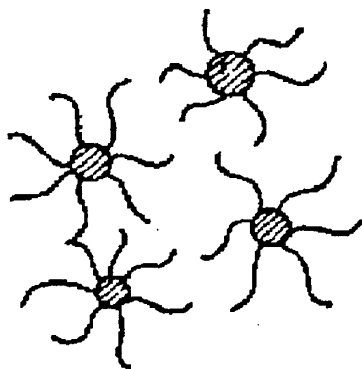


图 4-1 分散剂的分散作用示意图

Fig4-1 the dispersing function of dispersant

在分散剂用量从开始逐渐增加的过程中,由于分散剂在氧化锆粉体表面的吸附作用,使得粉体表面形成了一层高分子层,这些高分子链伸展到溶液中,阻碍了粉体粒子之间的相互接触。同时,分散剂的吸附改变了颗粒表面的性质,使得颗粒表面的电位有所变化,在这两种机制的共同作用下,分散达到一个较好的状态。随着分散剂用量的增加,粒子表面吸附的高分子化合物逐渐增多,伸展到溶液中的高分子链相互缠绕,这时,两种机制中,位阻机制占了主导,使颗粒开始沉降。综合以上分析,实验中确定聚丙烯酰胺的加入量为 1wt%。

4.1.1.2 球磨时间的确定

球磨时间的长短直接决定了料浆的粘度,稳定性等一些性质,从而决定了生坯的质量。正规的做法应该是从球磨时间对料浆的流动性、粘度、颗粒的粒径等一些参数的影响,根据结果导出球磨时间的最佳值。本实验中采用观察注浆后坯体的塑性好坏来衡量球磨时间长短的优劣。在刚刚脱模的坯体上,用刀片轻轻取坯体的表面,若是碎的粉末或是小块,则塑性较差,若是连续的一长条试样,而且随着刀片的刮动卷起来,则塑性好。实验发现,球磨 3h 的试样效果明显差于球磨 6h 和球磨 9h 的试样,而后两者的效果基本相同。故实验初期球磨时间均采用 6h。

4.1.2 基体的烧结

制备高质量的基体是连接成功的前提。实验中基体的各种物理参数如表 4-1,表中还给出了基体的热膨胀系数值,物质的热膨胀行为是原子非简谐振动的直接结果,热膨胀的大小反映了晶格之间结合能的大小。

从表中可以看出,ZrO₂的热膨胀系数和收缩率都比Al₂O₃要大的多,也就是说在整个连接及烧结过程中,ZrO₂基体始终收缩较大,这导致其上沿平行与连接界面的方向上出现张应力,而Al₂O₃基体则是压应力,因此ZrO₂基体更容易开裂。

表 4-1 基体的物理参数

Fig4-1 physical parameter of Al₂O₃/ZrO₂

基体	热膨胀系数(10 ⁻⁶ /°C)	坯体密度	烧结体密度	烧结收缩率(%)
ZrO ₂	10	3.09	3.46	15.4
Al ₂ O ₃	8	2.69	3.1	10.8

4.2 中间层制备工艺的比较

在实验初期共采用了 4 种中间层制备工艺。由于最初没有考虑到铝粉的氧化效应，故采用的第一种是将铝粉与初始原料直接混合，加水球磨。按照表 3-2 和表 3-3 的配比混合球磨后，发现球磨罐中为灰黑色的大块粉末，水已基本反应完毕，且球磨罐发烫，表明铝粉在高速旋转的球磨罐中发生剧烈氧化反应。

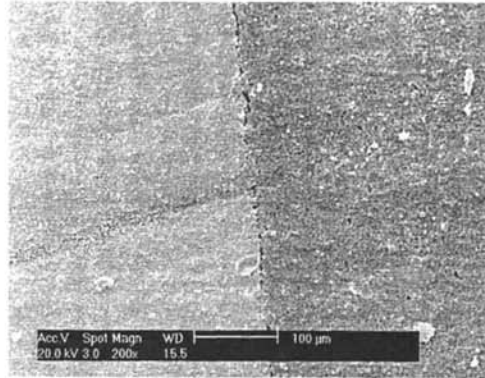


图 4-2 第二种中间层制备工艺的连接样品图

Fig4-2 the SEM graph of sample prepared by the second method

故接下来我们采用将铝粉加入到配制好的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 料浆中，并超声分散。铝粉表面的氧化膜阻碍了它与水发生反应。然后超声分散有可能会破坏这种氧化膜，所以超声分散时间不宜过长，通过对比实验，最后我们选定的超声分散时间为 3 分钟。但是由于这种方法是直接将原始的铝粉加入到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 料浆中，因此注浆成型后中间层中铝颗粒粒径过大，一方面影响了坯体的成型，另一方面在烧结过程中，大颗粒的铝在 660°C 无法氧化完全，因此在更高的温度时如果由于氧化膜内的铝氧化膨胀而导致外层氧化膜的开裂，有可能会直接导致中间层的开裂，如图 4-2，其中中间层配方为 2#。另外颗粒过大的铝会使中间层的微观结构中气孔过多，从而降低连接强度或者导致连接失败，如图 4-3(a)，其中中间层配方为 2#。

第二种方法只是试图利用铝粉表面的氧化膜的保护作用，来配制中间层料浆。然而铝颗粒粒径过大带来的种种问题迫使我们首先必须减小铝的粒径，然后再将其配制成中间层料浆。而由于铝在高速的球磨过程中表面的氧化膜被打破，铝颗粒与水发生剧烈氧化反应，因此第三种和第四种方法的球磨介质均采用了丙酮。

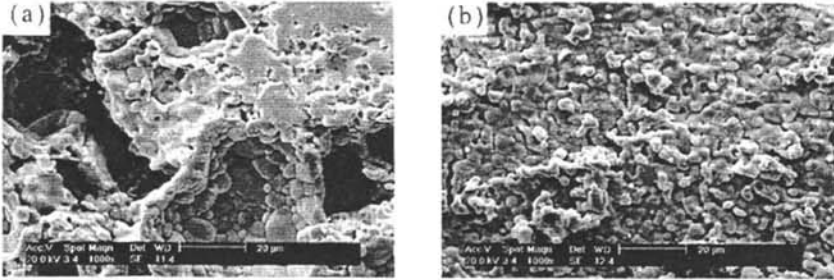


图 4-3 不同的铝粉加入方式的中间层 SEM 图, (a)直接加入, (b)丙酮球磨后加入
 Fig4-3 Microstructures of interlayer of samples prepared by adding Al powder (a) directly; (b) after ball milling in acetone

图 4-3(b)为丙酮球磨后的中间层的 SEM 图, 配方与图 4-3(a)一样, 均为 2#。很明显, 它的微观结构比图 4-3(a)更为致密, 没有了宏观的气孔, 粒度也比较一致。另外这种均匀的微观结构也能说明丙酮作为球磨介质确实能有效地减小铝颗粒的粒径。

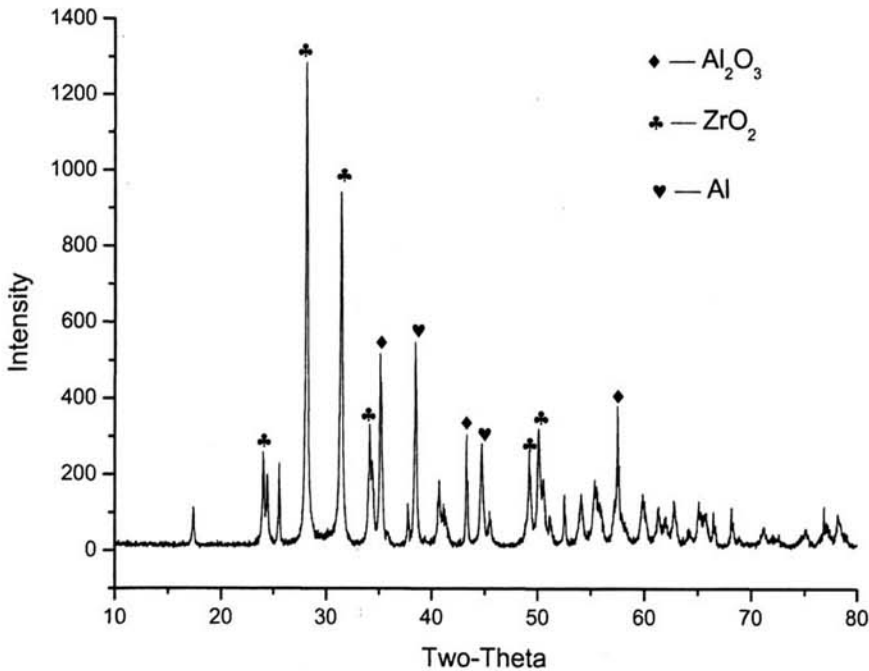
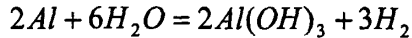


