

文章编号: 1000-2278(2002)04-0246-05

透明陶瓷的研究现状与发展展望

刘军芳 傅正义 张东明 张金咏

(武汉理工大学)

摘 要

简要地论述了国内外对透明陶瓷的研究现状,重点介绍了透明陶瓷制备中出现的新方法和新工艺,探讨了气孔和晶界组织结构等因素对透明陶瓷的透光性能的影响,并对透明陶瓷研究的发展提出了自己的看法。

关键词: 透明陶瓷, 制备工艺, 气孔率

中图法分类号: TQ174.75⁺8 文献标识码: A

THE RESEARCH SITUATION AND DEVELOPMENT PROSPECT OF TRANSPARENT CERAMICS

Liu Junfang Fu Zhenyi Zhang Dongming Zhang Jinyong

(Wuhan University of Science and Technology)

Abstract

The current research situation for transparent ceramics was introduced. It mainly focused on the new method and new technology appeared in the transparent ceramics preparing. Meanwhile it simply discussed the effect of pores and grain boundary organization structure on the transmittance of transparent ceramics, and at the same time the author present her own opinion.

Keywords transparent ceramics, preparation technics, porosity

1 前 言

自1962年R. L. Coble首次报导成功地制备了透明氧化铝陶瓷材料以来,为陶瓷材料开辟了新的应用领域。这种材料不仅具有较好的透明性,且耐腐蚀,能在高温高压下工作,还有许多其他材料无可比拟的性质,如强度高、介电性能优良、低电导率、高热导性等,所以逐渐在照明技术、光学、特种仪器制造、无线电子技术及高温技术等领域获得日益广泛的应用^[1]。近38年来,世界上许多国家,尤其是美国、日本、英国、俄罗斯、法国等对透明陶瓷材料作了大量的研究工作,先

后开发出了 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ThO_2 、 ZrO_2 等氧化物透明陶瓷以及 AlN 、 ZnS 、 ZnSe 、 MgF_2 、 CaF_2 等非金属氧化物透明陶瓷^[2-3]。

2 透明陶瓷的制备工艺

透明陶瓷的制备过程包括制粉、成型、烧结及机械加工的过程。为了达到陶瓷的透光性,必须具备以下条件^[4]: (1) 致密度高; (2) 晶界没有杂质及玻璃相,或晶界的光学性质与微晶体之间差别很小; (3) 晶粒较小而且均匀,其中没有空隙; (4) 晶体对入射光的选择吸收很小; (5) 无光学各向异性,晶体的结构最好是立方

收稿日期: 2002-03-06

作者简介: 刘军芳, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 430070

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

晶系;(6)表面光洁度高。因此,对制备过程中的每一步,都必须精确调控,以制备出良好的透明陶瓷材料。

2.1 粉料制备

透明陶瓷的原料粉有四个要求^[5]:(1)具有较高的纯度和分散性;(2)具有较高的烧结活性;(3)颗粒比较均匀并呈球形;(4)不能凝聚,随着时间的推移也不会出现新相。传统的粉料制备方法主要有固相反应法、化学沉淀法、溶胶—凝胶法以及不发生化学反应的蒸发—凝聚法(PVD)和气相化学反应法。除此之外,新的陶瓷制粉工艺也不断的涌现出来,如激光等离子体法、喷雾干燥法和自蔓延法等。

制备粉料的方式对陶瓷的透光性有很大的影响。金属氧化物球磨方法制备粉料,粉料的细度不能得到保证,固相反应时,粉料的活性低,颗粒粗,即使采用热压法烧结,也不易形成高密度的陶瓷,且陶瓷的化学组成和均匀性差。而化学工艺制备粉料的显著特点是能获得纯度、均匀、细颗粒的超微粉,合成温度显著下降,这种粉料制备的陶瓷,其致密度可达理论密度的99.9%或更高。一般的化学方法,包括沉淀法、溶胶—凝胶法等制备出的原料粉具有高的分散度,从而保证其良好的烧结活性。这是因为高的分散度的颗粒具有较大的表面能,而表面能是烧结的动力,同时用化学方法制备陶瓷原料粉能较好的引入各类添加剂。例如,人工晶体研究所的黄存新等就是采用金属醇盐法合成尖晶石超细粉末。他们将金属铝和镁分别与异丙醇、乙醇反应生成醇盐化合物,再将其混合、水解、干燥、高温煅烧,即得到性能良好的尖晶石粉料以制备透明铝酸镁陶瓷^[6]。

