

圆柱形微波多模烧结腔烧结 Al_2O_3 陶瓷的性能

李 远,汪建华,熊礼威,刘 繁

(武汉工程大学材料科学与工程学院等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:应用微波加热技术进行高纯 Al_2O_3 陶瓷烧结是一种理想的选择. 本文使用一种新型的圆柱形微波多模烧结腔体进行了 Al_2O_3 陶瓷的烧结研究,该设备可在短时间内达到较高的烧结温度,并能实现坯体的整体烧结. 分别对纯 Al_2O_3 粉体和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 混合粉体进行了烧结实验,结果表明,添加 MgO 作为助烧剂烧结得到的陶瓷试样的相对密度高于纯 Al_2O_3 粉体烧结得到的陶瓷试样,在 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 40 min ,其相对密度可以达到理论密度的 97.8% ,维氏硬度达 22.3 HV/GPa . 从 SEM 图中可观察到试样微观结构良好,晶粒大小均匀,致密化程度高.

关键词:微波烧结;多模腔体; Al_2O_3 陶瓷

中图分类号:TQ174.6

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.015

0 引 言

Al_2O_3 陶瓷是氧化物陶瓷中的典型,目前普通 Al_2O_3 陶瓷以其良好的机械强度作为电子工业中电路衬底、发动机零部件材料、刀具已得到了广泛的应用,而且作为耐高温、抗腐蚀、耐磨损的机械零部件材料取代金属和合金也已取得显著的效果^[1]. 随着科学技术的发展,工业上对 Al_2O_3 陶瓷性能的要求不断提高,这就需要制备出具有性能更佳的 Al_2O_3 陶瓷. 研究表明, Al_2O_3 陶瓷的性能与其内部 Al_2O_3 的纯度以及微观结构密切相关,如何制备出纯度更高、结构更为致密的 Al_2O_3 陶瓷,是目前陶瓷研究领域的重点之一^[2]. 由于高纯 Al_2O_3 陶瓷烧结温度要远远高于普通 Al_2O_3 陶瓷,使用普通方法进行烧结需要较长时间,其制备成本在一定程度上限制了其在工业方面的应用.

微波烧结技术的发展,使得应用微波加热技术来进行高纯 Al_2O_3 陶瓷烧结是一种理想的选择. 在微波加热过程中,材料的整体加热和能量转换的效率都有其突出的优势,因此,使用微波烧结可实现材料致密化,易得到均匀的细晶粒显微结构,同时微波烧结还可以降低烧结温度,缩短烧结时间,改善产品的显微结构和提高性能,并且微波烧结易于控制、安全、无污染^[3]. 与其他陶瓷材料的微波烧结相比,使用微波加热烧结 Al_2O_3 陶瓷

还有其独特的特点: Al_2O_3 陶瓷属于微波吸收型材料,在室温条件下对微波全透明,几乎不吸收微波能量,在达到临界温度后,它们的耗损正切值(耗损因子与介电常数之比)变得很大,耗损正切值表示材料与微波的耦合能力,耗损正切值越大,材料与微波的耦合能力越强^[4]. Janny. M. A 等测定了高纯 Al_2O_3 陶瓷烧结过程中的活化能 E_a ,发现微波烧结中 E_a 仅为 170 kJ/mol ,而在常规电阻加热烧结中 $E_a=575\text{ kJ/mol}$ ^[5],远远高于微波烧结的活化能,这就缩短了微波烧结的时间,降低了烧结温度,为高质量 Al_2O_3 陶瓷的快速烧结提供了基础.

本文在分析上述优势背景的基础上,使用一种新型的圆柱形微波多模烧结腔体分别对纯 Al_2O_3 粉体和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 混合粉体进行了烧结实验,通过对两种试样材料的烧结工艺进行对比研究,找出在较低的烧结温度和较短的烧结时间内获得纯度和微观结构良好的高质量 Al_2O_3 陶瓷的方法.