图 4-4 在丙酮中球磨后的粉末 XRD 图
 Fig4-4 the XRD graph of sample ball milled in acetone

为了能证明丙酮能很有效的保护铝粉在球磨过程中发生氧化反应，我们按 Al: Al₂O₃:ZrO₂=3:7:10 的比例将原料混合后加入一定量的丙酮进行球磨，20 个小时后取出并用丙酮洗净，在通风橱中干燥。图 4-4 为球磨后粉末的 X 射线衍射图。从 XRD 图中可以看出，仍然有 Al 的存在，说明丙酮作为球磨介质确实可以保护铝粉在球磨的过程中被氧化。

但是，第三种方法与第四种方法相比仍然是有缺陷的。由于球磨后制得的细微的铝粉活性很大，当加入到 Al₂O₃/ZrO₂ 料浆中，在 2~3 分钟内，即发生剧烈的反应。而第四种方法将铝粉加入到水中却并不发生这种情况。经分析，我们认为，刚经球磨的铝粉颗粒很小，且表面没有了氧化膜的保护因此活性很大，当加入到偏碱性的 Al₂O₃/ZrO₂ 料浆中，发生如下反应，并放出大量气体。



此反应属于放热反应（烧杯发烫），温度的升高进一步加速了反应的进行，因此到最后，烧杯中水会被反应完，反应物为块状的多孔 Al(OH)₃。

4.3 升温机制对连接效果的影响

实验中共采用了两种升温机制，其中第一种升温总时间 600 分钟，室温至 600℃ 之间升温速率为 300℃/小时，600℃ 至 1000℃ 之间为 200℃/小时。第二种的升温总时间为 1050 分钟，室温至 600℃ 之间升温速率为 180℃/小时，600℃ 至 1000℃ 之间为 60℃/小时。

以 4# 样品为例讨论两种升温机制不同对连接的影响。图 4-5 为 4# 样品分别在两种升温机制烧结后中间层的 SEM 图，图 4-5(a) 和图 4-5(b) 为第一种烧结机制，图 4-5(c) 和图 4-5(d) 为第二种烧结机制。(b) 和 (d) 分别是 (a) 和 (c) 的中间层放大后的 SEM 图。

从图 4-5(a) 中可以看出，中间层存在很多开口气孔，升温速率过快导致了铝氧化的速率过快，没有得到控制的放热效应和膨胀效应使得这种中间层在宏观层面看起来“千疮百孔”。而在图 4-5(b) 的微观结构中，Al₂O₃ 颗粒粒径小（微米及亚微米级）且大小晶粒混合分布均匀，由铝粉氧化生成的 Al₂O₃ 颗粒与原来的 Al₂O₃ 颗粒已经无法分辨。但似乎“新”的 Al₂O₃ 颗粒抑制了“旧”的 Al₂O₃ 颗粒的生长，因此粒径较小且晶粒圆润而晶界不明显，晶粒间的结合力较差，宏观上表现为这种中间层用手轻轻一捏就变成粉末。因此在这种烧结机制下的连接体强度很低。

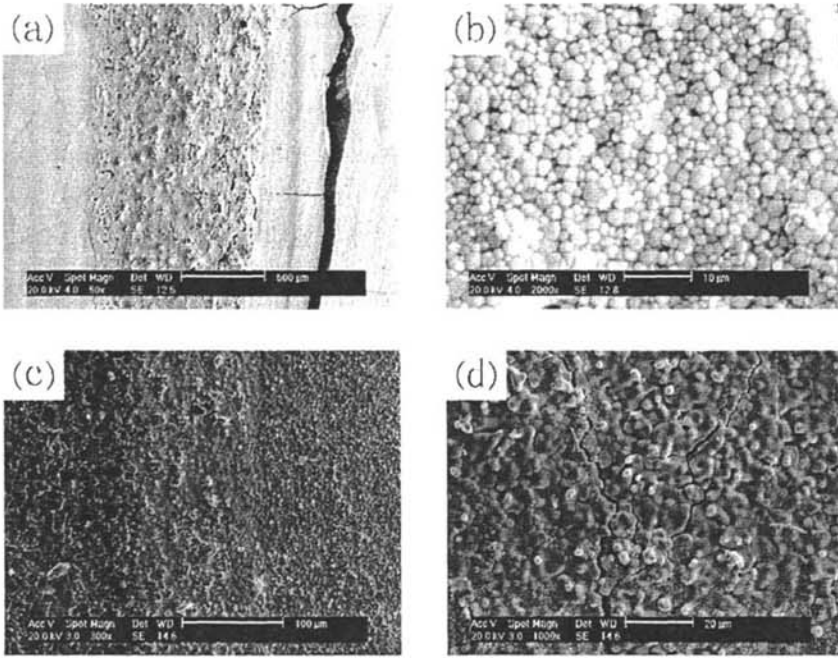


图 4-5 不同的升温机制 (a) (b)第一种, (c) (d)第二种的中间层 SEM 图
 Fig4-5 the SEM graph of the same interlayer sintered by (a) (b) the first procedure (c) (d) the second procedure

第一种升温机制在 600℃至 1000℃之间采用了通常的 3℃/分, 但结果证明, 这种升温速率用于烧结合金属铝的样品时显然过快。因此第二种升温机制在室温至 600℃、600℃至 1000℃这两个升温阶段大幅度降低了升温速率, 并且考虑到第一种升温机制烧结后中间层的颗粒比较小, 因此烧结温度上升到 1580℃, 并且保温 2.5h。

从图 4-5(c)和图 4-5(d)中可以看出, 1℃/分的升温速率使得中间层的宏观结构得到了很大的改善。铝粉的缓慢氧化使得中间层致密, 晶界分明, 几乎无玻璃相和气孔存在。但是注意到图 4-5(c)的中间层以及中间层靠近ZrO₂一侧有一些裂纹, 这可能是由于这种中间层的组分在升温或降温使无法平衡中间层和ZrO₂界面的残余应力而生成的, 详细的机理及分析, 将在后面讨论。

4.4 中间层的铝含量对连接效果的影响

这里以 4#, 5#, 6#为例来考察不同的铝含量对连接效果的影响。中间层的铝含量分别为 10wt%, 20wt%, 30wt%。

图 4-6(a)为 4#配方的SEM图, 中间层与Al₂O₃和ZrO₂基体结合良好, 且中间

层本身没有明显的气孔和裂纹。很明显,铝在烧结过程中的氧化效应和膨胀效应并没有导致两个界面的开裂或者中间层的疏松,反而使中间层和基体很好地结合了起来。但是这种配方的连接样品强度普遍不高,原因在于这种组分的中间层无法平衡 Al_2O_3 和 ZrO_2 基体的各种物理参数的差异,因此界面残余应力比较大,在外力的作用下很容易释放。关于铝在烧结过程中的行为以及它对于基体和中间层界面的影响,我们将在后面详细讨论。