激光气相法是利用当光与物质发生相互作用时,物质的原子或分子将吸收某些特定波长的光子而处于激发态,这些激发态的原子或分子进行重新组合,从而发生化学反应的原理,采用合适的光照射反应物分子提供活化能,使其活化。提供能量的方式很多,但在通常的方法中所提供能量的能谱分布很宽,除了采用特种催化剂外,是有很好的选择性的。由此而导致的化学反应过程往往包含着某些不需要的副反应,从而影响产物的纯度。由于激光单色性好,谱线很窄,光强极高,用激光辐射为反应系统提供能量,可大大改善反应的选择性,提高生成物纯度。在陶瓷粉末的激光合成技术中,所采用的激光器是CO₂,其辐射是在红外波段内,例如蔺恩惠等人就是采用脉冲CO₂激光作辐射光源,以TiCl₄以及O₂作反应物,利用脉冲红外激光诱发的自由基反应成功地合成了TiO₂纳米粉。其工艺

简单,成本较低,产品的质量较高,是很有发展前途的方法之一^[7]。

自蔓延高温合成法(SHS)是指对于放热反应的反应物,经外热源点火而使反应启动,利用其放出的热量,使反应自行维持,并形成燃烧波向下传播。其反应物可以是粉末、液体或气体。由于反应的速度极快,产物经过温度骤变的过程,处于亚稳态,粉末的烧结活性高,反应中的高温使易挥发的杂质挥发,从而得到较纯净的产物。其装置图如图1。

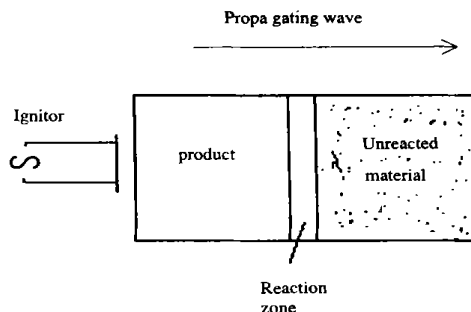


图1 SHS 反应过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SHS reaction process

SHS 法制备粉料优于传统的方法,其优点在于:

(1) 纯度高,SHS 法经过一个高温过程,许多杂质尤其是有有机物在高温下挥发,而粉料表面的氧化膜也被还原;(2) 活性大,SHS 法反应迅速,合成过程中温度梯度大,产品中有可能出现缺陷集中相和亚稳相,产物的活性大大提高,易于进一步烧结致密化。例如上海硅酸盐研究所的张宝林、庄汉锐等人就是以铝粉、高压氮气为原料,将铝粉、氮化铝粉稀释剂以及氯化铵和氟化氢的混合物置于有机球磨桶中,以氮化铝球为球磨弹子,干混,然后在高压容器中,氮气压力下,以钛粉为引火剂,用通电钨线圈点火,使铝粉与氮气发生燃烧,用SHS 法反应生成高氮含量、低氧含量的氮化铝粉^[8]。

2.2 成型技术

透明陶瓷成型可以采用各种方法,如泥浆浇注、热塑泥浆压铸、挤压成型、干压成型以及等静压成型等。

干压成型是将粉料加少量结合剂,经过造粒然后将造粒后的粉料置于钢模中,在压力机上加压形成一定形状的坯体。干压成型的实质是在外力作用下,借助内摩擦力牢固的把各颗粒联系起来,保持一定的形状。实践证明,坯体的性能与加压方式、加压速度和保压时间有较大的联系。干压成型具有工艺简单、操作方便、周期短、效率高、便于实行自动化生产等优点,而

