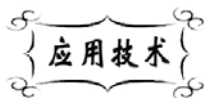


中图分类号: TP393
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 05-0360-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.05.006



光学非接触法研究 Al_2O_3 陶瓷的烧结收缩

张海媛¹, 刘冰¹, 刘吉轩², 张祥¹

¹天津中环电炉股份有限公司, 天津 300403

²东华大学 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620

摘要: 烧结收缩曲线是制定、优化材料烧结工艺的重要依据。对于无压烧结而言, 如果采用传统的尝试法测量材料烧结收缩曲线, 往往需要制备几十个样品分别测量其烧结收缩率, 实验过程费时、费力。而采用热膨胀仪或热机械分析仪测量材料的烧结收缩曲线, 虽然具有快速、高效的优点, 但仅能测量样品在顶杆轴向单一维度的线收缩率。本研究利用高温光学热膨胀仪原位非接触式测量了 Al_2O_3 陶瓷坯体在无压烧结过程中直径和高度的尺寸变化, 发现样品沿上述两个维度的烧结收缩率不同。基于测量结果计算获得了材料的体积收缩曲线和致密度变化曲线, 并进一步推算得出实验所用 Al_2O_3 粉体的表观烧结活化能为 $460 \text{ kJ/mol} \pm 22 \text{ kJ/mol}$ 。研究表明, 光学非接触法非常适用于研究材料在烧结过程中的非均匀收缩行为。

关键词: 烧结收缩; 氧化铝; 高温光学热膨胀仪

On the Sintering Shrinkage of Alumina Ceramics by Optical Non-Contact Method

ZHANG Hai-Yuan¹, LIU Bing¹, LIU Ji-Xuan², ZHANG Xiang¹

¹Tianjin Zhonghuan Furnace Co. Ltd., Tianjin 300403, China

²Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology (Ministry of Education), Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: Sintering shrinkage curve is an important reference for the design and optimization of pressureless sintering process. Conventional method for obtaining the sintering shrinkage curve is very time-consuming, as it needs researchers to prepare dozens of samples and measure their shrinkages at different sintering temperatures. Thermal dilatometer or thermal mechanical analyzer are timesaving methods for obtaining the sintering shrinkage curve, but these methods can only measure the linear shrinkage of the sample along one dimension. In the present work, the shrinkage of Al_2O_3 ceramics was *in-situ* measured by non-contact method using high temperature optical dilatometer. The result showed that the shrinkages in diameter and height of Al_2O_3 ceramics were

收稿日期: 2019-07-04

收到修改稿日期: 2019-09-14

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0310300)。

通讯作者: 张海媛 (1990-), 女, 黑龙江大庆人, 工程师。E-mail: 1259553062@qq.com。

different during pressureless sintering. Based on the measured results, the volume shrinkage, relative density and the apparent sintering activation energy of Al_2O_3 powder were calculated. The apparent sintering activation energy of the powder was about $460 \text{ kJ/mol} \pm 22 \text{ kJ/mol}$. The results indicates that the high temperature optical dilatometer is very useful for measuring the sintering shrinkage curve of materials and studying the anisotropic shrink behavior.

Key words: Sintering shrinkage; Al_2O_3 ; High temperature optical dilatometer

氧化铝 (Al_2O_3) 陶瓷具有高强度、高硬度、耐磨损、耐腐蚀和优异的电绝缘性能, 在工业、国防等诸多领域得到了广泛的应用, 如矿物加工领域用的研磨球^[1]、机械加工领域用的耐磨陶瓷衬片及切削刀具^[2, 3]、石油化工领域用的陶瓷球阀^[4]、医疗领域用的陶瓷关节及牙齿^[5-7]、电气电子领域中高压钠灯用透明陶瓷灯管、陶瓷基片、微波介质陶瓷等^[8-10]。

高品质 Al_2O_3 陶瓷产品要求具有高致密度、优异力学和物理性能以及高尺寸精度。无压烧结是 Al_2O_3 陶瓷产品最常用的制备工艺, 而无压烧结工艺制度是陶瓷材料致密度和产品尺寸精度的重要影响因素。如何制定合理的无压烧结工艺制度, 对获得高品质 Al_2O_3 陶瓷产品至关重要。