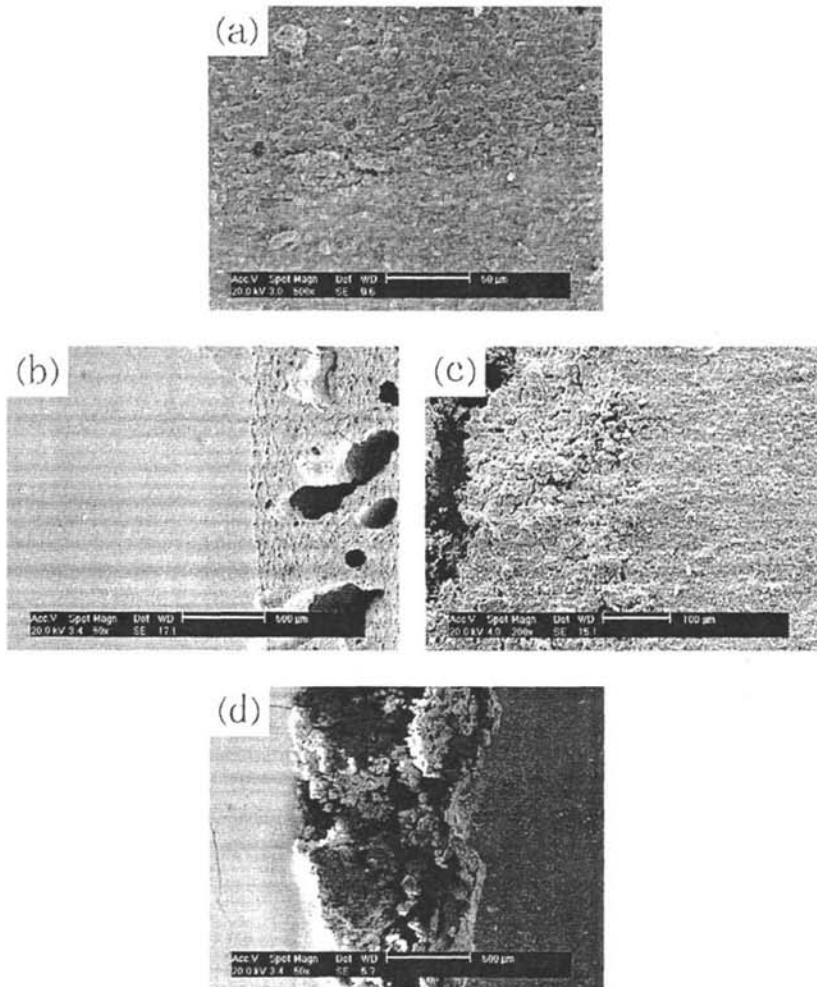


图 4-6 不同的铝含量对连接效果的影响, (a)4#, (b)和(c)5#, (d)6#

Fig4-6 the influence of different Al content to the joining (a) 10wt%Al,(b)和(c) 20wt%Al,(d) 30wt%Al

图 4-6(b)为 5#配方样品经抛光后的中间层和 ZrO_2 界面的SEM图,图 4-6(c)为 5#配方未经抛光的中间层和 Al_2O_3 界面的SEM图,需要说明的是这两张SEM图并不是同一个样品。铝含量的增加所带来的负面影响从图中很容易看出。这种中间

层气孔多，颗粒结合不紧密，无明显的晶界。在这里注意到图 4-6(b)中 ZrO_2 基体靠近中间层一侧有大约为 $500\mu m$ 的区域，颗粒细小且致密。这应该是由铝颗粒在熔融后通过扩散渗入 ZrO_2 基体，液态铝一方面填充了 ZrO_2 颗粒间的空隙，另一方面抑制了 ZrO_2 颗粒的长大，具体的机理及过程会在进行后面分析。

在图 4-6(d)中，30wt%的铝含量造成了中间层产生了“爆炸”的效果。铝氧化产生的 28%的体积膨胀撑开了两边的基体并使中间层非常地疏松。

综上，初期实验证明，过多的铝含量并不能发挥铝的各种优点，10wt%左右的铝含量似乎有连接成功的可能性。但是注意到图 4-6 中的中间层和两边基体的界面结合不是很紧密。因此，后期的实验还会围绕中间层加入 10wt%做进一步的研究。

4.5 中间层组分对连接效果的影响

4.5.1 中间层为 ZrO_2 和Al时对连接效果的影响

中间层为 ZrO_2 和Al时的铝含量对与连接效果的影响与中间层为 Al_2O_3 和Al时的影响基本相同。因此这里只考虑 1#配方，即中间层含 10wt%的铝。

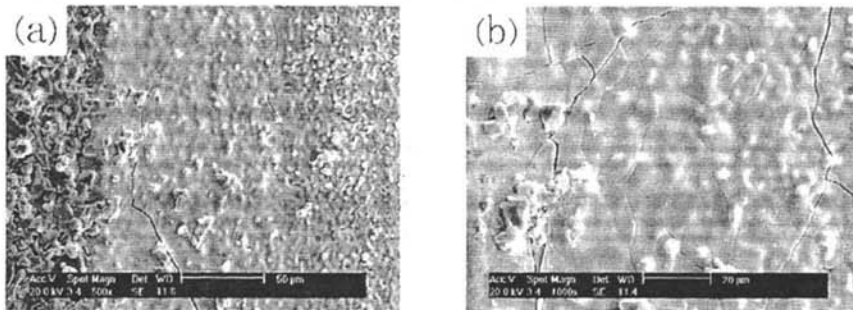


图 4-7 1#配方的 SEM 图

Fig4-7 the SEM graph of 1#

图 4-7(a)为 1#配方的SEM图，与中间层配方为 4#的样品相比，中间层与两边基体的界面结合明显更为紧密，且从图 4-7(b)——中间层的放大图可以看出，晶界非常清晰，颗粒结合得很好，但是似乎新生成的 Al_2O_3 颗粒被包裹在 ZrO_2 的晶粒内。位于晶粒内的 Al_2O_3 颗粒与 ZrO_2 的颗粒由于热膨胀系数的差异，导致中间层出现残余应力，烧结后产生了裂纹。另外我们认为裂纹产生的另外一个原因是，试样中的 ZrO_2 在烧结冷却过程中由于相变所伴随的体积膨胀和剪切应变使 ZrO_2 颗粒周围产生大量微裂纹，但是注意到图中的裂纹并没有沿着晶界扩散，而是穿越了好几个晶粒，很显然，在受载荷的过程中，易使裂纹产生分支、绕道，

消耗更多的能量，因此这种中间层结构的强度等其他力学性能显然要优于 4#配方。

表 4-2 为 1#、2#、3#配方中间层的物理参数，由于 3#配方烧结后过于疏松，连接成功的可能性很小，因此没有考虑其性质。对比 1#和 2#配方，铝含量的增加减小了坯体密度，因此坯体的气孔率也随之增加，因此在烧结过程中为氧气的传输提供了通道，使得铝的氧化速率加快，膨胀速率的加快降低了烧结体的密度，而膨胀的效果使得坯体的烧结收缩趋于 0，类似于“净尺寸成型”。

表 4-2 ZrO_2/Al 中间层的物理参数Fig4-2 physical parameter of interlay containing ZrO_2/Al

配方	坯体密度	烧结体密度	烧结收缩率 (%)
1#	2.64	3.98374	7.8
2#	2.58	3.152283	0
3#	/	/	/

4.5.2 中间层为 Al_2O_3 和Al时对连接效果的影响

表 4-3 为 4#、5#、6#配方中间层的物理参数，这与表 4-2 表现出了类似的变化趋势。但是这个配方的坯体生坯密度要明显小于 ZrO_2/Al 的配方，而坯体生坯密度越大，烧结过程中传质路径越短，就越有利于烧结体的致密化。很显然， ZrO_2 的加入有利于这种致密化的过程。

表 4-3 Al_2O_3/Al 中间层的物理参数Fig4-3 physical parameter of interlay containing Al_2O_3/Al

配方	坯体密度	烧结体密度	烧结收缩率 (%)
4#	1.83	3.725661	4
5#	1.76	3.759247	-2.9
6#	/	/	/

中间层为 Al_2O_3 和Al的情况在 4.4 中已经具体地讨论过，总的来说，这种配方烧结后中间层为 100%的 Al_2O_3 ，因此中间层和 ZrO_2 的界面结合情况不是很理想，且无法抵消界面两边材料的物理性质的差异，从而产生裂纹，导致连接的成功率不高。

4.6 连接机理的探讨

4.6.1 中间层单组分的烧结过程

为了更好地了解铝在烧结过程中的行为变化，实验中配制了 $\text{Al}:\text{Al}_2\text{O}_3=3:20$ 以及 $\text{Al}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2=3:10:10$ 两种配方进行DSC/TG分析。

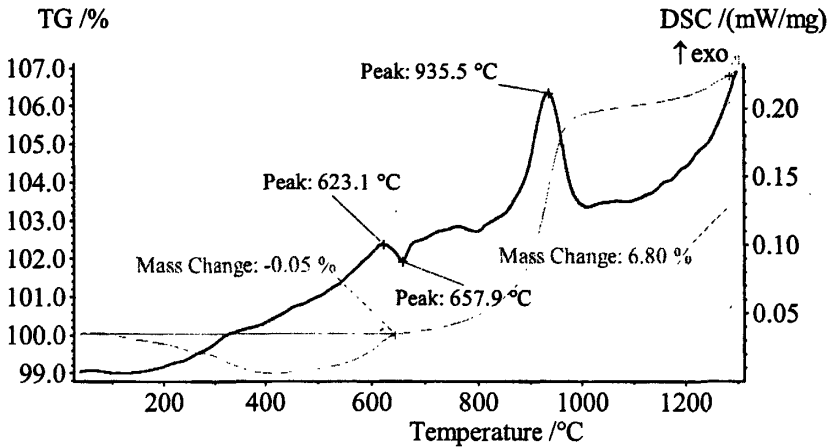


图 4-8 中间层组分为 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的DSC/TG图

Fig4-8 the DSC/TG graph of interlayer composed Al and Al_2O_3

图 4-8 为中间层组分 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的DSC/TG图。图中DSC曲线上 623°C 和 935°C 各有一个放热峰，660°C 有一个吸热峰。TG曲线上从室温至 400°C 为失重，400°C 以上均为增重。其中从 800°C 开始，增重曲线明显变陡，在 935°C 时达到峰值，然后逐渐趋于平缓。

