

Ce-Y-ZTA 复相陶瓷的微波烧结

谢志鹏 李建保 张 锐 黄 勇

(清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要 系统研究了 Ce-Y-ZTA 复相陶瓷批量试样在 2.45GHz, 功率 0.5~5kW 连续可调的矩形多模腔内的微波烧结过程及材料性能。实验表明: 通过合理的保温结构和工艺控制, 可实现高稳定性和重复性的微波快速烧结。相对密度达到 99% TD。与常规烧结相比, 微波烧结过程只需约 2 小时, 致密化温度降低 50~100℃。烧结后材料具有晶粒尺寸细小、均匀的显微结构, 弯曲强度由 600MPa 提高至 670MPa, 同时获得较高断裂韧性值。

关键词 Ce-Y-ZTA 复相陶瓷, 微波烧结, 多模腔

中图分类号 TQ174.758.2

微波烧结高温陶瓷的可行性最早由加拿大科学家 Tinga^[1]提出, 进入到 80 年代中期这项新型烧结技术得到迅速发展和普遍重视^[2,3]。由于微波加热是利用微波电磁场与材料相互作用, 导致偶极子转动, 介电损耗使材料表面和内部同时受热(即材料自身发热的)独特机理, 从而具有体积加热、热应力小、能效高、无热源污染等一系列优点, 被视为最有发展前景的一种烧结技术^[4]。近十年来 Al_2O_3 、 ZrO_2 、ZTA 等结构陶瓷的微波烧结得到广泛研究。早期的工作主要采用能量密度高的单模微波谐振腔直接烧结出这些陶瓷的小试样, 相对密度可达 99% TD^[5]。但单模谐振腔的加热空间及均匀场非常有限, 难以进行大部件或批量试样烧结。因此, 加热空间大, 微波场均匀的多模腔微波烧结近年来成为主要研究对象。如美国橡树岭国家实验室和英国 EA Tech. 对 ZrO_2 (3mol% Y_2O_3) 和 Al_2O_3 分别于 1200℃ 和 1550℃ 烧结 60min, 其相对密度分别达到 99% 和 98%^[6]。然而, 由于多模腔内电磁场的复杂性和对烧结保温结构的特殊要求, 对于这些陶瓷试样的批量烧结及其性能的报道较少。本文作者旨在已有工作基础上, 重点考察性能优异的 Ce-Y-ZTA 复相陶瓷批量试样在大容积多模腔内微波烧结过程及材料性能, 为微波烧结高性能陶瓷的工业应用提供实验基础。

1 实 验

1.1 试样制备

用于补强增韧 Al_2O_3 的四方相 Ce-Y- ZrO_2 微粉由化学共沉淀法制得, 粒径为 30~40nm。 Al_2O_3 亚微米粉为高纯度 (99.8%), 平均粒径为 0.6 μm 。将 30wt% Ce-Y- ZrO_2 和 70wt% Al_2O_3 混合, 经湿法球磨、干燥、过筛、造粒, 然后经干压 (112MPa) 和等静压 (250MPa) 成型为两种尺寸试样: (1) 6mm × 5mm × 46mm; (2) 6mm × 8mm × 54mm。试样素坯密度为 52% TD。

收修改稿、初稿日期: 1997—03—24, 1996—12—26。国家自然科学基金资助项目

1.2 微波烧结装置及工艺

1.2.1 微波加热系统

采用频率为2.45GHz, 功率在0.5~5kW 内连续可调的微波发生源, 通过波导管与用于加热试样的矩形多模腔连接。自制矩形多模腔尺寸为48cm × 43cm × 38cm, 容积为7.8 × 10⁻² m³, 该谐振腔可激励众多高次模而产生较均匀微波场^[7], 整个微波烧结系统示意图参见以前工作报道^[8,9]。

1.2.2 混合式加热结构设计

处于微波电磁场中的材料对微波能的吸收功率为 $P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta |E|^2$ (1) 式中: P 单位体积的微波吸收功率, f 微波频率, ϵ_0 真空介电常数, ϵ_r 材料的介电常数, $\tan \delta$ 介质损耗角正切, E 材料内部的电场强度。可见当微波频率一定, 试样对微波吸收性主要依赖材料自身的 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 及场强 E 。由于 Al₂O₃、ZrO₂ 在室温下具有低的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 值, 分别为8.9、0.0004 和4.1、0.0012^[10]。因此用能量密度均匀但场强较小的多模腔直接烧结 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 复相陶瓷困难, 须采用混合式加热; 即在低温段试样主要靠吸收微波高的辅助元件(如 SiC 棒)进行辐射和对流加热, 待材料升至一定温度, ϵ_r 、 $\tan \delta$ 增大后则靠自身吸收微波而达到致密化烧结。此外为避免高温状态下试样表面向腔内空间的热散失, 试样也需放置于保温盒内。图1示出新设计的混合式加热保温结构。这是在原有基础上改进的^[11], 可获得更均匀的微波加热温度场。对于保温结构材料, 要求耐高温和耐热冲击性; 同时与微波相互作用弱, 能被微波透过, 这样可提高微波能有效利用率及避免热蚀。

