

微波烧结纳米 ZnO 的实验研究

方 可,汪建华,马志斌,王升高

(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:对在 BJ22 型矩形波导微波烧结装置中加热烧结颗粒度为 20 至 40 nm 的氧化锌粉末开展了初步实验研究,对微波加热烧结纳米级陶瓷粉体的特点和不同烧结温度的显微结构特征进行了讨论分析. 结果表明,纳米氧化锌粉体介质损耗随温度升高而增大,升温速度越来越快;微波烧结条件下约 570 °C 晶粒即开始长大,820 °C 保温约 5 min 可得到致密化完全的显微结构,相对理论密度达 98%,温度过高会导致烧结过度.

关键词:微波烧结;纳米 ZnO;实验研究

中图分类号:TQ172.6

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.022

0 引 言

纳米氧化锌是一种多功能新型无机材料,其颗粒大小约在 1~100 nm. 由于晶粒的细微化,其表面电子结构和晶体结构发生变化,产生了宏观物体所不具有的表面效应、体积效应以及高分散性等特点. 表面原子数增多、原子配位不足及高的表面能,使这些表面原子具有高活性,极不稳定,很容易与其它原子结合. 扩散系数大是纳米材料的一个重要特性,这归因于纳米材料中存在大量界面,从而可以大幅降低烧结温度.

为了获得细晶结构,减小初始粉体粒径是重要途径,但传统烧结在加热过程中不能避免晶粒长大,而微波烧结独特的整体加热和低温快烧等特点有助于制得均匀细晶结构. 微波烧结技术是基于物质与电磁场相互作用过程中产生的热效应的原理. 当物质基本细微结构与外界施加的某一波段的微波电磁场完全耦合时,材料因介质损耗导致本体发热,自身温度升高^[1-2],在高温下物质会快速迁移(扩散),从而实现致密化.

微波烧结具有整体加热、低温快烧、选择性加热等特点,耗能少,效率高,清洁无污染,具有极为广阔的发展潜力和应用前景^[3-4]. 自微波烧结技术诞生以来,各国研究人员均表现出极大兴趣和热情,开展了系统、广泛而深入的研究,各国政府都不惜投入巨大的人力和物力资源来竞相开发这一新型技术^[5-6].

本文对在 BJ22 型矩形波导微波烧结装置中

加热烧结颗粒度为 20 至 40 nm 的氧化锌粉末开展了实验研究,对微波烧结纳米级陶瓷粉体的特点、以及烧结温度对材料密度和显微结构的影响进行了讨论分析.

1 实 验

1.1 原 料

使用纳米 ZnO 粉末,纯度:电子级($\geq 99.8\%$),粒度:20~40 nm,在 10 MPa 压力下压制成直径 12 mm、厚约 1 mm 左右的压坯.

1.2 烧结装置

实验采用典型的微波烧结装置,由磁控管、环形器、水负载、波导管、烧结腔和短路活塞连接而成,外接 800 W 微波电源,如图 1 所示.

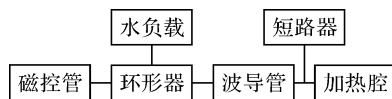


图 1 微波烧结装置

Fig. 1 The device of microwave sintering

微波发生器选用三星 OM75P 型水冷磁控管,频率 2.45 GHz. 矩形波导和烧结腔为 BJ22 型,沿波导 x 、 y 、 z 三个方向各有一个短路活塞,在实验中按 y 、 x 、 z 的顺序调节,使反射降为最小,从而使样品吸收微波功率达到最大. 采用 800 W 程控微波电源,输出功率从 0~800 W 可调,实验设定输入功率为 500 W.

在实验中,对保温材料的选择要求是耐高温、保温性好、可重复使用,微波可透过而不被吸收,

并据此选择轻质多孔的莫来石砖作为保温材料。莫来石基本不与微波发生作用,典型特点是耐高温(大于 1 500 ℃),轻质(多孔)莫来石保温性能良好,易于加工成特定规格和形状,制成的烧结砖可放置样品粉末压坯,用于烧结实验。

1.3 实验方法

实验中通过一个连接在水负载上的电流计读取微波反射的数值,用于测量没有被样品吸收而反射回来的微波功率;使用 SDH - IR - HS 型双色红外测温仪测量样品温度;用 JSM - 5 510 LV 型扫描电镜分析烧结样片的显微结构,加载电压 30 kV,放大倍数 5 000~10 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 烧结场型