从室温至 400°C 的失重主要是由于水，高分子聚合物等物质的挥发引起的。而由于铝颗粒表面覆盖着一薄层无定型的钝化膜，铝颗粒从 450°C 左右才开始发生缓慢的氧化反应，氧气主要通过膜层向内扩散到铝颗粒表面发生氧化反应，由于发生在 $\text{Al}-\text{O}_2$ 界面上的反应为气-固反应，反应速率主要由粒内传质控制，这种氧化反应在 623°C 达到峰值，对应DSC曲线的放热峰。但是这种气-固反应的氧化速度比较缓慢，这也是TG曲线上 660°C 前未观察到明显增重的原因。

当 $T > 660^\circ\text{C}$ 即铝的熔点时，Al 开始熔化，熔融 Al 保留在膜层内，并未产生流动。由于存在着以下 3 个原因：

1. Al 氧化形成 Al_2O_3 时伴随着约 28% 的体积膨胀，Al 的熔化伴随有 8% 的体积膨胀；

2. Al 与 Al_2O_3 热膨胀系数不匹配: $\text{Al}(25 \times 10^{-6} \text{K}^{-1})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1})$;
3. 与氧化层曲率有关的压力梯度。

这些因素都导致氧化膜中会产生环应力, 使 Al_2O_3 膜层表面形成微裂纹。假定 Al 颗粒为球形, 则环应力的大小与 Al 颗粒尺寸密切相关: 颗粒尺寸越小, 环应力越大。考虑到原料中 Al 颗粒尺寸分布有一定范围, 定义一个 Al 颗粒的临界尺寸 r_c 。

根据前面对氧化过程的分析, 在不同的温度段来分析反应烧结机理。在 $660^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 温度范围内, 对 $r < r_c$ 的小颗粒, 由于其环应力大, 使得氧化膜中的微裂纹扩展, 可导致氧化膜完全破坏, 这对应为 $r < r_c$ 的小颗粒的氧化; 对 $r > r_c$ 的大 Al 颗粒, 环应力小, 因此大 Al 颗粒表面的氧化膜仍是稳定的, 在氧化膜中只存在微裂纹, 不存在膜的破坏。所以在该温度范围内, 小的 Al 颗粒的氧化是由氧气通过破缺氧化膜的扩散来实现的; 大 Al 颗粒的氧化则是靠氧气通过微裂纹的扩散来实现的。显然前者的氧化速度比后者快, 所以在此温度范围内, 小颗粒 ($r < r_c$) 的氧化在整个体系的氧化中占主要地位, 但该阶段的氧化过程仍然由氧气的扩散所控制, 对应的 TG 曲线增重平稳。

$800 \sim 935^\circ\text{C}$ 范围内, 大 Al 颗粒 ($r > r_c$) 通过 O_2 沿氧化膜的扩散继续氧化, 随着温度的升高, 在 983°C 出现一个强放热峰, TG 曲线变陡, 氧化速度达到最大值, 说明 Al 的氧化再次加速。这是因为液态 Al 在高温下具有比 Al_2O_3 大得多的膨胀系数和蒸气压, 故产生一定压力, 使得所有大颗粒 ($r > r_c$) 的氧化膜破裂, Al 液和 Al 气从颗粒内溢出, 铺展在 Al_2O_3 颗粒的表面, Al 的新鲜表面积增加, 且此时温度很高, 故反应速度大大加快, 且 Al 液滴一次氧化完全。相应地, TG 曲线增重加快。氧化过程将随温度的升高一直持续进行, 对应地在 TG 曲线上重量呈持续增长趋势直至氧化完全。

可见, 在中间层的烧结过程中, 氧化过程在不同温度阶段由不同过程所控制, 因此避免了类似于 SHS 过程瞬间放热导致 Al 的熔化团聚。另一方面, 素坯中掺有 Al_2O_3 原始粉末, 在氧化后期氧化膜破裂时, 提供了大量惰性表面, 使溢出的 Al 滴易于在其表面铺展, 有利于氧化形成纳米 Al_2O_3 晶粒, 这种原位生成的纳米晶的高活性能降低反应烧结温度, 1550°C 可烧结。

图 4-9 为中间层组分 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的 DSC/TG 图。图中共有 4 个放热峰, 分别为 600°C 、 768°C 、 840°C 和 983°C , 有一个吸热峰在 658°C 对应铝的熔点。与图 4-8 对比我们发现, 中间的两个放热峰更为明显, 且后 3 个放热峰的温度均向后推移约 50°C 。TG 曲线的增重趋势没有图 4-8 强烈, 表明 Al 的氧化速率减缓。

通过对比可以看出, ZrO_2 的加入显然影响了熔融 Al 的氧化过程, 使得 Al 颗粒表面的氧化膜更容易破裂。在氧化膜破裂时, Al 液从颗粒内溢出, 由于 Al 与 ZrO_2

的润湿性显然要比Al和Al₂O₃差，因此Al液滴并不能在ZrO₂颗粒表面铺展，而是进入了ZrO₂颗粒的间隙，造成了Al液滴的团聚，重新形成了新的大小不一的Al颗粒，而表面则被一层新的氧化膜保护。这时新形成的Al颗粒的半径可以重新再定义两个临界尺寸r₁和r₂。r_c<r<r₁的颗粒表面氧化膜的破裂而引起的Al的氧化对应于 769℃的放热峰，r₁<r<r₂的颗粒表面氧化膜的破裂而引起的Al的氧化对应于 840℃的放热峰，r>r₂的颗粒表面氧化膜的破裂而引起的Al的氧化对应于 986℃的放热峰。而由于Al液滴填充了颗粒间的气孔，减缓了氧气的输送，增大了传质的距离，对于Al的氧化，ZrO₂及Al₂O₃的传质过程均产生了影响，因此原来935℃的放热峰也后推至983℃。

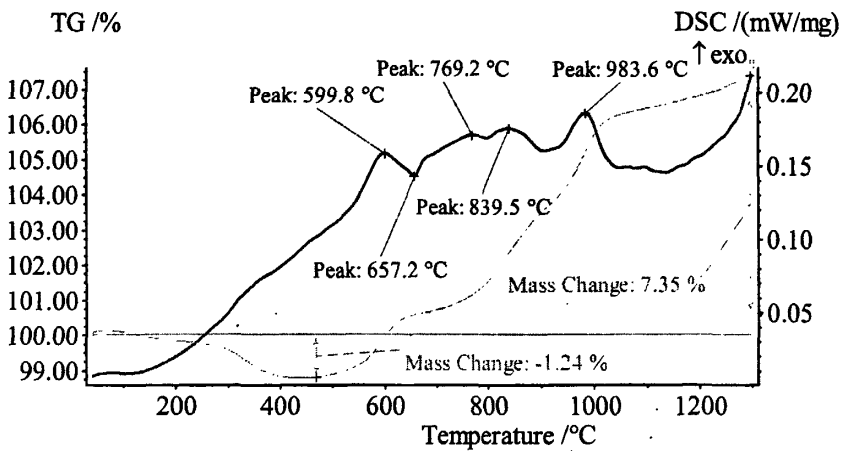


图 4-9 中间层组分为Al/Al₂O₃/ZrO₂的DSC/TG图

Fig4-9 the DSC/TG graph of interlayer composed Al, Al₂O₃ and ZrO₂

4.6.2 降温过程的应力分析

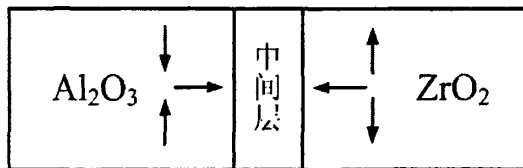


图 4-10 界面两侧基体受力情况

Fig.4-10 Stress distributing near the interlayer

在降温阶段，连接体形成了Al₂O₃/中间层/ZrO₂的“三明治”结构，图 4-10 为两侧基体降温时的受力情况。

Al_2O_3 基体靠近中间层处受到压应力, ZrO_2 基体靠近中间层处受到张应力。力的大小即为基体与中间层材料由于热膨胀系数的差异而引起的残余应力。

为了探讨残余应力对连接的影响,我们先粗略计算一下氧化铝和氧化锆直接连接后的由热膨胀系数差异引起的残余应力值。弹性变形范围内因膨胀系数不匹配而在连接材料之间产生的残余应力可以用下式估计:

$$\sigma_1 = -\sigma_2 = E_1 E_2 (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T / (E_1 + E_2) \quad (4-1)$$