烧结收缩曲线是制定、优化材料烧结制度的重要依据。一般情况下, 利用烧结收缩曲线可以准确地判断材料的烧结起始温度、烧结终止温度、烧结收缩率随温度变化关系、烧结收缩速率及样品致密度等关键信息, 从而可以根据这些信息优化烧结温度和保温时间, 设定合理的升温速率, 达到提高样品致密度、省时、节能、避免样品开裂、提高成品率等目的。

陶瓷材料烧结收缩曲线的测量方法主要有以下三种:

(1) 直接烧结法: 这种方法是早期研究材料烧结行为时的一种常规手段。通过在不同温度下烧结大量的样品, 通过测量样品尺寸获得材料烧结收缩曲线。这一方法其实验量非常大、效率较低。

(2) 高温接触测量法: 这种方法是采用热膨胀分析仪或热机械分析仪 (Thermal Mechanical analyzer, TMA) 测量材料的烧结收缩曲线。加热过程中, 顶杆始终与样品保持接触, 从而通过顶杆位移测量得出样品的烧结收缩率^[11-14]。高温接触测量法具有简便、高效的优点, 但其仅适合于测量在高温下不与顶杆发生反应的材料, 且仅能测得材料在顶杆轴向单一维度的线收缩率。

(3) 光学非接触测量法: 这种方法通过测量材料的光学投影来获得其在烧结过程中的尺寸变化信息, 是一种新型的测量方法。目前, 光学非接触测量法所使用的设备主要有意大利 ESS 公司的高温光学非接触式热力学综合分析仪器、德国 LINSEIS 公司的高温光学热膨胀仪、美国 TA Instrument 公司的光学热膨胀仪以及我国天津中环电炉股份有限公司研发的可视化高温形变分析仪等。

与直接烧结法和高温接触测量法相比, 光学非接触法可测量材料在水平和竖直两个维度方向上的尺寸变化。因此, 采用光学非接触法测量材料的烧结收缩曲线, 对指导材料烧结工艺的制定与优化具有重要意义。但是目前关于这方面的研究报道很少。因此, 本文采用光学非接触法测量了 Al_2O_3 陶瓷在非等温烧结条件下的尺寸变化, 并据此计算了材料在烧结过程中的体积收缩曲线、致密度变化曲线及材料的表观烧结活化能, 旨在为 Al_2O_3 陶瓷烧结工艺制定与优化提供指导与参考, 同时为科研人员研究材料烧结收缩行为和评价粉体烧结活性提供一种新的选择。

1 实 验

1.1 原料

以国产 96 Al_2O_3 粉体为原料。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 对原料粉体形貌进行了观察。图 1 所示为 Al_2O_3 原料粉体的 SEM 形貌。由图 1 (a) 可见, Al_2O_3 原料粉

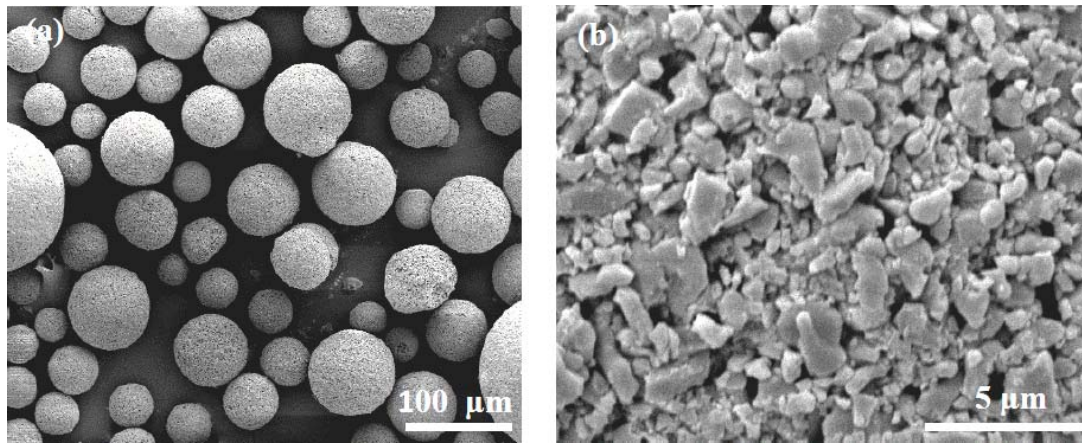


图 1 Al₂O₃ 原料粉体 SEM 照片: (a) 球形二次颗粒形貌; (b) 球形粉内部一次颗粒形貌
 Figure 1 SEM images of the starting Al₂O₃ powder: (a) spherical Al₂O₃ secondary particles; (b) small primary particles in the spherical Al₂O₃ secondary particle