金属等导体材料在单独的磁场区的加热效果比在单独的电场区要好很多;相反,陶瓷等介质材

料在纯电场中的升温速率要更高^[7]。实验用的矩形波导宽边为 a ,窄边为 b ,沿 z 方向传播的 TE_{10} 波各分量为:

$$\begin{cases} E_x=0 \\ E_y=E_0\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)e^{j(\alpha z-\beta z)} \\ E_z=0 \end{cases} \quad \begin{cases} H_x=-\frac{\beta}{\omega\mu}E_0\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)e^{j(\alpha z-\beta z)} \\ H_y=0 \\ H_z=j\frac{\pi}{a}E_0\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)e^{j(\alpha z-\beta z)} \end{cases}$$

式中, β 为相位常数, $\beta=2\pi/\lambda_g$, λ_g 为波导波长。
 E 沿 y 方向,垂直于 xz 平面; H 平行于 xz 平面。 E 沿 x 方向分布形成一个半驻波,沿 y 方向均匀。沿波导宽边 $x=a/2$ 处电场最大,而两端 $x=0$ 和 $x=a$ 位置磁场最大,电场为零,如图 2 所示。

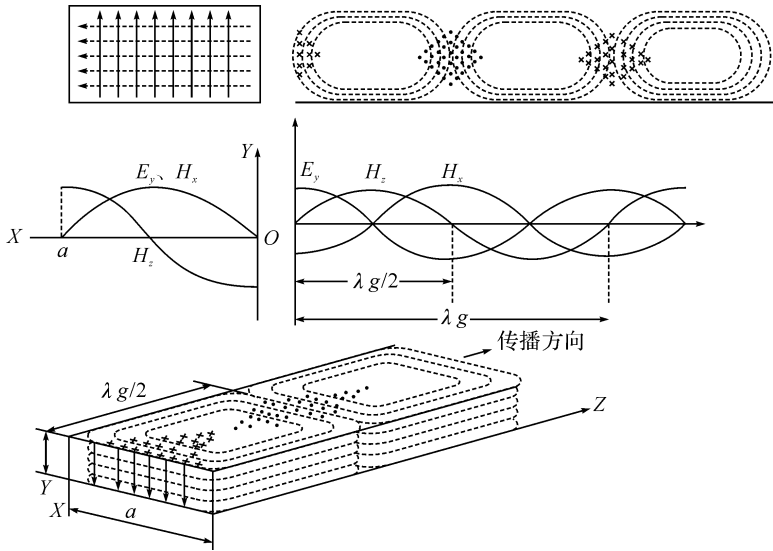


图 2 矩形波导中 TE_{10} 波场结构

Fig. 2 Field structure of TE_{10} model wave in rectangle wave - guide

为讨论加热腔内微波场分布对烧结效果的影响,安排实验在腔体内放置两份样品:一份置于腔体宽边(x 方向)中点处,另一份放置于宽边端点(边缘)。实验结果表明,宽边中点位置样品被加热至高温而固结起来,甚至出现熔化;而端点处样品依然处于粉末压坯状态,没有固结。这说明对于陶瓷等介质材料,电场热效应显著,而微波磁场不能起到有效的加热作用。

另一方面,实验中调节短路器到一定位置,加热腔内会形成稳定驻波结构,在电场强度达到最大位置,样品具有最高的升温速度。

2.2 加热特性

在实验中将一个单位为微安(μA)的电流计连

接在水负载上面,通过测量没有被样品吸收而反射回来的微波功率,从而间接测得样品吸波情况。

实验中,随加热进行样品温度逐渐升高,同时反射持续减小,当温度达到 600 ℃,反射迅速减小,同时样品温度快速上升。这说明纳米氧化锌粉末介质损耗随温度升高而增大,微波能吸收和转化过程越来越快。刚启动时,压坯处于室温状态,介质损耗小,微波功率吸收率较低,升温缓慢,这也对应了一个较高的反射。随压坯温度升高介质损耗越来越大,微波吸收增加,对应反射不断减小。当材料温度达到临界点,介质损耗迅速增大,样品温度急剧升高。实验测得的最大值是在不到十秒钟的时间里温度从 590 ℃ 蹿升至 930 ℃,对