式中, E 、 α 、 ΔT 分别为弹性模量、膨胀系数、温差。从上式可以看到,连接温度与室温之差 ΔT 和线膨胀系数之差 $\Delta\alpha$ 增大均使应力增大。

为估算本实验中 Al_2O_3 与 ZrO_2 陶瓷连接体系界面附近的残余应力,上述各参数取值如下:

$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 360 \text{ GPa}$$

$$E_{\text{ZrO}_2} = 160 \text{ GPa},$$

$$\Delta T = 1550^\circ\text{C}$$

通过注浆成型,制得截面为 $6\text{cm} \times 6\text{cm}$,长约 15cm 的氧化铝和氧化锆坯体试样,设室温至 1500°C 下的氧化铝和氧化锆的平均线膨胀系数为

$$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

$$\alpha_{\text{ZrO}_2} = 10.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

则将上述数值代入式 (4-1),得残余应力为

$$\sigma = 343.38 \text{ MPa}$$

如此大的残余应力可以和氧化铝的烧结体强度相比拟,必然会导致连接界面上的断裂。

而在图 4-10 的情况中,形成了梯度连接,即中间层是两边基体的过渡组分。

其中,烧结后 1#, 2#, 4# 和 5# 配方的中间层,氧化铝和氧化锆的体积比分别为 20%/80%; 35%/65% 和 100%。我们假设在两相系统中,总弹性模量在高弹性模量和第弹性模量成分的数值之间。根据简化模型,假设两相系统的泊松比相同,可得到下面的计算公式:

$$E = E_1 V_1 + E_2 V_2 \quad (4-2)$$

其中, E_1 , E_2 分别为第一相和第二相成分的弹性模量, V_1 和 V_2 分别为第一相及第二相成分的体积分数。

对于热膨胀系数,根据多晶体和复合材料的热膨胀计算公式。近似为:

$$\alpha = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 \quad (4-3)$$

式中 α_1 和 α_2 分别为两相的热膨胀系数, V_1 和 V_2 为两相的体积分数。

由上述公式计算得到各种中间层的弹性模量和热膨胀系数,结果如表 4-4 所示。且根据公式(4-1),界面两边材料的热膨胀系数差的降低会大大降低连接体的

残余应力。因此，1#和2#的配方烧结后的残余应力明显小于4#和5#。

表 4-4 不同连接层的弹性模量和热膨胀系数

Table4-4 the E and α of different layers in the joining

连接层	Al ₂ O ₃	1#	2#	4#和 5#	ZrO ₂
弹性模量 E/GPa	360	200	230	360	160
热膨胀系数 $\alpha/10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8	9.6	9.3	8	10.0

表 4-5 不同配方烧结后产生的残余应力

Table4-5 the stress of different formula after sintering

	Al ₂ O ₃ 界面(MPa)	ZrO ₂ 界面(MPa)
1#	318.86	55.11
2#	282.78	102.38
4#和 5#	0	343.38

4.7 小结

综合上述分析，我们对目前的工艺过程总结如下：

1. 升温速度直接决定了铝的氧化速度，如果升温过快，铝氧化产生的膨胀效应将使中间层发生开裂，导致连接失败。
2. 铝颗粒的大小及中间层的铝含量决定了在低于 660℃ 铝被氧化的百分比。细小的铝颗粒在低于 660℃ 时即可通过固-气反应氧化完全，但是颗粒较大的铝颗粒在 660℃ 以后熔融，这种液态铝对连接并不完全是有害的，如果升温速率控制得当，铝液滴可以加快烧结传质过程，增加连接界面的接触面积。中间层的铝含量的多少有相类似的趋势，但是过大的铝含量带来的是中间层的过度膨胀，引起微观结构的疏松，造成连接强度的急剧下降。
3. 中间层的组分对连接有关键性的影响。当组分为 Al/ Al₂O₃ 时，烧结后为 Al₂O₃，因此在降温过程中由于热膨胀系数的不匹配而无法平衡中间层和 ZrO₂ 界面上的残余应力，造成开裂；当组分为 Al/ ZrO₂ 时，由于铝液滴与 ZrO₂ 润湿性差，造成铝液滴堵塞气孔，抑制了中间层中 ZrO₂ 晶粒的

正常生长。

4.8 实验工艺的改进

对于上面总结出的问题，我们对实验的工艺条件做出如下调整：

1. 进一步降低铝含量。从 1#、2#、4#、5#配方可以看出，10wt%的铝含量连接效果最好，因此在以后的实验中我们加入的铝含量为 5wt%和 15wt%。
2. 改变中间层配方。我们尝试的配方如表 4-6 所示。在中间层同时加入 ZrO_2 和 Al_2O_3 有利于缩小中间层和连接基体物理参数的差异，进一步降低因界面两侧热膨胀系数差异所引起的残余应力。

表 4-6 新的中间层配方

Fig4-6 new formula of interlayer

名称	Al:Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ (wt%)
7#	1:10:10
8#	3:10:10

3. 中间层料浆的制备方式。在前面我们采用第四种制备方法，即将铝粉与初始原料直接混合，加丙酮球磨，干燥后得到混合粉末，然后加入水中，超声分散。然而我们注意到，当将粉末加入水中 2~3 个小时后，铝粉开始与水发生缓慢反应，并且速度越来越快。为了避免这种情况，我们采用了新的制备工艺，即将铝粉与初始原料直接混合，加丙酮球磨，得到浆状物质，直接用于连接。由此带来的另一个好处是，由于这种浆状物质是球磨后直接获得的，分散比较均匀，因此我们可以控制丙酮的加入量，即中间层料浆的浓度，来达到控制连接中中间层的厚度。浓度较低的料浆对应于薄的中间层，浓度较高的料浆对应于厚的中间层。因此随后的实验我们还考虑了中间层的厚度对连接的影响。
4. 改进烧结机制。在 950℃保温一小时，以控制反应速率，使氧化反应完全，并使中间层的大量放热不产生大的温度漂移，减小对中间层高温烧结过程的影响。
5. 进一步研究中间层颗粒的粒度对于连接效果的影响。球磨时间分别为 3h、6h 和 9h。

4.9 改进工艺后对连接效果的影响

4.9.1 中间层组分对连接效果的影响

总的来说,改进了中间层的制备工艺以及烧结机制后,样品烧结后基本不开裂。这里仅讨论 7#配方球磨 9h 中间层的微观结构。

图 4-11 为 7#配方中间层未经抛光的 SEM 图。图中的中间层,基体以及两个界面都烧结良好,没有明显的裂纹与缺陷,连接成功率大大增加。显然这种连接效果比 1#~6#配方的都要好。究其原因,我们认为有以下三点:

1. 由于改进了中间层的配方,使得烧结后中间层材料的组分介于两边基体的中间,有效地缓解了中间层/ Al_2O_3 、中间层/ ZrO_2 这两个界面的残余应力,增加了连接的可能性。
2. 由于进一步减缓了升温速率,材料连接中间层的体积膨胀以及铝颗粒的熔融增加了界面上质点的结合紧密程度、减少界面气孔,利于界面上质点的相互渗透移动,是利于烧结过程的界面形成因素。
3. 在干燥及烧结过程中,界面两侧的物质在浓度梯度的作用下会互相扩散。在界面处形成了一个“新”的“中间层”,而且这种中间层的成分介于界面两侧的材料之间,有利于促进烧结中的扩散和降低残余应力。

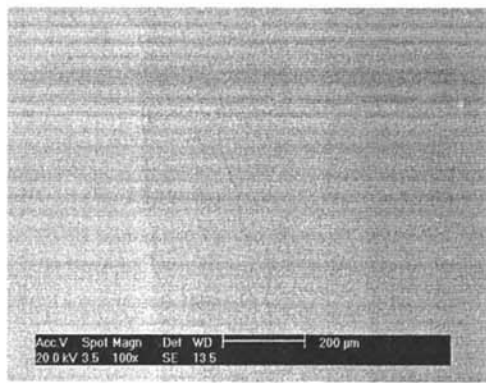
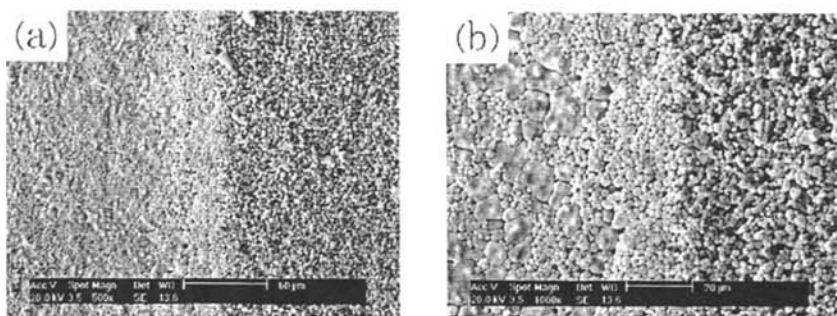