体颗粒呈近球形, 球形粉体颗粒的直径为 25 μm ~ 135 μm。而图 1 (b) 则表明, 该球形颗粒实际上是由粒径小于 2 μm 的细小 Al₂O₃ 一次颗粒经造粒形成的二次颗粒。一般而言, 球形形貌的粉体往往具有良好的流动性, 有利于提高 Al₂O₃ 粉体的成型性和生坯密度。

1.2 坯体成型

称取 0.25 g Al₂O₃ 粉末装入不锈钢模具, 经 30 MPa 干压成型后再于 200 MPa 下冷等静压成型, 获得尺寸为 φ4.97 mm × 5.08 mm 的圆柱状陶瓷坯体。

1.3 样品烧结收缩曲线的测量

实验采用光学非接触法在线测量材料的烧结收缩曲线, 其原理图如图 2 所示。所用测量设备为可视化高温形变分析仪 (TA-16A01, 天津中环电炉股份有限公司)。该设备主要由烧结系统、光学成像系统及数据记录与处理系统三部分组成。仪器测量温度范围为室温 ~ 1600°C, 样品加热温区的温度均匀度为 ±6°C, 尺寸测量精度达 10 μm。材料烧结收缩曲线测量方法如下: 将样品放置于测试支架上, 分别以 2.5°C/min、5°C/min 和 10°C/min 的升温速率将样品加热至 1600°C, 随后停止加热, 使样品自然冷却。烧结过程中, 采用远心蓝光光源持续发射平行光束照射在样品上, 使其产生投影,

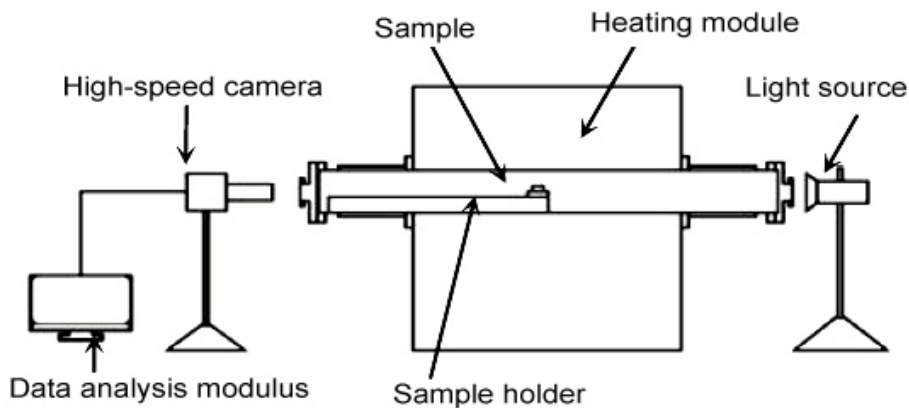


图 2 光学非接触法测量材料烧结收缩曲线工作原理图
 Figure 2 Principle of the optical non-contact method for measuring the shrinkage of the sample during sintering

经过高温滤光片后由高速摄像机接收图像，再由数据记录与处理系统对图像进行分析处理。最终在线获得材料烧结收缩数据。

1.4 表征分析

采用阿基米德排水法对烧结最终所得样品的体积密度进行了测量，并与利用样品烧结收缩数据计算所得的体积密度进行对比。计算过程中，所用 Al_2O_3 的理论密度为 3.97 g/cm^3 。

1.5 表观烧结活化能计算

陶瓷材料的表观烧结活化能是反映陶瓷粉体烧结活性和材料烧结内在机理的重要参数。对于本实验所采用非等温烧结工艺而言，在烧结初期和中期，材料的致密化速率 $d\rho/dt$ 与烧结温度 T 和表观烧结活化能 Q 之间的关系为^[11]：

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{T} \cdot \frac{d\rho}{dT} \quad (1)$$

$$\ln\left(\dot{T} \frac{d\rho}{dT}\right) = \frac{Q}{RT} + C \quad (2)$$

其中， ρ 为材料的体积密度， \dot{T} 为升温速率， R 为气体常数， C 为与材料致密度和晶粒尺寸有关的常数。对式 (2) 进行线性回归分析即可获得材料的表观烧结活化能。

