

文章编号: 1000-2278(2003)02-0120-05

陶瓷材料的烧结方法

李县辉 孙永安 张永乾

(洛阳轴研科技股份有限公司, 471039)

摘要

陶瓷材料的烧结方法是决定其最终性能的关键技术, 本文系统的介绍、分析了目前陶瓷材料所采用的各种烧结方法的机理、工艺、影响因素、特点及其使用范围, 为陶瓷材料烧结方法的选择提供参考。

关键词: 陶瓷材料, 烧结方法

中图分类号: TQ174.1 文献标识码: A

THE SINTERING METHODS OF CERAMIC MATERIALS

Li Xianhui Sun Yongan Zhang Yongqian

(Luoyang Bearing Science & Technology Co. Ltd, 471039)

Abstract

The sintering methods of ceramic materials are the very important technic which decide product's final performance. This article is introducing and analyzing the principle, technic, influence factor, characteristic and applied scope of every sintering methods, and provides the reference for the selection of sintering methods to different ceramic materials.

Keywords sintering methods, ceramic materials

1 前言

作为“面向二十一世纪的新材料”, 陶瓷材料的开发与研究是目前世界各主要工业国共同共注的焦点之一。烧结是陶瓷材料坯件生产的最后一道工序, 也决定着坯件的最终性能。因而, 谨慎的选择烧结方法、严格的控制烧结过程是十分重要的。

2 陶瓷材料的烧结方法

陶瓷材料的烧结方法一般可分为: 常规烧结、反应烧结、气氛压力烧结、热压烧结、热等静压烧结、微波烧结、放电等离子烧结及高温自蔓延烧结等。

2.1 常规烧结(Common Sintering)

常规烧结一般采用常规加热方式, 在传统电炉中进行, 是目前陶瓷材料生产中最常采用的烧结方法。

由于纯的陶瓷材料有时很难烧结, 所以性能允许的条件下, 通常引入一些烧结助剂, 以期形成部分低熔点的固溶体、玻璃相或其他液相, 促进颗粒的重排和粘性流动, 从而获得致密的产品, 同时也可以降低烧结温度。在氧化铝的烧结中加入 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 等可形成固溶体, 这类氧化物有与氧化物相近的晶格常数, 同时是变价氧化物。由于变价作用, 使氧化铝内部产生晶体缺陷, 活化晶格, 促进烧结。例如: 加入 0.5~1% 的 TiO_2 , Ti^{4+} 和 Al^{3+} 的离子半径相近 ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.064\text{nm}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.057\text{nm}$), 因此 Ti^{4+} 极易取代 Al^{3+} 而形成 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体, 并引起晶格畸变。另外为了达到

收稿日期: 2002-12-05

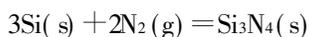
电荷平衡,必定会留下空位,这就更有利于烧结。同时,当 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 到高温时, Ti^{4+} 会还原为 Ti^{3+} , 而 Ti^{3+} 的离子半径更大($r_{\text{Ti}^{3+}} = 0.069\text{nm}$), 这使得 Al_2O_3 晶格的歪斜、扭曲比 Ti^{4+} 引起的更严重。由于 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 的综合作用,可使烧结温度降低 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 。在 Si_3N_4 的烧结中可加入适量的 MgO 、 Y_2O_3 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、稀土元素氧化物 (La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 等)及碳化物、氮化物、硅化物添加剂。

尽可能的降低粉末粒度也是促进烧结的重要措施之一。因为粉末越细,表面能越高,烧结越容易。例如:普通 TiO_2 的烧结温度为 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$, 用四乙醇钛为原料制得的粒度为 $0.3\mu\text{m}$ 的 TiO_2 , 其烧结温度为 1050°C , 用四异丙醇钛为原料制得的粒度为 $0.15\mu\text{m}$ 的 TiO_2 , 其烧结温度为 800°C , 比普通粉末降低 500°C 。烧结温度的降低不仅仅使生产容易进行,经济上合算,而且常常可以改善产品的性能。^[2]

对于普通性能要求的陶瓷材料及制品,常规烧结是最方便、经济、可行的烧结方法。但是由于陶瓷材料极难烧结,常规烧结通常引入低温的晶间玻璃相以提高其烧结性能,这对高温结构陶瓷来说是不利的,而且其致密化也受工艺限制,不能充分满足高性能产品的需求。

2.2 反应烧结 (Reaction Sintering, RS)

反应烧结仅局限于少量几个体系:氮化硅、氧氮化硅、碳化硅等。氮化硅的反应烧结基于如下反应:



将 Si 粉或 Si 与 Si_3N_4 粉的混合粉末成型后在 1200°C 左右通 N_2 进行预氮化,机加工成所需零件,然后在 1400°C 左右进行最终氮化烧结。Si 粉压坯一般有 $30 \sim 50\%$ 的孔隙度, Si 粉氮化有 22% 的体积增量,因此整个压坯在烧结过程中的形状和尺寸基本不变。烧结坯仍有 $15 \sim 30\%$ 的孔隙度和 $1 \sim 5\%$ 的残留 Si。

反应烧结的优点是不需添加额外的添加物,因此高温下材料的强度不会明显降低;产品的外形和尺寸基本不变,可以制得形状复杂尺寸精确的制品;要把两个零件焊接在一起,只需将其连接在一起进行氮化即可;同时工艺简单、经济,适合大批量生产。缺点是烧结坯密度低,材料力学性能不高。^[3]

2.3 气氛压力烧结 (Gas-Pressure Sintering, GPS)

气氛压力烧结采用专门的气氛压力烧结炉,在高温烧结过程中设定的时间段内施加一定压力的气氛,以满足部分特殊陶瓷材料的烧结要求。 Si_3N_4 陶瓷具

有优异的综合性能,但在高温情况下如不采用有效防护措施, Si_3N_4 在烧结完成之前业已升华分解。最常用的方法是提高氮气气氛压力,例如氮化硅的气压烧结。将 Si_3N_4 刀片坯体在真空状态下升温至 400°C , 加入 2MPa 的 N_2 保护;然后升温至 1750°C 时保温 1h, 随炉冷却。在烧结中,前期的真空有利于坯体水分的排除及进一步彻底排胶,后期的氮气压一方面可防止氮化硅的分解,另一方面有利于窑炉内的温度均匀。气压烧结后坯体的密度可达理论密度 $93 \sim 98\%$ 。埋粉也可以抑制 Si_3N_4 在高温下的热分解,常见的埋粉为 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN} + \text{MgO}$ 或与烧结体同组分的粉料加入氮化硼的混合物等。另外,一些氧化物制品特别是某些半导体陶瓷烧结时,气氛中的氧分压十分重要^[4]。

气氛压力烧结满足了部分特殊陶瓷材料的烧结需要,如防分解。同时在保温阶段后期,一定压力的气氛对烧结体产生一个类似于热等静压过程的均向施压过程,有利于烧结材料性能的进一步提高。故被国内绝大多数氮化硅制品厂家采用。

2.4 热压烧结 (Hot-Pressing, HP)

热压烧结采用专门的热压机,在高温下单相或双相施压完成。温度与压力的交互作用使颗粒的粘性和塑性流动加强,有利于坯件的致密化,可获得几乎无孔隙的制品,因此热压烧结也被称为“全致密工艺”,同时烧结时间短,温度低,晶粒长大受到抑制,产品性能得到提高。 Si_3N_4 材料的热压烧结在石墨模具中进行,温度 $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$, 压力 $20 \sim 30\text{MPa}$, 保压时间 $20 \sim 120\text{min}$, 整个过程在氮气气氛中进行,热压氮化硅制品密度高,气孔率接近零,弯曲强度 1000MPa , 断裂韧性 $5 \sim 8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 强度在 $1000 \sim 1100$ 的高温下仍保护不下

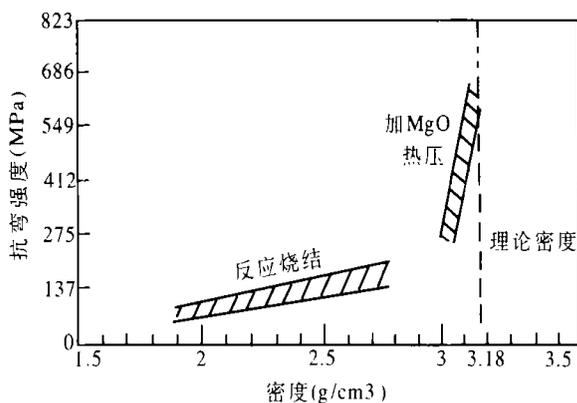


图1 热压、反应烧结氮化硅性能对比^[6]

Fig. 1 The comparison of RS and HP

降。^[6]热压烧结与反应烧结工艺性能对比见图 1。

但是热压烧结只能制造形状简单的制品,同时热压烧结后微观结构具有各向异性,导致使用性能也具有各向异性,限制了其使用范围。此外,由于硬度高,热压制品的后续加工特别困难。