1.2.3 烧结工艺

试样一批24根均匀放置在填有氧化铝纤维棉的保温盒内(见图1), 通过调节微波的输入功率和反射功率, 控制升温速率在20 °C/min 左右, 达到规定温度恒温30min。温度测量采用上海WFH655型光导纤维红外测温仪(550~2000 °C)。作为比较, 试样同时在硅钼棒电阻炉内烧结, 升温速率约100 °C/h, 保温2h。

1.3 性能测试及分析

试样烧结密度用 Archimede 排水法测定。采用 OPTON-CSM 950型扫描电镜分析试样显微结构, 晶粒平均尺寸直接采用线截距法统计而得^[12]。烧结后 Ce-Y-ZTA 中四方相 ZrO₂ 含量用 X-Ray 分析计算求得^[13]。测定室温下试样的三点弯曲强度和断裂韧性, 强度试条和韧性试条尺寸分别为4mm × 3mm × 36mm、5mm × 3mm × 36mm, 试条数量一次6根; 断裂韧性测定采用单边切口梁法(SENB), 切口宽度0.22mm, 跨距24mm。

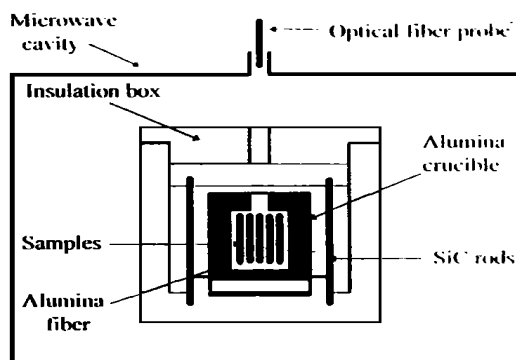


图1 多模腔内混合式加热保温结构

Fig. 1 Hybrid heating structure in microwave multimode cavity

2 结果与讨论

2.1 烧结过程与致密化特点

实验表明采用上述微波烧结工艺及混合式加热结构, 可对 Ce-Y-ZTA 复相陶瓷试样一次24根均匀快速烧结, 烧结周期约2h, 烧结后试样无变形和开裂, 并且烧结过程具有良好的重复性和稳定性。图2示出烧结过程中典型的升温曲线及入射功率和反射功率的变化, 可见烧结过

程中功耗较小,最大入射功率小于2000W。从反射功率变化曲线可知,当试样加热到800℃以上时,由于试样对微波吸收加强,系统匹配性提高,反射功率下降明显。这与 Al_2O_3 和 ZrO_2 的介电常数 ϵ ,损耗角 $\text{tg}\delta$ 值随温度提高相一致^[10]。

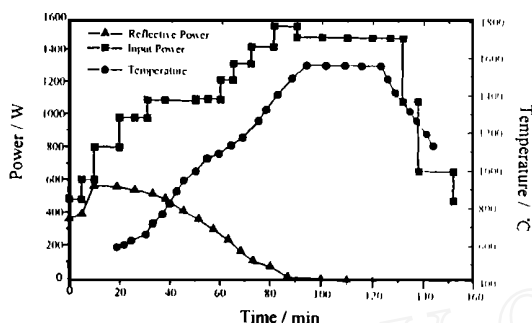


图2 微波烧结曲线及入射、反射功率变化

Fig. 2 Microwave heating curve and profiles of input and reflect power

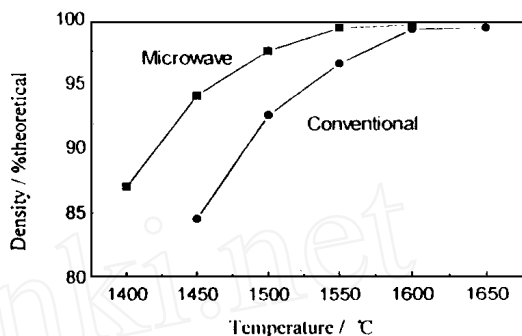


图3 微波及常规烧结过程中试样密度随温度变化

Fig. 3 Density variation with temperature in microwave and conventional processing