2 结果与讨论

2.1 直径收缩率-烧结温度关系

图3所示为样品直径收缩率与烧结温度的关系曲线。可以看出，以 2.5°C/min 、 5°C/min 和 10°C/min 的升温速率分别将样品加热至 1600°C 后，样品直径的收缩率分别为 -12.58% 、 -11.01% 和 -9.71% 。这说明在非等温烧结条件下，采用较低的升温速率有助于促进样品收缩。注意到在不同升温速率下样品的烧结收缩起始温度均在 1150°C 左右，升温速率对样品的烧结收缩起始温度没有明显影响。

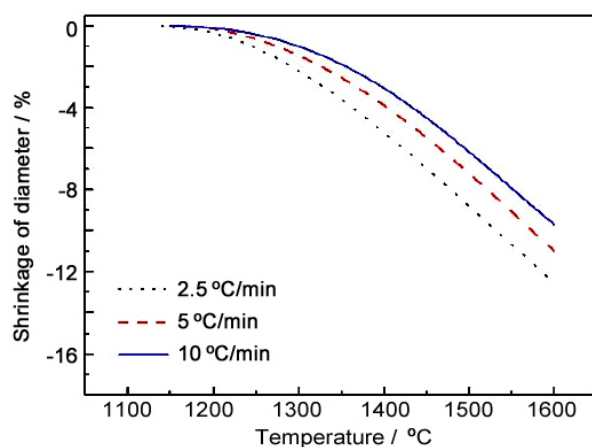


图3 样品直径收缩率随烧结温度的变化关系
Figure 3 Variation of the shrinkage of the diameter with sintering temperature

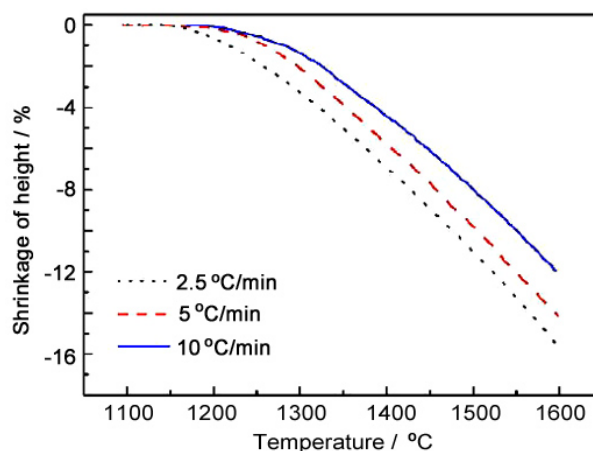


图4 样品高度收缩率随烧结温度的变化关系
Figure 4 Variation of the shrinkage of the height with sintering temperature

2.2 高度收缩率-烧结温度关系

图 4 所示为样品高度方向的收缩率与烧结温度的关系曲线。以 2.5°C/min、5°C/min 和 10°C/min 的升温速率分别将样品加热至 1600°C 后, 样品高度方向的收缩率分别为 -15.73%、-14.14% 和 -12.01%。与相对应的直径方向收缩率对比可知, 无压烧结过程中, Al₂O₃ 陶瓷在直径与高度两个方向的收缩率不同, 其直径方向收缩率略小于高度方向收缩率。也就是说 Al₂O₃ 陶瓷存在非均匀烧缩现象, 这可能是在样品烧结过程中受重力影响所致, 也可能是由于 Al₂O₃ 陶瓷粉体经干压、冷等静压成型后所得生坯内部密度不均匀导致。

2.3 体积收缩率、相对密度变化曲线

陶瓷材料的致密度是其力学性能和物理性能的重要影响因素。通常, 陶瓷材料在烧结过程中的致密度变化规律可依据其体积收缩率来计算。本研究所用 Al₂O₃ 陶瓷坯体为圆柱状试样, 其在烧结过程中的体积收缩率 $\Delta V/V_0$ 及相对密度 D 可由以下公式计算得出:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \left(1 + \frac{\Delta d}{d_0}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{\Delta h}{h_0}\right) - 1 \quad (3)$$

$$D = m \cdot \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right)^{-1} V_0^{-1} \rho_{th}^{-1} \quad (4)$$

其中, $\Delta d/d_0$ 为直径收缩率, $\Delta h/h_0$ 为高度收缩率, m 为样品质量, V_0 为生坯体积, ρ_{th} 为理论密度。