图 4-11 7#配方球磨 9h 的 SEM 图

Fig4-11 the SEM graph of 7#

图 4-12(a)为图 4-11 中的左边界面,即中间层与 ZrO_2 界面的SEM图,图 4-12(b)为进一步放大后的图片。图中,中间层和 ZrO_2 基体颗粒排列致密,颗粒度处于微米级,界面结合紧密。

图 4-12 7#配方的中间层与ZrO₂的界面Fig 4-12 interface of 7# between interlayer and ZrO₂

在ZrO₂基体靠近中间层一侧，大约 20μm厚的区域，ZrO₂颗粒的粒径明显小于左侧ZrO₂基体的粒径，且更为致密。这主要是由于在这个界面两侧，中间层的Al在浓度梯度的作用下向左侧ZrO₂基体扩散，这种扩散在中间层的Al熔融后速度加快，由DSC/TG曲线的分析得到，由于Al液滴与ZrO₂颗粒润湿性较差，在而此时ZrO₂基体还未烧结，因此气孔率较高，铝液滴进入了ZrO₂颗粒间的空隙，堵塞了气孔，因此在高温烧结时，ZrO₂颗粒无法正常生长，故颗粒较小。

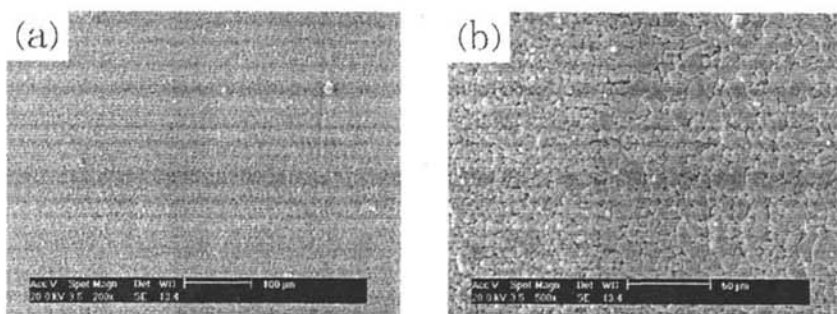
图 4-13 7#配方的中间层与Al₂O₃的界面Fig 4-13 interface of 7# between interlayer and Al₂O₃

图 4-13(a)为图 4-11 中的右边界面，即中间层与Al₂O₃界面的SEM图，图 4-13(b)为进一步放大后的图片。其微观结构与图 4-12 类似，非常地致密。但与图 4-12 相反的是，在Al₂O₃基体靠近中间层一侧，大约 10μm厚的区域，Al₂O₃颗粒的粒径明显大于右侧Al₂O₃基体的粒径。由DSC/TG曲线的分析得到，中间层的铝熔融后通过扩散进入Al₂O₃基体，铝液滴包裹在Al₂O₃颗粒周围，氧化后与Al₂O₃颗粒形成一体，增大了Al₂O₃的颗粒粒径。另外一个可能的原因为，图 4-8 中 935℃的强放热峰在图 4-9 中变成了 768℃、840℃和 983℃三个较弱的放热峰，一次性大量地放热产生了大的温度漂移，使得Al/Al₂O₃的中间层中的Al₂O₃提前开始烧结，且烧结时间变长，因此靠近中间层的Al₂O₃颗粒要稍大。而ZrO₂的加入破坏了这

种一次性的放热，因此在图 4-14 中没有发现粒径过大的 Al_2O_3 颗粒。

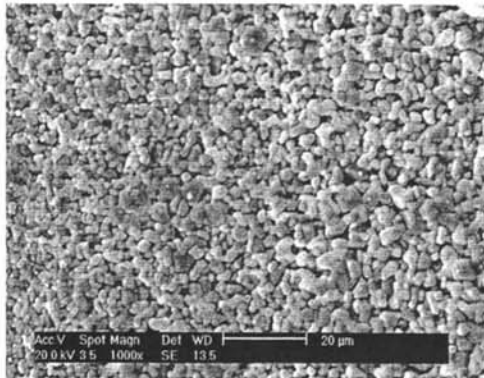


图 4-14 图 4-11 的中间层放大的 SEM 图

Fig4-14 the SEM graph of interlayer in Fig 4-11

图 4-14 为 7#配方球磨 10h 的中间层放大后的 SEM 图。 Al_2O_3 和 ZrO_2 颗粒互相镶嵌，粒度分布均匀。材料烧结比较致密，中间层 Al_2O_3 组分的加入，使大部分 ZrO_2 晶粒尺寸小于临界相变颗粒尺寸，从而抑制了 $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 转变的发生，使得 ZrO_2 大部分以亚稳四方相存在，有利于诱发相变增韧作用，从而材料的强度和韧性肯定会有较大的提高。

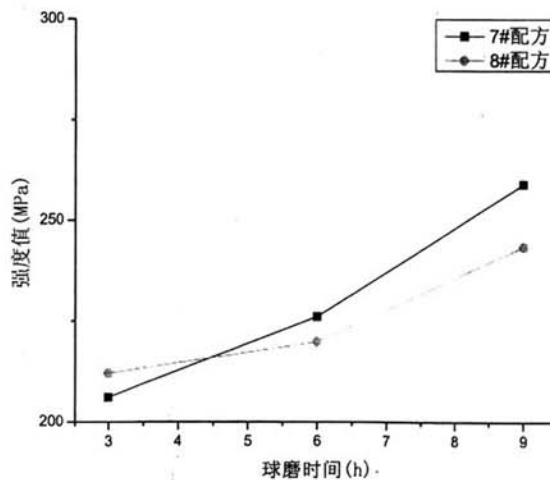


图 4-15 7#和 8#配方在不同球磨时间下的强度值

Fig4-15 the strength value of 7# and 8# in different milling time

图 4-15 为 7#和 8#配方在不同球磨时间下的强度值。连接强度随着球磨时间的增加而增加。这说明颗粒度较小的 A1 颗粒对应更好的中间层微观结构，从而可

以提高连接强度。而实验证明，这种Al/Al₂O₃/ZrO₂配方的中间层连接成功率比1#~6#配方高很多。原因在于具有高弹性模量的Al₂O₃颗粒(其弹性模量约为ZrO₂的2倍)，使得ZrO₂相变增韧陶瓷的相变应力明显提高。也就使得实际贡献在裂纹尖端部位作用加强，所以当Al₂O₃在ZrO₂晶粒中分布时，Al₂O₃晶粒处于压应力状态，Al₂O₃与ZrO₂在晶界处结合良好，具有良好的晶界强度，使裂纹不易在Al₂O₃与ZrO₂晶界形成。因此，Al₂O₃的加入使ZrO₂陶瓷的晶界得到强化、ZrO₂相变能提高，从而提高了整个连接体的强度。

4.9.2 中间层厚度及铝颗粒大小对连接效果的影响

我们对7#配方中间层的厚度与铝颗粒大小对连接效果的影响作了初步的研究。中间层的厚度关系到中间层的膨胀量及烧结过程中Al的扩散距离。

4.9.2.1 中间层较厚的情况

图4-16为7#配方中间层较厚时的SEM图。图4-16(a)和4-16(b)分别为中间层球磨6h和9h的样品图。(b)和(d)分别是(a)和(c)的中间层放大后的SEM图。