2.5 热等静压烧结(Hot Isostatic Pressing, HIP)

热等静压烧结采用专门的热等静压机,在高温下各向均匀施压完成。由于热等静压烧结技术对包套材料及技术要求较高,因此通常用于制造形状简单的产品且生产效率低。但利用热等静压烧结气压烧结过的陶瓷制品,则不需要包套。例如:当陶瓷刀片坯体密度大于 93%时,开口气孔基本完全消除,可在坯体表面自然形成包套,因此刀片坯体可直接置于热等静压烧结炉内进行处理。在处理过程中,以氮气作为加压介质,加压 150MPa,升温至 1650℃,保温 1h,随炉冷却。经过热等静压烧结处理,刀片的密度可达理论密度的 99.5%以上,坯体强度在气压烧结的基础上可增加 50~200MPa,显微硬度提高 0.1~0.5GPa。热等静压烧结处理前后陶瓷刀片的性能对比见表 1。

表 1 HIP 处理前后陶瓷刀片的性能对比^[7]

Table 1 The comparison of ceramic cutting tool's property before and after HIP

指标	密度 (g/cm ³)	硬度 (HV)(GPa)	韧性 (MPa·m ^{1/2})	强度 (MPa)
处理前	3.245	16.50	6.67	695
处理后	3.283	17.17	7.06	773

据日本学者报导, SiC 和 SiC-TiC 陶瓷的表面裂纹和开口孔隙在 1850℃, 200MPa 的 N₂ 气氛下进行热等静压烧结处理可以愈合。这样处理后的 SiC 基陶瓷的性能大为改善,例如 SiC+3%Al₂O₃ 陶瓷的抗弯强度和冲击韧性分别从 582MPa、5.7MPa·m^{1/2} 增加至 907MPa、8.4MPa·m^{1/2}^[8]。

热等静压烧结的产品密度均匀,机械性能优异,且各向同性,是高性能陶瓷制品的常用烧结方法。采用无包套热等静压烧结工艺,坯体不受形状影响,特别适合复杂形状零件,且单炉处理量大,平均成本低。但是热等静压烧结设备昂贵,一次性投资较大。

2.6 微波烧结(Microwave Sintering, MS)

近十年来,微波技术在陶瓷材料中的应用越来越受到人们的关注。微波烧结是一种利用电解质在高频

电场中的介质损耗,将微波能转变为热能而进行烧结,微波烧结具有许多常规烧结无法实现的优点,如高效、无污染、整体快速加热、烧结温度低、材料的显微结构均匀,能获得特殊结构或性能的材料等,具有良好的发展前景。根据微波能的利用形式,微波烧结可分为:微波加热烧结,微波等离子烧结,微波一等离子分布烧结等。

2.6.1 微波加热烧结

微波加热与常规加热模式不同,前者是依靠微波场中介质材料的极化损耗产生本体加热,因此微波加热温度场均匀,热应力小,适宜于快速烧结。并且微波电磁场作用促进扩散,加速烧结过程,可使陶瓷材料晶粒细化(表 2),有效抑制晶粒异常长大,提高材料显微结构的均匀性。采用微波烧结 ZrO₂ 增韧莫来石,所用烧结温度仅为 1350℃,比其对应的常规烧结温度降低 250℃以上,且微波烧结的陶瓷晶粒更细小、均匀,晶界强度更高^[10]。

表 2 微波烧结与常规烧结晶粒尺寸比较(μm)

Table 2 The comparison of grains measure between common sintering and MS

	纯 Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	ZrO
微波烧结	2.6~2.9	0.5	2.3	5~6
常规烧结	3.5~4.0	1.0	3.5	10

微波烧结是一种“整体性”加热,由于大多数陶瓷材料对微波具有良好的透度,因此微波加热是均匀的,从理论上讲,加热速度可达 300℃/min 甚至更高。但在实际加热过程中,样品表面有辐射散热,且温度越高,热损失越大,如果没有合适的保温装置,则加热体内外温差极大,可能导致样品烧结的不均匀,甚至严重开裂,所以要合理设计保温层,尽量减少热量损失,改善加热均匀性。其次,在低温下,低介损物质对微波的能量几乎不吸收,必须采用混合式加热或添加偶合剂直接烧结。

2.6.2 微波等离子烧结

微波等离子烧结是通过微波电离气体形成等离子体,然后等离子体加热生坯得到致密的陶瓷烧结体。由于快速加热,减小了表面扩散(主要发生在传统烧结的低温阶段)引起的晶粒粗化,为晶界扩散和体积扩散提供了较强的驱动力和较短的扩散途径,从而导致陶瓷显微结构的细化,促进坯体的快速致密。Kin 和