分别根据式 (3) 和式 (4) 计算得到了样品的体积收缩率及样品相对密度随烧结温度的变化关系曲线, 如图 5 和图 6 所示。可以看出, 以 2.5°C/min、5°C/min 和 10°C/min 的升温速率将样品加热至 1600°C 后, 样品的体积收缩率分别为 -35.59%、-32% 和 -28.35%, 对应的样品相对密度分别为 99.2%、93.96%、89.18%。这一结果说明在非等温烧结条件下, 采用较低的升温速率有助于促进样品收缩, 从而提高烧结所得 Al₂O₃ 陶瓷的致密度。

为验证依据样品收缩率计算所得相对密度的准确性, 本研究采用排水法测量了 1600°C 烧结所得样品的体积密度, 并计算出其相对密度, 结果列于表 1。可以看出, 依据样品收缩率计算所得的相对密度与排水法所测得的结果度基本一致。

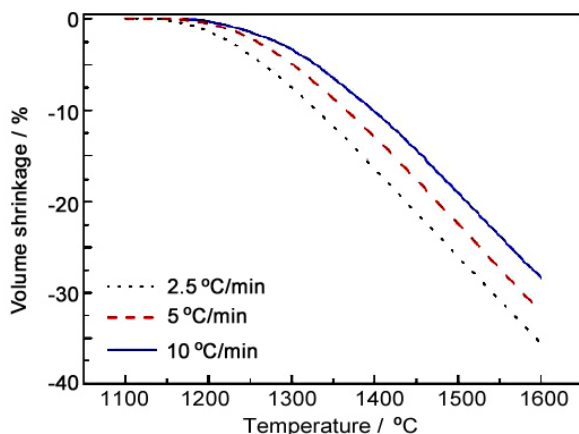


图 5 样品体积收缩率随烧结温度的变化关系
Figure 5 Variation of the volume shrinkage of the samples with sintering temperature

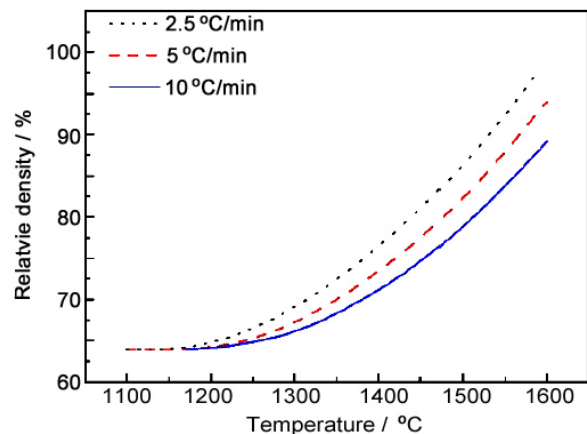


图 6 样品相对密度随烧结温度的变化关系
Figure 6 Variation of the relative density of the samples with sintering temperature

表 1 排水法测量 1600°C 无压烧结样品的体积密度及相对密度
Table 1 The density and relative density of the samples pressureless sintered at 1600°C measured by Archimedes' method

| Sample | Heating rate / °C·min ⁻¹ | Density / g·cm ⁻³ | Relative density / % |
|------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------|
| Green body | — | 63.8 | 63.7 |
| 1# | 2.5 | 99.9 | 99.8 |
| 2# | 5 | 93.9 | 93.6 |
| 3# | 10 | 89.2 | 88.7 |

2.4 表观烧结活化能

根据上述所得 Al₂O₃ 陶瓷相对密度-温度关系数据及式 (2), 计算、绘制了 $\ln(T\dot{T}d\rho/dT) \sim 1/T$ 关系图, 如图 7 所示。通过对 $\ln(T\dot{T}d\rho/dT) \sim 1/T$ 关系曲线进行线性回归分析, 计算得到实验所用 Al₂O₃ 陶瓷粉体表观烧结活化能为 460 kJ/mol ± 22 kJ/mol。Wang 等人^[11]采用接触式方法测定了 Al₂O₃ 陶瓷在非等温烧结过程中的单向线收缩曲线, 并计算得出了材料的表观烧结活化能为 440 kJ/mol ± 40 kJ/mol。本研究所用 Al₂O₃ 陶瓷粉体的表观烧结活化能与文献报道值基本一致, 初步证明了本研究所采用的光学非接触法适用于研究材料在烧结过程中的非均匀收缩行为。