应反射从约 12 降至 9 左右。

根据研究^[8],纳米粉体的热稳定性与晶粒尺寸有很大关系。粒径越小,晶粒开始长大温度越低,热稳定性越差。传统烧结平均尺寸为 20 nm 的 ZnO 粉末,600 ℃ 时晶粒开始缓慢长大,800 ℃ 时晶粒长大加快,900 ℃ 晶粒长大速度急剧增大。同时,对烧结中纳米氧化锌晶粒生长的动力学指数进行研究表明:700 ℃ 时晶粒生长的动力学指数近似为 8,800 ℃ 时近似为 6,900 ℃ 为 3,700 ~ 900 ℃ 之间平均为 6。纳米氧化锌晶粒生长动力学指数随温度升高迅速减小,说明:与一般粉体相比,纳米粉体对温度更加敏感,随温度升高,纳米粉体晶粒长大速度迅速增大。这与本实验结果相符,而且,采用微波烧结,除主要微波加热作用,还存在微波非热效应促进致密化,因此烧结温度会进一步降低。

2.3 显微结构分析

烧结温度对材料能否致密化以及显微结构特点起决定作用。图 3 为不同温度微波烧结制备的 ZnO 陶瓷的 SEM 照片,保温时间为 5 min。在较低温度下(600~700 ℃),纳米氧化锌晶粒生长缓慢,晶粒之间没有长大到相互靠近和接触,还处于分散的状态,且孔隙较多,晶粒非常细小,致密化过程不完全,如图 3(a)所示。

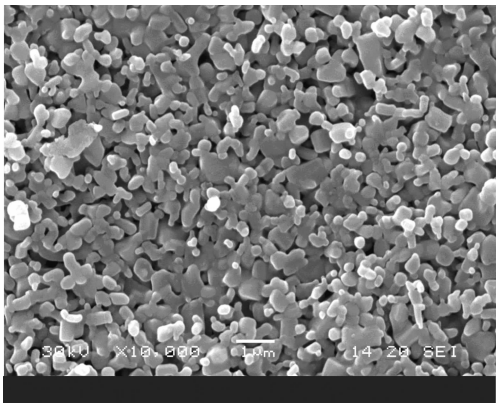
温度升至 800 ℃ 左右,晶粒迅速长大,烧结完成后尺寸较大,且相互接触形成一个紧固的致密体;孔隙很少且十分细小,得到了致密化完全的显微结构,如图 3(b)。

当温度达到 950 ℃,开始出现大范围的过烧现象,晶界消失,存在很大程度的熔融情况,同时有较多孔洞生成,且孔洞尺寸普遍较大,材料显微结构恶化,如图 3(c)。

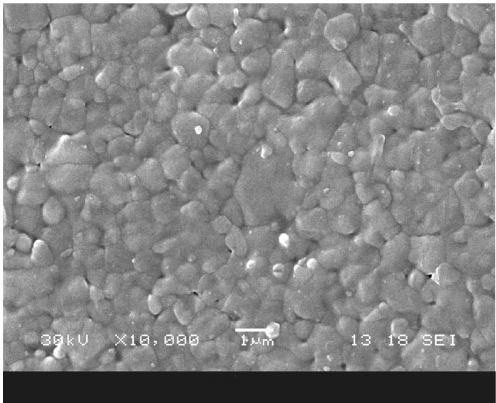
实验表明,微波烧结条件下压坯内外同时受热而致密化,升温过程中内部温度差异很小,体现了微波烧结整体加热的特点,因而能够制备得到均匀细晶的显微结构。

表 1 为与图 3 对应的材料密度和平均晶粒尺寸对比分析。

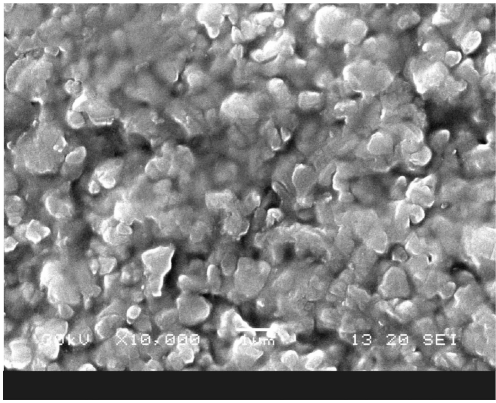
表 1 烧结温度对材料密度和平均晶粒尺寸的影响				
Table 1 The influence of sintering temperature on material density and average grain size				
编号	烧结温度/ ℃	密度/ (g/cm ³)	相对密度/ %	平均晶粒尺寸/ μm
1	690	4.31	76.9	0.47
2	820	5.47	97.6	0.68
3	950	4.9	87.4	0.81