Johnson 利用微波等离子烧结颗粒直径为 $0.3\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其中添加 0.25% 的 MgO , 升温速度为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$, 获得烧结体的相对密度达 99.5% ^[11]。

微波等离子烧结升温快, 致密化迅速, 烧结体性能良好, 但是部分烧结机理目前尚不清楚, 有待进一步深入研究。

2.6.3 微波一等离子分步烧结

微波加热烧结受材料对微波吸收能力的强烈影响。只有达到某一临界温度后吸收能力才明显增加。微波等离子烧结不受介质电性能的影响, 但大量等离子气体在常温常压下难以激励, 负压等离子体又极易在高温下导致样品的大量挥发, 同样有很大不足。微波等离子分步烧结结合两者优点, 首先直接用微波的能量把陶瓷生坯加热到特定温度, 然后利用微波的能量将气体激励成等离子体, 等离子体继续加热陶瓷坯体到烧结温度, 形成致密、均匀的烧结体。因此原则上适宜于烧结各种陶瓷。

微波烧结作为一种新型的烧结方法, 能快速达到常规烧结难以达到的高温, 在节能、降低成本方面有巨大的潜力。但由于微波烧结过程本身的复杂性, 许多技术上的问题有待解决和完善, 材料介质特性数据的缺乏和设备的缺乏更是微波烧结技术发展的两大障碍。所以直到现在还没有实现工业化。

2.7 放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)

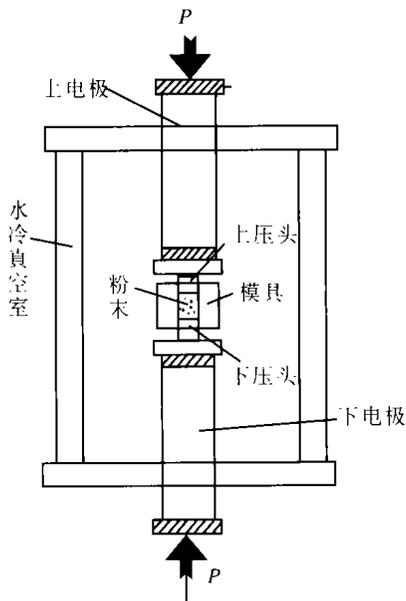


图2 放电等离子烧结原理图
Fig. 2 The principle figure of SPS

放电等离子烧结是一种新型的材料烧结技术, 除具有热压烧结的特点外, 其主要特点是利用体加热和表面活化, 实现材料的超快速致密化烧结。因其具有非常高的热效率, 可在相当短的时间内使被烧结体达到致密, 对于烧结难烧结材料有独特的优势。放电等离子烧结的原理见图2。

TiB_2 陶瓷具有优异的性能, 但由于其极强的共价键, 使其烧结非常困难。利用传统的烧结方法很难将其烧结致密。采用常压烧结工艺, 在 2400°C 下烧结 60min , 其相对密度仅为 91% , 采用热压烧结工艺在 1800°C 下烧结 2h , 其相对密度也只能达到 97% 以上。而采用放电等离子烧结新技术, 在 1500°C , 保温 3min , 烧结体相对密度达 98.5% 。但是由于在烧结过程中, 坯体的上下端及边缘存在高温区, 首先致密, 所以烧结体产生硬度、密度分布不均^[13]。

陶瓷与金属的层状梯度材料在特殊场合有着非常重要的用途。采用放电等离子烧结方法: 压力 $20 \sim 40\text{MPa}$, 温度 $1243 \sim 1293\text{K}$, 升温速率 $50\text{K}/\text{min}$, 真空状态, 目前已批量生产出了 $\Phi 150\text{mm}$, 厚 15mm , 11 层的 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})/\text{SUS410L}$ 梯度材料, 其中 ZrO_2 的体积分数沿径向由内向外呈 $100\%, 90\%, 80\%, 70\%$, 逐步递减至 0 , 即纯金属, 实现了材料与功能的完美过渡。^[14]

放电等离子烧结的显著特点是: 升温速率快, 烧结时间短, 烧结温度低和能耗少, 现已被应用于烧结金属、陶瓷、复合材料以及功能梯度材料等。尤其是其快速升温的特点, 可作为制备纳米材料的有效手段。

2.8 高温自蔓延烧结(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)^[15]