1 实验

1.1 原料及试样制备

实验所用原料为市售的纯 Al_2O_3 粉,原始晶粒平均尺寸为 $4\text{ }\mu\text{m}$. 在成型之前,使用研钵对 Al_2O_3 粉研磨 20 min 后过 0.15 mm (100 目筛),其目的是

收稿日期:2010-11-08

基金项目:湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(2004419)资助

作者简介:李 远(1986-),女,广西南宁人,硕士研究生. 研究方向:微波烧结制备陶瓷及其应用研究.

指导老师:汪建华,男,博士,教授,博士生导师. 研究方向:低温等离子体与新材料技术. * 通讯联系人

尽量分散研磨后得到的粉体,防止其产生较大的团聚体。 MgO 为市售分析纯的纳米级粉体,在成型前直接与研磨好的 Al_2O_3 粉充分混合,其中 MgO 粉的质量分数为 0.1%。使用天津市思创精实科技发展有限公司 FY-24-A 型台式压片机在 6 MPa 下冷压成型,样品直径为 12 mm,厚度 3 mm。

1.2 微波烧结装置及原理

微波烧结试验在新型的圆柱形微波多模烧结系统中进行,其结构如图 1 所示。微波源系统由主频 2.45 GHz 的微波连续功率源和磁控管构成,微波传输系统采用环形器水负载、BJ26 标准矩形波导,微波烧结腔是微波烧结系统的核心部分,采用圆柱形多模烧结腔,如图 2 所示,虚线所绘制的部分是石英玻璃管,试样放置在烧结腔的中心位置,此处为电磁场分布集中区域,能够实现微波能的最大化利用。检测控制系统包括测温温度,测量微波反射功率以及气体的导入导出等,该装置的检测系统完全由计算机进行控制,可以精确地获得烧结过程中的实时数据。

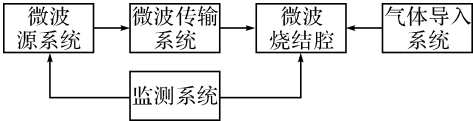


图 1 微波烧结装置结构图
Fig. 1 Microwave sintering device structure

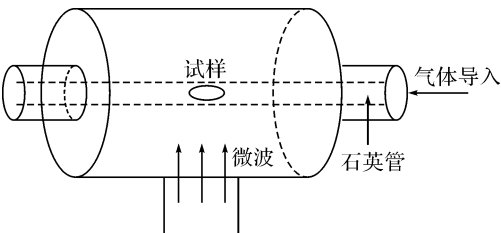


图 2 新型圆柱形多模微波烧结腔
Fig. 2 A new type of multi-mode cylindrical microwave sintering resonant cavity

1.3 工艺过程

Al_2O_3 陶瓷样品制备工艺流程如图 3 所示。烧

结工艺通过多次试验进行确定,最终工艺参数为:烧结温度 1 700 $^{\circ}\text{C}$,保温时间 40 min,升温速率为 50~60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在空气气氛中进行烧结,保温结束后随炉冷却至室温。烧结过程中的烧结温度通过红外测温仪测量。在整个微波烧结过程中,每隔 5 min 记录一次数据,包括烧结温度、微波功率、状态等。

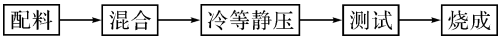


图 3 Al_2O_3 陶瓷样品制备工艺流程
Fig. 3 The technology process of Al_2O_3 ceramic sample

1.4 性能测试

使用日本岛津公司的 X 衍射仪 XD-5A 上对 Al_2O_3 粉末和微波烧结样品进行相组成分析。采用阿基米德排水法测试微波烧结样品的相对密度。采用 DHV-1000 型显微维氏硬度计对样品进行硬度测定。 Al_2O_3 微波烧结样品断口形貌特征使用日本 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对其进行观察。