(a) 690 ℃



(b) 820 ℃



(c) 950 ℃

图 3 不同微波烧结温度下的氧化锌陶瓷的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of ZnO ceramics at different temperatures in microwave sintering

表 1 中,温度较低时,随温度升高,材料密度迅速增大,820 ℃ 保温 5 min 条件下,材料相对理论密度可达到 98%,但温度升至 950 ℃ 时,密度反而下降。这说明,在压坯还处于较低温度时,加热升温使晶粒长大和孔隙缩小非常迅速,材料致密化程度迅速增大,但温度过高会导致过烧,晶粒进一步长大,同时生成大量孔洞,材料致密化程度下降。

另一方面,温度越高,烧结完成后平均晶粒尺寸越大,说明在较高温度下物质传输和迁移更加迅速,晶粒生长更快,如图 4 所示。

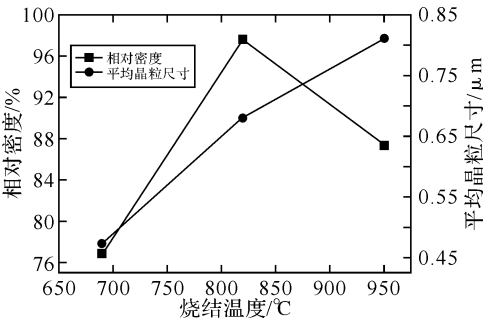


图 4 密度和平均晶粒尺寸与烧结温度的关系
Fig. 4 Relationship between density & average grain size and sintering temperature

3 结 语

- a. 陶瓷等介质材料在微波电场区中会产生显著的热效应,在电场场强最大位置具有最高的升温速度,而微波磁场对陶瓷材料不能起到明显的加热作用;
- b. 纳米氧化锌介质损耗随温度升高而增大,升温速度变快,当温度达到约 600 ℃,材料介质损耗迅速增大,温度在短时间内骤升至接近 1 000 ℃;
- c. 纳米氧化锌粉体对热极为敏感,微波烧结条件下约 570 ℃晶粒即开始长大,600 至 700 ℃致密化进程加快;820 ℃条件下保温 5 min 左右可得到致密化完全的显微结构,孔隙很少,相对理论密

度达到 98%;过高温度会造成过烧,内部生成大量孔洞,材料显微结构恶化.

参考文献:

[1] 易建宏,罗述东,唐新文,等. 金属基粉末冶金零件的微波烧结机理初探[J]. 粉末冶金工业,2003,13(2): 22-25.

[2] 黄铭,彭金辉,王家强,等. 微波与物质相互作用加热机理的理论研究[J]. 昆明理工大学学报:理工版, 2005,30(6):15-17.

[3] 范景莲,黄伯云,刘军,等. 微波烧结原理与研究现状 [J]. 粉末冶金工业,2004,14(1):29-33.

[4] 彭元东,易健宏,郭颖利,等. 不同温度下微波烧结 Fe-Cu-C 的性能[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2008,39(4):723-728.

[5] 朱文玄,吴一平. 微波烧结技术及其进展[J]. 材料科学与工程,1998,16(2):61-64.

[6] 王念,周健. 陶瓷材料的微波烧结特性及应用[J]. 武汉理工大学学报,2002,24(5):43-46.

[7] Jiping Cheng, Rustum Roy, and Dinesh Agrawal. Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields[J]. Mat Res Innovat,2002,5:170-177

[8] 秦秀娟,邵光杰,王文魁,等. 纳米氧化锌半导体块材晶粒生长的研究[J]. 功能材料,2004,35(增刊): 1201-1204.

Fundamental experiment research on microwave sintering nanoscale ZnO

FANG Ke , WANG Jian -hua , MA Zhi -bin , WANG Sheng -gao

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

Abstract: Fundamental experiment research is carried out on sintering ZnO powder with the particle size of 20-40 nm in the sintering device of rectangle wave - guide of the type BJ22, the feature of sintering ceramic powder of nanoscale through microwave heating and the characters of SEM images of ZnO ceramics prepared at different temperature are discussed and analyzed. The results show that the dielectric loss of ZnO powder of nanoscale increases as temperature rises, and the temperature rising speed becomes bigger; grains start growing at 570 ℃ through microwave heating, and complete densification can be obtained at 820 ℃ for about 5 min, the relative density is 98%, hyperthermal rise results in excessive sintering.

Key words: microwave sintering; nanoscale ZnO; experiment research

本文编辑:龚晓宁