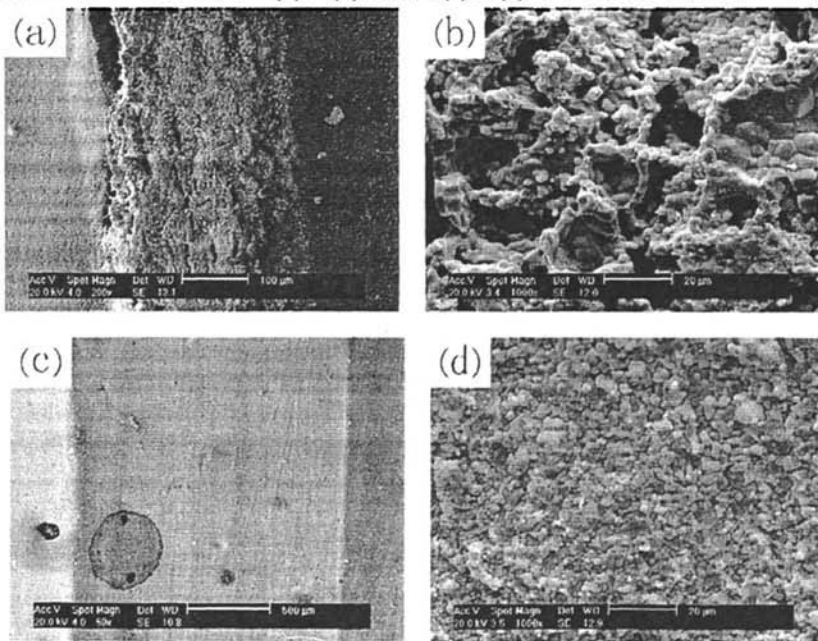


图 4-16 7#配方中间层较厚时的 SEM 图

Fig4-16 the SEM graph of thick interlayer of 7# formula

对比图4-16(a)和图4-16(c)，可以看出在中间层较厚的情况下，Al颗粒的大小对于连接所产生的影响。尽管图4-16(c)中的中间层达1mm厚，且两者Al的含

量是相同的，但是大的Al颗粒对应明显的膨胀效果，这主要是由于烧结过程中大的Al颗粒的膨胀撑开了周围晶粒的结构，使得整个中间层趋于疏松，而蓬松的结构加快了氧气的输送，进而加快了Al的氧化速率。而在图 4-16(d)中，新生成的 Al_2O_3 与原先的 Al_2O_3 晶粒和 ZrO_2 晶粒形成互相镶嵌结构，微观结构均匀致密。

4.9.2.2 中间层较薄的情况

图 4-17 为 7#配方中间层较薄时的 SEM 图。中间层较薄时，两个界面互相扩散的距离大大缩短，所以连接界面不是很明显。图 4-17(a)对应的是较大的 Al 颗粒，这里并没有产生图 4-16(a)的效果，只是中间层凸起，没有明显的裂纹和气孔。主要是中间层减薄后，Al 的总含量下降，由氧化所产生的热量及膨胀效果不至于使中间层和基体开裂。

而图 4-17(b)和(c)中，细的 Al 颗粒使得中间层不再像图 4-17(a)中凸起，只是隐约能从图 4-17(c)中看到中间有一层过渡的区域。

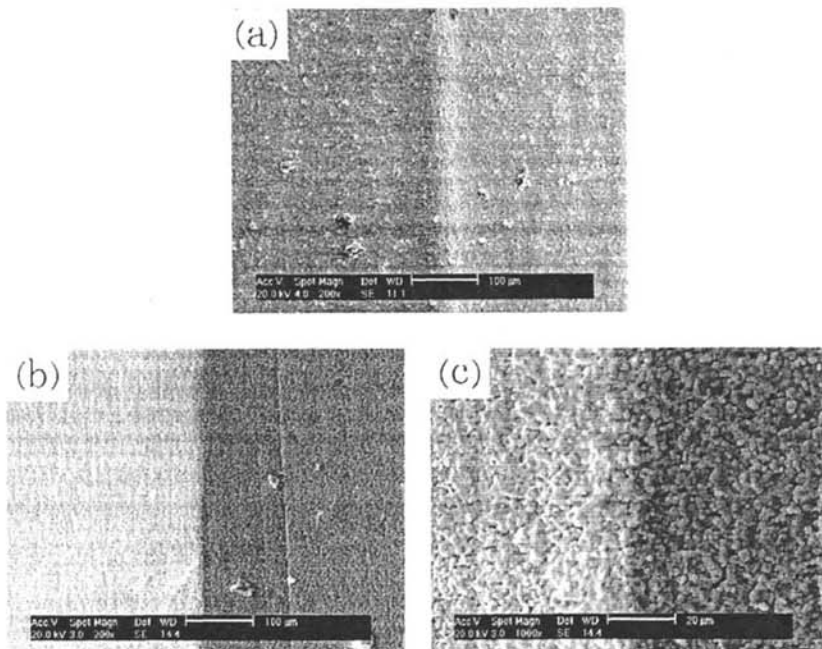


图 4-17 7#配方中间层较薄时的 SEM 图

Fig4-17 the SEM graph of thin interlayer of 7# formula

4.10 连接成功的原因分析

我们通过实验中工艺过程的不断改进，最后实现了基于金属氧化法的 Al_2O_3 和 ZrO_2 的坯体连接。经过分析，我们认为连接成功的原因主要有以下几点：

1. 采用丙酮作为球磨介质使得颗粒细小的 Al 粉很好地分散在中间层料浆中，为连接的成功打好了基础。
2. 1°C/min 的烧结工艺很好地控制了烧结过程中 Al 粉的氧化放热行为，保证了烧结中不会因局部温度过高而使中间层开裂。
3. 中间层的组分采用了 Al/Al₂O₃/ZrO₂ 的三相系统，使其组分介于两边基体的中间，缩小了界面两侧成分的差异，进一步减小了烧结后的残余应力，如表 4-7。而事实上，无论在坯体干燥过程中还是烧结过程中，连接界面的浓度梯度促进了界面两侧的颗粒从高浓度向低浓度一方扩散，这样有利于界面形成镶嵌，如图 4-17(c)，使得界面两侧的成分是一个逐渐变化的趋势，这种结构产生的残余应力要远远小于表 4-7 中的数值。

表 4-7 改进的配方在烧结后产生的残余应力

Table4-7 the stress of new formula after sintering

	Al ₂ O ₃ 界面(MPa)	ZrO ₂ 界面(MPa)
7#	195.3	189.38
8#	152.18	226.43

结 论

1. 本实验利用RBAO工艺来进行 Al_2O_3 和 ZrO_2 异种材料的坯体连接,实验证明,这种在中间层中加入金属Al,然后与陶瓷共烧结的新的连接工艺具有可行性,其连接强度最大值可达 260MPa。
2. 实验中首先解决了中间层料浆的制备问题。最后采用丙酮球磨中间层粉末,球磨后直接用于连接。这种方法避免了球磨过程中 Al 的氧化以及球磨后将 Al 加入料浆时的水解。
3. 中间层的 Al 含量不宜超过 15wt%。过多的 Al 含量带来明显的膨胀效果,使得中间层的微观结构过于疏松而导致连接失败。但是当 Al 颗粒较小时,稍多的 Al 含量不会导致中间层断裂。
4. 中间层的 Al 颗粒粒径一般控制在微米级。大的 Al 颗粒在氧化过程中大量放热,使中间层产生过多的微裂纹。但是中间层厚度小于 $10\mu\text{m}$ 时, Al 的粒径对连接的成败不起主要作用。
5. 中间层组分为 Al/ Al_2O_3 / ZrO_2 时的连接效果要明显优于 Al/ Al_2O_3 和 Al/ ZrO_2 的连接效果。这种具有过渡性质的中间层带来的是具有高致密度的中间层和结合紧密的连接界面。

参考文献

- [1] M.L. Santella, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (6) (1992) 947.
- [2] M.M. Schwartz. *Ceramic Joining*. ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [3] C.H. Bates, M.R. Roley, G.A. Rossi, G.J. Sundberg, F.J. Wu, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69 (3) (1990) 350.
- [4] S. Yajina, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 60 (2) (1981) 253.
- [5] A. Donato, P.Colombo, M.O. Abdirashid, in: A.G. Evans, R.Naslain (Eds.), *Ceramic Transactions*, vol. 57, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995, p. 471
- [6] B.H. Rabin, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1) (1992) 131.
- [7] D. Palaith, R. Silbergliitt, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 68 (9) (1989) 1601
- [8] E. Siores, D.Do Rego, *J. Mat. Pro. Tech*, 48 (1995) 619-625
- [9] Ammar Ahmed, Elias Siores, *J. Mat. Pro. Tech*, 118 (2001) 88-95
- [10] Jing Zheng, Mufit Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (11) 2479-83 (2001)
- [11] 任家烈, 吴爱萍, 先进材料的连接, 北京: 机械工业出版社, 2000, 6
- [12] 吴爱萍, 彭真山, 邹贵生, 陶瓷与金属钎焊复合结构应力与变形的有限元分析与控制, 第三届计算机在焊接中的应用技术交流会论文集, 2001(11): 110-115
- [13] Fernie JA, Hanson WB, Best practice for producing metal-ceramic bonds. *Industrial Ceramics*, 1999,3(19):172-175
- [14] Andrew Cullison, Dissimilar Materials Joined by Brazing, *Welding Journal*, 1999,78(12):49-50
- [15] Zhang JY, Zhang ZT, Effect of Gap Filler on the Microstructure of Wide gap Brazing Seam [J], *Materials Transaction, JIM* 2000, 41(8):1073-1076
- [16] 邹贵生, 吴爱萍, 任家烈等, 耐高温陶瓷接头的合金化-用Al/Ti/Al复合层连接Si₃N₄陶瓷, 新技术新工艺, 2000(1): 22-24
- [17] 邹贵生, 吴爱萍, 任家烈等, 用Al-Ti和Al-Zr合金大气中连接Si₃N₄陶瓷, 中国第九届焊接全会论文, 1999年10月, 中国天津
- [18] 邹贵生, 吴爱萍, 任家烈等, 用Al-Zr和Al-v合金加压钎焊Si₃N₄陶瓷, 焊接技术, 2000,29(2):29
- [19] Zorc B, Losec L, A new Approach to improving the Properties of Brazed Joints, *Welding Journal*, 2000, 79:24-31