2 实验结果及分析

表 1 是 Al_2O_3 陶瓷的烧结工艺参数。在 Al_2O_3 粉末中添加的 MgO 粉末起到助烧剂的作用^[4],此处主要是研究 MgO 粉末的加入对于烧结得到的陶瓷显微结构和性能的影响,以找出更佳的烧结工艺。烧结过程中升温时间为 30 min,初始功率为 200 W,平均每 5 min 升 100 W 的功率,在 800 W 可达 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度,在 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 保温 40 min 后可得到烧成的试样。本设备升温速度快,可以在较短的时间内达到较高的烧结温度以满足陶瓷烧结的条件。与常规烧结相比较,大大缩短了陶瓷样品烧成的时间,晶粒不易长大,容易得到显微结构和性能良好的陶瓷材料。两组样品在相同的烧结工艺中进行烧结实验,对最终得到的烧结试样显微结构和性能进行对比分析。

表 1 Al_2O_3 陶瓷的烧结工艺

Table 1 The sintering technology of Al_2O_3 ceramic

样品	升温时间(±10%)/min	温度(±5)/ $^{\circ}\text{C}$	烧结时间/min	最高微波功率/W
Al_2O_3	30	1 700	40	800
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.1\% \text{MgO}$	30	1 700	40	800

图 4 是高纯 Al_2O_3 和添加 MgO 后不同放大倍数的 SEM 图片,图(a)(c)和(e)为高纯 Al_2O_3 陶瓷材料分别放大 200,1 000 和 5 000 倍的 SEM 图片。图(b)(d)和(f)是添加了质量比为 0.1% MgO 的 Al_2O_3 陶瓷材料分别放大 200,1 000 和 5 000 倍的 SEM 图片。从图中可以看到,(a)图和(b)图相比较并无明显的区别,(a)要比(b)图平整

一些。这与陶瓷断面的形状有关;从图(c)(d)中便可观察到晶体的大致形貌,高纯的 Al_2O_3 样品烧结后无明显晶形,而添加了 MgO 的样品烧结过后晶粒形状相对明显,晶粒分布均匀且平整度较高,图(c)表面有少量杂质,样品在测试之前经过超声清洗,杂质的出现应该是在 SEM 检测前镀金膜的过程中引入的;从图(e)和(f)中可以清楚观察到晶