图3示出微波与常规两种烧结条件下Ce-Y-ZTA 密度随温度变化特性,从图中可以发现,微波烧结致密化温度低于常规烧结。前者约1550℃,后者达到1600℃以上。此外,在较低温度下两者密度差别更明显。这与以前研究的Y-TZP微波烧结特性类似^[14]。从1400~1550℃这一烧结阶段材料内部显微结构变化(见图4)可见这一阶段微波致密化过程迅速、晶粒生长明显。这与图3中密度变化规律是一致的。

图4 微波烧结过程中不同温度时显微结构

Fig. 4 Microstructure of microwave-sintered sample at different temperatures

对于本实验中微波烧结初期密度远大于常规烧结现象,可从微波与材料相互作用机理分析。由于微波电磁场与材料密度成反比,介电常数小的区域电场强度高于介电常数大的区域^[14,15]。在烧结初期,试样内存在大量低介电常数的气孔,其电场强度远大于陶瓷颗粒内部,这种高场强易于使气隙内部放电而活化颗粒表面,对于固相烧结的 ZTA 材料可促进表面传质而加速烧结过程。烧结后期,致密化过程主要靠晶界或晶格扩散为主,这种扩散能力可用扩散系数表示

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (2)$$

式中: ΔE ——扩散活化能, R ——气体常数, T ——绝对温度。

显然扩散活化能减小有助于扩散系数提高,Janney 等^[16]研究 Al_2O_3 微波烧结发现其活化能仅为 160kJ/mol , 远低于常规烧结活化能 575kJ/mol , 然而,微波场减少活化能提高扩散系数的机制尚不清楚。因为扩散活化能通常主要取决于原子间结合力和化合物结构,微波与弱键连接的离子产生共振偶合作用从而增加晶格点阵离子迁移而提高扩散系数也是可能的^[17]。

2.2 微波烧结力学特性

弯曲强度和断裂韧性是陶瓷材料两个重要性能指标。图5示出弯曲强度随烧结温度的变化,两者比较,微波烧结试样强度为 670MPa 高于常规烧结强度 (600MPa)。并且达到最高强度的烧结温度低于常规烧结,前者为 1550°C , 后者为 1600°C 。强度提高主要归结为微波的体积性加热和快速致密化有利于提高显微结构均匀性,减小晶粒尺寸。由线截距法统计得到,对于微波和常规烧结达到 99% 理论密度的 ZTA 试样,主晶相 Al_2O_3 的晶粒尺寸分别为 $2.0\mu\text{m}$ 和 $2.6\mu\text{m}$ 。

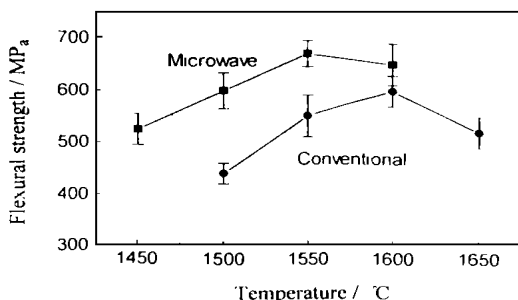


图5 弯曲强度随烧结温度的变化

Fig. 5 Flexural strength changes with sintering temperature

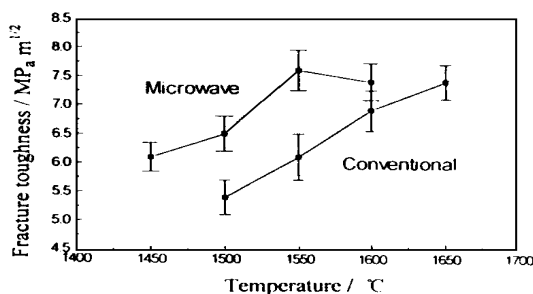


图6 断裂韧性随烧结温度的变化

Fig. 6 Fracture toughness varies with sintering temperature

从材料断裂韧性 (K_{IC}) 随温度变化 (示于图6) 也可发现,微波烧结在 $1550 \sim 1600^\circ\text{C}$, K_{IC} 可达 $7.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 左右,而达到同一数值,常规烧结需要更高温度约 1650°C 。通常较高的烧结温度,晶粒尺寸较大,对断裂韧性提高有利。对于晶粒尺寸较小的微波烧结试样,获得了较高断裂韧性,除了显微结构均匀性改善外,这可能与 Ce-Y-ZTA 中起增韧作用的 ZrO_2 的四方相含量有关,XRD 分析表明,微波烧结后材料中可相变四方相 ZrO_2 含量提高。通过与常规烧结对比可知,微波烧结的 Ce-Y-ZTA 复相陶瓷获得较高弯曲强度和断裂韧性的烧结温度是一致的 (1550°C),这对实际应用是非常有意义的。