且制出的坯体密度大, 尺寸精确, 收缩小, 机械强度高, 电性能好。但干压成型也有不少缺点, 如模具磨损大, 加工复杂, 成本高, 加压时压力分布不均匀, 导致密度不均匀和收缩不均匀, 以致产生开裂、分层等现象。

等静压成型是利用液体介质不可压缩性和均匀传递压力性的一种成型方法, 它将配好的坯料装入塑料或橡胶做成的弹性模具内, 置于高压容器中, 密封后, 打入高压液体介质, 压力传递至弹性模具对坯体加压。等静压成型有如下特点: (1) 可以生产形状复杂、大件及细长的制品, 而且成型质量高; (2) 成型压力高, 而且压力作用效果好; (3) 坯体密度高而且均匀, 烧成收缩小, 不易变形; (4) 模具制作方便, 寿命长, 成本较低; (5) 可以少用或不用粘接剂^[9]。

2.3 烧结方法

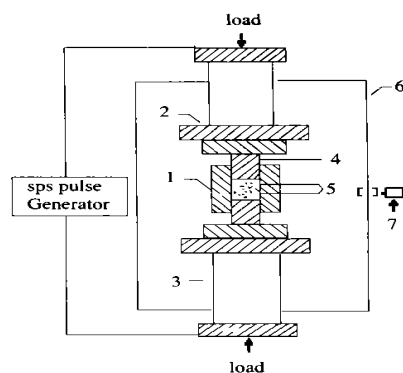
透明陶瓷的烧结方法多种多样, 最常用的是常压烧结, 这种方法生产成本低, 是最普通的烧结方法。除此之外, 人们还采用不少特种烧结方法, 如热压烧结、气氛烧结、微波烧结及 SPS 放电等离子烧结技术。

热压烧结是在加热粉体的同时进行加压, 因此烧结主要取决于塑性流动, 而不是扩散。对于同一种材料而言, 压力烧结与常压烧结相比, 烧结温度低得多, 而且烧结体中气孔率也低; 另外由于在较低的温度下烧结, 就抑制了晶粒的成长, 所得的烧结体致密, 且具有较高的强度。热压烧结的缺点是加热、冷却时间长, 而且必须进行后加工, 生产效率低, 只能生产形状不太复杂的制品。

气氛烧结是透明陶瓷常用的一种烧结工艺。为了使烧结体具有优异的透光性, 必须使烧结体中气孔率尽量降低(直至零)。但在空气中烧结时, 很难消除烧结后期晶粒之间存在的孤立气孔, 相反, 在真空或氢气中烧结时, 气孔内的气体被置换而很快地进行扩散, 气孔就易被消除。除了 Al_2O_3 透明陶瓷外, MgO 、 BeO 、 Y_2O_3 等透明陶瓷均可以采用气氛烧结。

微波烧结是利用在微波电磁场中材料的介电损耗使陶瓷及其复合材料整体加热至烧结温度而实现致密化的快速烧结的新技术。微波烧结的速度快、时间短, 从而避免了烧结过程中陶瓷晶粒的异常长大, 最终可获得高强度和高致密度的透明陶瓷。微波烧结工艺中的关键是如何保证烧结试样的温度均匀性和防止局部区域热断裂现象, 这可以从改进电场的均匀性和改善材料的介电、导热性能等方面考虑。^[10]

放电等离子烧结是 90 年代发展并成熟的一种烧结技术, 其装置示意图如图 2。



1. sintering die; 2. graphite plates 3. ram; 4. graphite punch;
5. sample; 6. on-off pulsed generator; 7. optical pyrometer