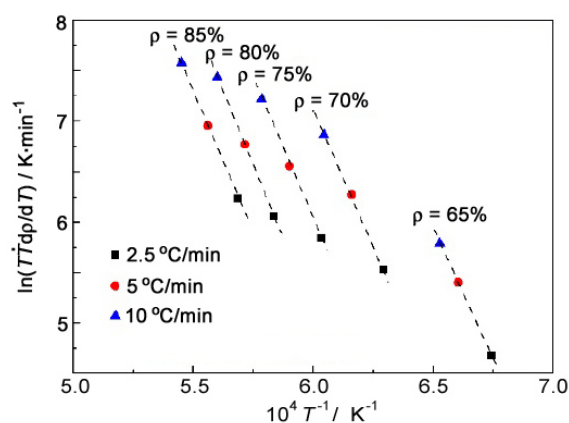


图 7 无压烧结 Al₂O₃ 陶瓷的 $\ln(T\dot{T}d\rho/dT) \sim 1/T$ 关系曲线

Figure 7 $\ln(T\dot{T}d\rho/dT) \sim 1/T$ relationship for pressureless sintering of Al₂O₃ ceramics

3 结 论

(1) 实验所用 Al₂O₃ 陶瓷粉体经干压、冷等静压成型后, 所得坯体在烧结过程中存在非均匀收缩现象, 其沿直径与高度两个方向的收缩率不同。光学非接触法适用于研究材料在烧结过程中的非均匀收缩行为。

(2) 采用光学非接触法测定材料的烧结收缩曲线, 具有简便、高效的特点。基于该方法测量所得材料在不同维度的线收缩率, 可以方便地计算出材料的体积收缩率-温度关系、致密度-温度关系及表观烧结活化能。

参考文献

- [1] 秦麟卿, 吴伯麟, 谢济仁, 等. 耐磨氧化铝研磨球的生产和应用[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23 (3): 12–14.
- [2] 范磊, 陈华辉, 宫学源, 等. 不同润滑条件下氧化铝陶瓷衬板的磨损机制[J]. 润滑与密封, 2008, 22 (11): 16–20.
- [3] KUMAR AS, DURAI AR, SORNAKUMAR T. The effect of tool wear on tool life of alumina-based ceramic cutting tools while machining hardened Martensitic stainless steel [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 173 (2): 151–156.
- [4] 付伟峰, 唐竹兴, 朱庆芳, 等. Al₂O₃ 球阀的研制[J]. 现代技术陶瓷, 2007, (2): 6–9.

- [5] GARINO J, RAHAMAN MN, BAL BS, 等. 现代氧化铝陶瓷应用于全髓关节置换术的可靠性[J]. 国际骨科学杂志, 2009, 30 (2): 89–92.
- [6] 孟范成, 张晓磊, 张英, 等. 人工关节滑液条件下细晶氧化铝陶瓷摩擦磨损性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41 (7): 890–894.
- [7] 邓斌, 张少锋, 温宁. 3 种牙科全瓷底层材料透射率的对比测定[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2004, 5 (4): 237–239.
- [8] 易海兰, 蒋志君, 毛小建, 等. 透明氧化铝陶瓷的研究新进展[J]. 无机材料学报, 2010, 25 (8): 795–800.
- [9] 张兆生, 卢振亚, 陈志武, 等. 电子封装用陶瓷基片材料的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22 (11): 16–20.
- [10] ZHANG T, LEI Y, YIN J, et al. Effects of pores on dielectric breakdown of alumina ceramics under AC electric field [J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (11): 13951–13957.
- [11] WANG J, RAJ R. Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 75 (5): 1172–1175.
- [12] LI D, ZHU HL, CHEN SQ, et al. Densification behaviour and microstructure evolution of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoceramics during pressureless sintering [J]. *Materials Technology*, 2008, 23 (3): 145–147.
- [13] 刘新, 李筱瑜, 陈长云. MLCC 制作过程中分层开裂原因分析[J]. 电子工艺技术, 2011, 32 (6): 335–337.
- [14] SUN L, SNELLER A, KWON P. Fabrication of alumina/zirconia functionally graded material: from optimization of processing parameters to phenomenological constitutive models [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 488 (1–2): 31–38.