高温自蔓延烧结实质是利用燃烧反应所产生的热量进行烧结和致密化。烧结可以在大气、真空或高压容器中进行。目前应用最成功的是高温自蔓延-离心

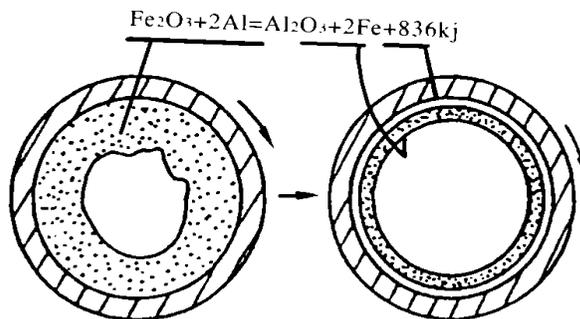
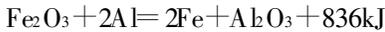


图3 高温自蔓延-离心法原理图
Fig. 3 The principle figure of SHS

法生产制备陶瓷复合钢管。20 世纪 80 年代日本学者 Odawara 曾利用该技术制备出长 5.5m, 内径 165mm 的大尺寸陶瓷内衬复合钢管, 该产品在输送铝液和地下热水等工业领域得到了成功的应用(见图 3)。将高放热的铝热剂置于钢管中, 在高速旋转的离心力作用下, 铝热剂紧贴在钢管的内壁, 点燃铝热反应如下:



反应放出的巨大热量使反应产物瞬间处于熔融状态。在离心力的作用下, 密度高的 Fe 液与密度低的 Al_2O_3 相互分离, Fe 形成中间层, Al_2O_3 形成内衬陶瓷层, 从而形成钢管+金属中间层+陶瓷内衬三层结构的复合钢管。其中离心力的大小应控制在 50~200G 之间, 离心力太小, 陶瓷与金属不能很好分离; 离心力太大, 金属层和陶瓷层分界明显, 层间结合力变差, 同时陶瓷层容易产生裂纹。另外铝热剂的粒度与添加量、添加剂、预热温度等因素都影响着反应的进行。

自蔓延铝热—离心技术工艺简单, 成本低廉, 节约能源。用该技术生产的陶瓷内衬复合钢管在矿山、能源的领域得到广泛应用。另外高温自蔓延烧结还可以进行陶瓷涂层和陶瓷焊接。

3 结束语

陶瓷材料是当前材料行业最具生命力的一种新材料, 决定其最终产品性能的烧结方法很多, 同时也各有其特定的适用领域。根据具体制品及性能要求合理选择恰当的烧结方法, 是整个陶瓷材料生产中的一个关键环节。

参 考 文 献

- 1 邱关明等编. 新型陶瓷. 北京: 兵器工业出版社, 1993: 86—87
- 2 古方乐. 采用 GPS+HIP 生产工艺制造 Si_3N_4 基陶瓷刀片. 陶瓷学报, 2001. 9: 180—183
- 3 王零森等编. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998: 106
- 4 王零森等. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998: 175—176
- 5 金志浩, 高积强, 乔冠军编. 工程陶瓷材料. 西安: 西安交通大学出版社, 2000: 153
- 6 苏云卿, 李衍林等译. [日]耐火物技术协会编. 日本耐火材料, 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 7 古方乐. 采用 GPS+HIP 生产工艺制造 Si_3N_4 基陶瓷刀片. 陶瓷学报, 2001. 9: 180—183
- 8 邬荫芳. 热等静压技术的新进展——HIP 国际会议情况简介. 硬质合金, 2000. 6: 115—119
- 9 朱文玄, 吴一平等. 微波烧结技术及其进展. 材料科学与工程, 1998. 2: 61—64
- 10 宋澄宇, 蔡杰, 温树林. 中国科学院高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室年报, 1992—1993: 240
- 11 J. S. Kim, D. S. Johnson. Plasma Sintering of Alumina. Am. Ceram. Soc. bull, 1983. 62: 620—622
- 12 罗锡裕. 放电等离子烧结的最新进展. 粉末冶金工业, 2001. 12: 7—16
- 13 婷婷, 付正义, 张东明. 放电等离子 (SPS) 快速烧结 TiB_2 陶瓷. 陶瓷学报, 2001. 9: 129—132
- 14 Tokita M. Proceedings of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials [R], 1999: 23—33
- 15 王双喜, 梁开明, 张献辉, 于川, 顾守仁. SHS 铝热—离心技术的研究进展. 粉末冶金技术, 2001. 19(5): 303—308