图 2 SPS 设备装置图

Fig. 2 Installation diagram of SHS devices

SPS 装置设备非常类似于热压烧结炉, 所不同的是这一过程给一个承压导电模具加上可控脉冲电流, 脉冲电流通过模具, 也通过样品本身, 并有一部分贯穿样品与模具间隙。通过样品及间隙的部分电流激活晶粒表面, 击穿孔隙内残余气体, 局部放电, 甚至产生等离子体, 促进晶粒间的局部结合, 通过模具的部分电流加热模具, 给样品提供一个外在加热源。所以, 在 SPS 过程中样品同时被内外加热, 加热可以很迅速。又因为仅仅模具和样品导通后得到加热, 截断后它们即实现快速冷却, 冷却速度可达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上^[11-12]。

作为一种烧结新技术, SPS 在透明陶瓷的制备领域内还没有深入的研究, 笔者所在的实验室从日本进口了一台 SPS 设备, 本人正致力于有关 SPS 在透明陶瓷制备中的应用研究。利用 SPS 技术进行透明陶瓷的烧结, 其优点在于 SPS 烧结技术的快速升温特性, 有利于控制晶粒的异常长大, 同时模具所给予的压力又促使陶瓷致密化; 但是其缺点在于升温快, 保温时间也比较短, 这样使得气孔的完全排除比较困难, 因为气孔在烧结过程中的移动速度比较慢, 同时, 也有可能致晶粒的发育不完善, 影响其透光性能。有关 SPS 进行透明陶瓷的烧结, 还有待进一步的研究。

3 影响透明陶瓷性能的主要因素

当光通过某一介质时, 由于介质的吸收、散射和折射等效应而使其强度衰减, 对于透明陶瓷而言, 这种衰减除了与材料的化学组成有关外, 主要取决于材料的显微组织结构。若入射光的强度为 I_0 , 试样的厚度为

t, 试样的反射率为 r, 则透过试样的光强度 I 为:^[13]

$$I = \frac{(1-r)^2}{1-r^2} e^{-2\beta t} I_0 \quad (1)$$

式中, $\beta = \alpha + \text{Sim} + \text{Sop}$, 反射率很小时可忽略多次反射, 则式(1)可表示为:

$$I = I_0 (1-r)^2 \exp[-2(\alpha + \text{Sim} + \text{Sop})t] \quad (2)$$

其中, α 为线收缩系数, Sim 为散射系数, Sop 为折射在不连续界面上(如晶界、晶界层等)的散射系数。从式(2)可知, 要获得高的透光率, 必须使 α 、Sim、Sop 各个系数尽可能小或趋于零, 因此透明陶瓷应该没有或尽量减少象气孔和晶界等这样的吸收中心和散射中心, 同时还应是单相的、由均质晶体组成, 并具有较高的光洁度。所以陶瓷的晶界组织结构和残余气孔是影响透明的主要因素。大量研究表明, 原料组成、制粉方式、烧结条件、烧成气氛等不仅影响到陶瓷的致密度, 而且对陶瓷的透光性都有较大的影响^[14]。

3.1 气孔率

透明陶瓷的生产过程就是在烧结过程中完全从材料中排除显微气孔的结果。经固相烧结法制得的一般氧化物陶瓷即使具有很高的密度, 往往也不是透明的, 这是因为其中掺有闭口气孔, 这种气孔通常是在最终烧结阶段因晶粒迅速生长而形成。根据散射中心的大小和 Fresnel 定律, 可将材料对光的散射分成 Rayleigh 散射、Mie 散射和反折射散射。^[15] 当散射中心的尺寸小于入射光波长的 $1/3$ 时, 形成以 Rayleigh 为主的散射, 即在折射率为 n_0 的连续相存在 N 个单位体积折射率为 n、体积为 V 的气孔或异相, 则散射系数 Sim 为:

$$\text{Sim} = \frac{24\pi^3 n_0^4}{\lambda^4} NV^2 \left[\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right]^2$$