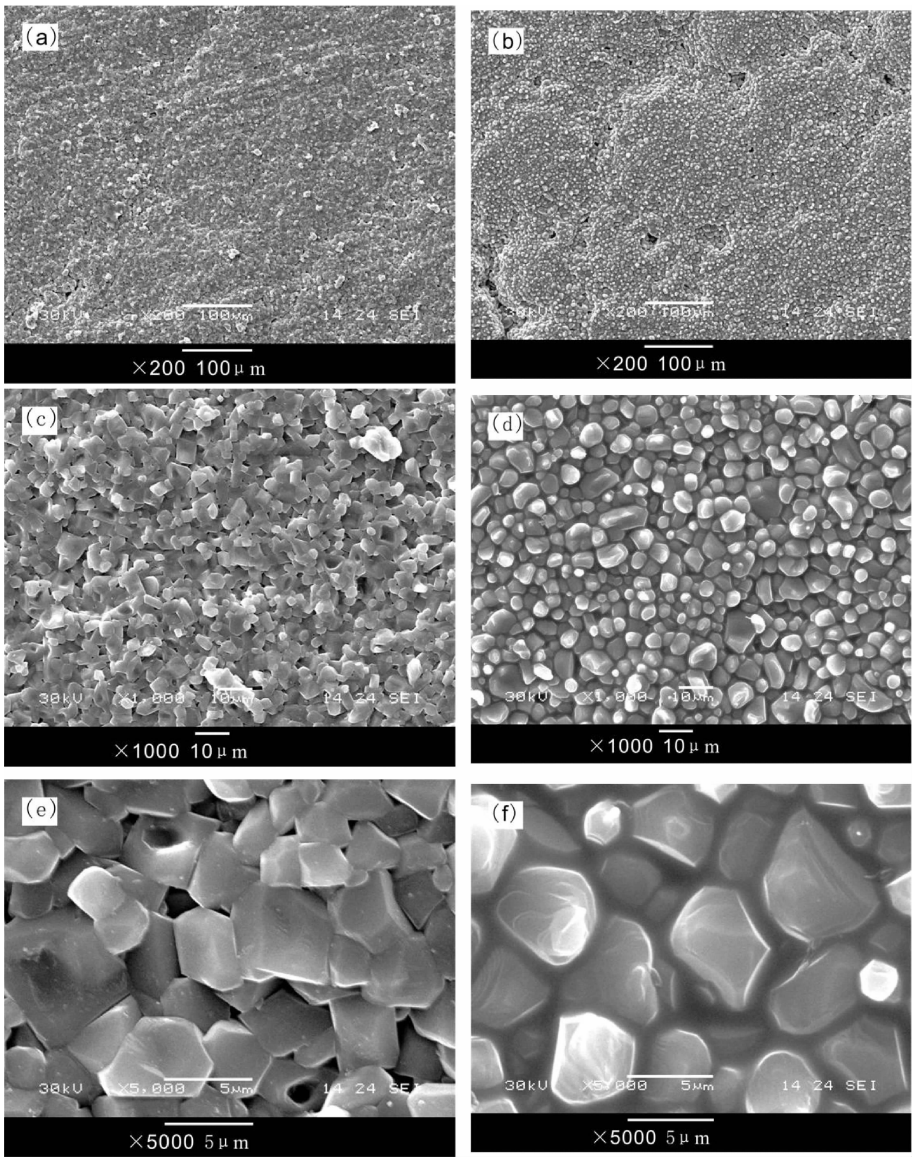


图 4 高纯 Al_2O_3 和添加 MgO 后 SEM 不同放大倍数的 SEM 图片

Fig. 4 Different amplified times in SEM of high purity Al_2O_3 and the samples add MgO as sintering agent

粒的形状,高纯的 Al_2O_3 样品烧结后晶粒平均尺寸为 $5\text{ }\mu\text{m}$,添加了 MgO 的样品尺寸平均尺寸为 $4\text{ }\mu\text{m}$,要小于前者.这是由于 MgO 可以抑制晶粒生长,细化了 Al_2O_3 晶粒,根据 J. G. J. peelee 等的研究,在固溶极限以下,添加 MgO 主要是由于提高了点缺陷浓度,加速 Al^{3+} 的晶格扩散,而当 MgO 的添加量增加,超过固溶极限以上时,则第二相在晶界的钉扎效应会阻碍晶粒长大^[6].在图(e)中还可观察到少量孔洞,晶粒形状大小不一. Al_2O_3 陶瓷烧结过程中,颗粒之间只有点接触,在表面能减少的推动力下,细小的颗粒之间开始逐渐形成晶界,并不断扩大晶界的面积,使坯体变得致密化,添加剂的加入会直接影响晶粒形状^[7].图(f)也存在个别晶粒异常长大现象,这可能是由于晶粒生长对温度的敏感性大于 MgO 对晶粒长大的抑制

作用^[8].但晶粒与晶粒之间接触十分紧密,缝隙宽度明显小于图(e),气孔和裂纹都较少,这就直接影响了两个样品的致密化程度和硬度.

为了验证上述分析,对烧结得到的陶瓷试样进行相对密度和维氏硬度的测定.未添加 MgO 烧结得到的 Al_2O_3 陶瓷相对密度为 96.7% ,维氏硬度达 18.9 HV/GPa .添加 MgO 后的陶瓷试样的相对密度为 97.8% ,维氏硬度达 22.3 HV/GPa .由测试结果可知后者的致密化程度和硬度都要高于前者,与 SEM 图分析结果一致.