- [20] 翟阳, 任家烈, 用快速凝固Sn活性钎料低温连接ZnO陶瓷, 材料研究学报, 1995, 9(5):442-445
- [21] 吴爱萍, 邹贵生, 任家烈, 金属间化合物提高陶瓷接头高温性能的作用, 金属学报, 36(11):1213-1218.
- [22] 邹贵生, 杨俊, 降低陶瓷与陶瓷或金属连接温度的技术, 宇航材料工艺, 2002 (6) :1-6
- [23] Kara-Slimane A, Juve D, Leblond E, et al. Joining of AlN with metals and alloys[J]. Eur Ceram Soc. 2000, 20:1820-1836
- [24] 梁旭文, 冯吉才, Al₂O₃陶瓷与Al低温连接工艺研究, 焊接学报 2000(10):9-11
- [25] 赵永敏, 铝热交换器的超声波钎焊, 轻合金加工技术, 2000, 28(1):29-30
- [26] 金钦汗, 微波化学, 北京科学出版社, 1999.1 (3): 94-101
- [27] 蔡杰, 郭景坤, 陶瓷材料微波烧结研究, 无机材料学报, 1995.10 (2): 164-168
- [28] MEEK T T, BLAKE R D, Ceramic-glass-ceramic seal by microwave heating, US, Patent, 4529857.1985
- [29] 陈舰, 叶君怡, 微波加热技术的应用—微波烧结陶瓷材料, 2005.2 (12): 92-95
- [30] 李树杰, 毛样武, 陶瓷材料的微波连接技术进展, 粉末冶金技术, 2005.6 (23): 219-223
- [31] ASSAFI S A, AHMAD I, FATHI Z, et al, Microwave joining of ceramics, *Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing*, Ceramic Trans 21, Westerville. OH, 1991, 515-520
- [32] 章桥新, 张东明, 周键, 氧化铝陶瓷材料的微波焊接, 中国有色金属学报, 1998, 8(增刊):188-191
- [33] ARAVINDAN S, KRISHNAMURTHY R, Joining of ceramic composites by microwave heating, *Materials Letters*, 1999, 38(4):245-249
- [34] AHMED A, Siores E, Microwave joining of 48%alumina-32%zirconia-20% silica ceramics, *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 118(1~3):88-95
- [35] 白向钰, 鹿安理, 吴苏, 异种陶瓷材料微波连接的研究, 中国机械工程, 1999, 10(4):463-465
- [36] SATO T, TAKAHASHI N, SHIMAKAGE K, Microwave joining of alumina to magnesia, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1996, 104(10):905-907
- [37] ZHOU J, ZHANG Q X, MEI B C, Microwave joining of alumina ceramic and hydroxylapatite bioceramic, *Journal Wuhan University of Technology Materials Science Edition*, 1999, 14(2):46~49
- [38] Liwu Wang, Fritz Aldinger. Joining of Advanced Ceramics in Green State[J].

Materials Letters, 2002, 54: 93-97

- [39] J.Zheng, M. Akinc, J. Am. Ceram. Soc, 83 (7) (2000) 1687
- [40] 苑金生等, 用途广泛的膨润土, 湖南建材, 1991(5):5-6
- [41] K.C. Goretta, F. Gutierrez-Mora, Joining alumina/zirconia ceramics, Materials Science and Engineering A341(2003):158-162
- [42] 戴英, 裴新美, 夏古俊等, 反应烧结制备 AlN 陶瓷的机理研究, 武汉理工大学学报, 2003, 25(8):12-15
- [43] 蔡克峰, 南策文, 袁润章, Al₂O₃-AlN-TiC复合陶瓷的制备与微观结构 [J], 硅酸盐学报, 1995, 23(4): 430-443
- [44] Claussen N et al, J.Eur. Ceram. Soc, 1989, 5:29~35
- [45] M.K.Aghajanican, H.N.Macmillan. J.Mater.Sci., 1989,24(2):658-670
- [46] W.Tang and B.Bergman. Mater.Sci.Eng., 1994,A117(4):135-142
- [47] S.P.Dhandapani. Acta.Metall.Mater., 1993,42:649-653
- [48] J.Narciso. ICCM-9 Metal Matrix Composites, Univ.Zaragoza/Woodhead Pub.Ltd., 1993,1:731-737
- [49] M.S.Newkirk, A.W.Urquhart, H.R.Zwicker. J.Mater.Res., 1986,(1):86-93
- [50] 朱志斌, 郭志军, 刘英等, 氧化铝陶瓷的发展与应用, 陶瓷, 2003, 1: 5-7
- [51] 唐绍裘, 高铝瓷的烧结机理与低温烧结技术的研究进展, 火花塞与特种陶瓷, 1997, 1: 13-16
- [52] 陆章明, 95 瓷的低温烧成及其性能提高的途径, 火花塞与特种陶瓷, 1995, 3: 18-20
- [53] Wauters D, Poelman D, Van Meirhaeghe R L, et al., Journal of Crystal Growth, 1999,204:97-107
- [54] 陈岚, 李税星, 梁焕珍, 喻克宁, 白辰东, ZrO₂陶瓷的制备及应用进展, 功能材料, 2002, 33(2): 129-135

发表论文和参加科研情况说明

发表的论文:

- [1] Ye H, Liu JC, Zhang JD, Joining Al_2O_3 - ZrO_2 ceramics by direct oxidizing metal method, JOURNAL OF RARE EARTHS 23: 182-184 Suppl. S, DEC 2005
- [2] Zhang JD, Liu JC, Ye H, Men RL, Green state joining $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics by metal interlayer, JOURNAL OF RARE EARTHS 23: 194-196 Suppl. S, DEC 2005
- [3] Ye H, Liu JC, Feng TC, et al, Plastic forming of zirconia from coagulated suspensions, HIGH-PERFORMANCE CERAMICS III, PTS 1 AND 2 KEY ENGINEERING MATERIALS 280-283: 991-992, Part 1-2 2005
- [4] Cao, ZJ, Liu, JC, Liu, LB, Ye H, A novel approach for metal surface modification, HIGH-PERFORMANCE CERAMICS III, PTS 1 AND 2 KEY ENGINEERING MATERIALS 280-283: 1805-1806, Part 1-2 2005

致 谢

两年半的研究生生活即将结束，值此论文完成之际，我谨向所有关心、帮助过我的老师和朋友们致以衷心的感谢！如果没有你们的关怀和鼓励，我不会如此顺利地完成我的论文工作。

首先，向我的导师刘家臣教授致以崇高的敬意！本论文自始至终都是在导师的悉心指导和亲切关怀下完成的。导师渊博的知识、一丝不苟的敬业精神以及治学严谨、实事求是的科学态度深得学生敬佩，导师活跃创新的思想、不断进取的精神深深地感染着我。在生活上导师给了我慈父般无微不至的关怀，使我学会了很多做人的道理，这将使我终身受益。

感谢先进陶瓷研究所郭瑞松教授，蔡舒教授，李志宏教授、分析中心的杜海燕教授和葛志平老师在本试验工作中给予的巨大的帮助和支持，他们热情和耐心的教导增强了我对科研工作的信心。同实验室的朱玉峰硕士和门荣磊硕士对我的生活和工作给予了很大的帮助，在此一并表示感谢！

感谢我的女友马晓丹在学习科研和生活中给我的鼓励和支持，让我的论文完成工作得以如此地顺利和充满乐趣。

感谢我的父母多年来对我学习和生活的支持和激励，祝他们永远健康、平安！