3 结 论

采用一般工业用 2.45GHz $0.5 \sim 5\text{kW}$ 微波发生源和自制矩形多模谐振腔构成的微波烧结系统,通过混合式加热保温结构的合理设计,对 Ce-Y-ZTA 复相陶瓷批量试样可获得稳定

的快速烧结; 烧结周期约2h, 致密化达到理论密度的99%。

与常规烧结比较, 微波烧结 ZTA 材料的弯曲强度也有所提高, 由600MPa 上升到670MPa。这主要是由于微波快速体积性加热, 进一步改善了显微结构均匀性及晶粒尺寸细化。微波烧结可在同一温度条件(1550)同时得到高的弯曲强度和断裂韧性。

参 考 文 献

- 1 Sutton W H. Am Ceram Soc Bull, 1989, 68(2): 376~ 386
- 2 Ford R G. Materials in Processing Report, 1987, 1(11): 1~ 8
- 3 Meek T T, Hlocomb C E, Dykes N. J Mater Sci Lett, 1986(6): 1060~ 1063
- 4 Sheppard L M. Am Ceram Soc Bull, 1988, 67(10): 1656~ 1661
- 5 Patil D S, Mutsuddy B C. Ceram Trans, 1991, 21: 301~ 309
- 6 Janney M A, Calhoun C L, Kinrey H D. Ceram Trans, 1991, 21: 311~ 317
- 7 谢志鹏, 郑隆烈, 黄勇. 中国专利, ZL 94200011. 0
- 8 谢志鹏, 黄勇, 郑隆烈. 微波学报, 1994(4): 138~ 141
- 9 Xie Z P, Huang Y, Wu J G, *et al*. J Mater Sci Lett, 1995, 14: 794~ 796
- 10 Clark D E, Folz D C, Schulz R L, *et al*. MRS Bulletin, 1993 (11): 41~ 47
- 11 谢志鹏, 李建保, 黄勇. 应用基础与工程科学学报, 1994 (2): 132~ 138
- 12 Johnson D L. In: Kuczynski G C, Miller A E, Sargent G A, eds. Sintering and heterogeneous Catalysis. N Y: Plenum Publishing Corp, 1984. 243
- 13 Garvir R C, Nicholson P S. J Am Ceram Soc, 1972, 55 (6): 303~ 308
- 14 Xie Z P, Li J B, Huang Y, *et al*. J Mater Sci Lett, 1996 (15): 1158~ 1160
- 15 吴苏, 鹿安理, 白湘玉. 陶瓷材料的微波烧结机理探讨. 国家自然科学基金重点项目95年度论文集. 北京: 清华大学, 1995. 177~ 181
- 16 张兆镗, 钟若青, 张锐著. 微波加热技术基础. 北京: 电子工业出版社, 1988. 68
- 17 Janney M A, Kinrey H D. Microwave Processing of Materials II. Pittsburgh, Pennsylvania: Materials Research Society, 1990. 215~ 227
- 18 Booske J H, Cooper R F, Dobson I, *et al*. J Mater Res, 1992, 7(2) : 495~ 502

M ICROWAVE SINTERING OF Ce-Y-ZTA COMPOSITE

Xie Zhipeng Li Jianbao Zhang Rui Huang Yong

(The State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of
Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The batch sintering process and resultant mechanical properties of Ce-Y-ZTA composite were studied using rectangular multimode microwave oven with a power supply of 5kW, 2.45GHz. The experimental results show that a fast ceramic sintering with high stability and repetition could be realized through suitable control of heating profile and improving of hybrid heating structure. Density of sintered specimens reached 99% the theoretical value. The microwave sintering process only cost two hours, and final sintering temperature had a decrease of 50 to 100 compared with conventional sintering. Finer grain size and more homogeneous microstructure could be observed, from microwave processing. Also higher flexural strength (from 600MPa to 670MPa) and fracture toughness were obtained.

Key words Ce-Y-ZTA composite, microwave sintering, multimode cavity