对上述两种样品进行了 X 射线衍射分析.通过对两种样品 X 射线谱线的比较发现,其 X 射线谱线区别不大.图 5 是添加 MgO 后烧结得到的 Al_2O_3 陶瓷的 X 射线衍射图谱,根据图谱中特征峰的分布可判断出主晶相为刚玉,即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.由

图中谱线还可以发现,在该谱线中没有出现与 MgO 对应的任何特征峰,这是由于 MgO 具有很强的 高温挥发性,在烧结过程中会逐渐蒸发掉.

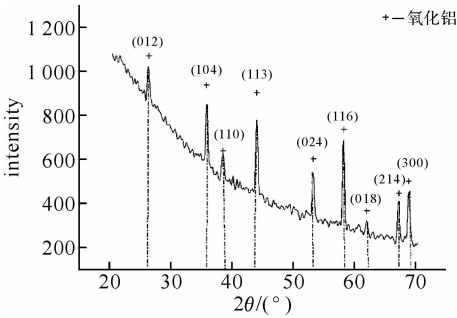


图 5 Al₂O₃ 陶瓷的 X 射线衍射图谱

Fig.5 X-RAY diffraction of Al₂O₃ ceramic

3 结 语

本实验使用新型的圆柱形微波多模烧结设备进行了 Al₂O₃ 陶瓷的烧结,结果表明,在该装置上可以在短时间内达到较高的烧结温度,有利于 Al₂O₃ 陶瓷的快速烧结.此外,在 1 700 ℃ 保温 40 min 烧结后得到的 Al₂O₃ 陶瓷相对密度可达到理论密度的 96.7%,维氏硬度达 18.9 HV/GPa;在 Al₂O₃ 粉中添加质量比 0.1% 的 MgO 粉,可以在不影响陶瓷纯度的情况下提高烧结得到的

Al₂O₃ 陶瓷的致密度,其相对密度可达到理论密度的 97.8%,维氏硬度达 22.3 HV/GPa.

参考文献:

[1] 郭瑞松,蔡苏,季惠明,等. 工程结构陶瓷[M]. 天津: 天津大学出版社,2002.

[2] 刘平安,王慧,程小苏,等. 陶瓷的微波烧结及现状研究[J]. 中国陶瓷,2005,41(4):5-9.

[3] 艾云龙,刘书红,刘长虹,等. 陶瓷材料的微波烧结及研究进展[J]. 热处理技术与装备,2008,29(3):1-4.

[4] 黄向东,李建保. 陶瓷材料吸收微波的微观机制[J]. 福州大学学报,2004,32(2):169-172.

[5] Janney M A, Kimrey D H, Allen W R, et al. Enhanced diffusion in sapphire during microwave heating[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 1347-1355.

[6] 尹衍升,张景得. 氧化铝陶瓷及其复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

[7] Cheng J P, Agrawal D, Zhang Y H, et al. Microwave Sintering of transparent alumina [J]. Materials Letters, 2002, 56: 587-592.

[8] Fang Y, Agrawal D, Skandan G, et al. Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders [J]. Materials Letters, 2004, 58: 551-556.

Microwave sintering of Al₂O₃ ceramic properties research in multi-mode cylindrical microwave sintering resonant cavity

LI Yuan , WANG Jiang-hua , XIONG Li-wei , LIU Fan

(Key Laboratory of Plasma Chemistry&Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Microwave sintering is an ideal method to fabricate high property Al₂O₃ ceramic. In this work, a new type of multi-mode cylindrical microwave sintering resonant cavity, which can obtain higher sinter temperature in a short time and heat the whole sample, was used to sinter Al₂O₃ ceramic. Pure Al₂O₃ powder and Al₂O₃/MgO mixed powder were used respectively. Results showed that addition of MgO powder was benefit for the increase of relative density. While insulation the sample under 1 700 ℃ for 40 min, the relative density can achieve 97.8% of the theory density, the Vickers hardness was 22.3 HV/GPa. It also observed that the crystal structure of microscopic particles in a large, uniform and high degree of density.

Key words: microwave sintering; multi-mode cylindrical microwave sintering resonant cavity; Al₂O₃ ceramic

本文编辑:龚晓宁