当散射中心的大小接近或等于光的波长时, 则以 Mie 散射为主体的散射。散射系数 Sim 为:

$$\text{Sim} = \frac{cNV}{(\lambda - kd^3)^2} \frac{1}{d}$$

其中 c、k 为常数; V 为散射中心体积; N 为单位体积内的散射中心数; λ 为入射光波长。

当散射中心的大小 d 大于光的波长时, 则以反射折射为主, 散射系数 Sim 为:

$$\text{Sim} = kVd^{-1}$$

许多文献都指出, 总气孔率超过 1% 的氧化物陶瓷基本上是不透明的, 因此, 生产具有较高透光率陶瓷的一个主要条件, 就是最大限度的降低增加光散射的残余气孔率, 特别是显微气孔率。陶瓷内的气孔因为具有不同光学性质的相界, 使光产生反射与折射, 因而

众多气孔使陶瓷不透明。陶瓷内的气孔可以存在于晶体之间和晶体内部。晶体之间的气孔处于晶界面上容易排除, 它可以随着晶界的移动而迁移, 最终排出体外, 而晶体内部的气孔即使是小于微米级的也很难排除, 而且在封闭气孔中还可能进入水蒸汽、氮气和碳等。

因此, 晶体内气孔对于获得透明陶瓷是最危险的, 从而应在任何工艺阶段防止气孔的产生。

3.2 晶界组织结构

透明陶瓷的透光率与其显微结构密切相关。首先, 晶界是破坏陶瓷体光学均匀性、从而引起光的散射、致使材料的透光率下降的重要因素之一。当单位体积晶界数量较多, 晶体配置杂乱无序, 入射光透过晶界时, 必然引起光的连续反射、折射, 这样其透光率也就降低。因此晶界应微薄, 光性好, 没有气孔、第二相夹杂物及位错等缺陷。其次在多晶透明陶瓷中存在着与基体折射率不同的异相, 从而破坏了陶瓷体的均匀性, 而且基体以及第二相本身对光有吸收作用造成吸收损失。

为了控制陶瓷材料的晶界组织结构, 在陶瓷生产的过程中, 我们可加入添加剂, 一方面使烧结过程中出现液相, 降低烧结温度, 另一方面是抑制晶粒的长大, 缩短晶内气孔的扩散路程, 从而有利于得到致密的透光性好的透明陶瓷。然而过量的添加剂反而会产生第二相, 影响陶瓷的透光性^[16]。例如在烧结 Al_2O_3 透明陶瓷时, 加入 MgO, 但是由于 MgO 局部偏析, 在 MgO 分布较高的区域超过了固溶极限, 就会在晶界上析出第二相 (MgAl_2O_4) 尖晶石, 从而成为光的散射中心, 使 Sim 增长, 降低了 Al_2O_3 陶瓷的透光性。^[17]

3.3 表面加工光洁度

透明陶瓷的透光率还与陶瓷表面加工光洁度有关。烧结后未经处理的陶瓷表面具有较大的粗糙度, 即呈现微小的凹凸起伏, 光线入射到陶瓷表面上会发生漫反射。其表面的粗糙度越大, 则其透光性能就越差。一般应对陶瓷表面进行研磨和抛光。只有在陶瓷表面的光洁度达到 11~13 级光洁度后, 才可能把透光率提高到受烧结时陶瓷吸收中心和散射中心清除率制约的最高可能程度。

总之, 影响陶瓷透光性的因素是多种多样的, 这里不再详述。

4 总结与展望

经过几十年的研究, 透明陶瓷已取得了可喜的成

果,其材料开发从过去的氧化铝透明陶瓷、氧化镁透明陶瓷、氧化钇透明陶瓷等材料扩展到透明 PLZT 电光陶瓷、钇铝石榴石透明陶瓷、铝镁酸透明陶瓷、氮化铝透明陶瓷以及氮氧化铝透明陶瓷等材料。这些透明陶瓷的发展拓宽了陶瓷的应用范围,但仍需进行更深入的研究,以进一步完善透明陶瓷的性能。笔者认为,未来透明陶瓷的研究发展有以下几个趋势:

(1) 由于透明陶瓷不仅具有透光性,而且具有特种陶瓷自身的属性,随着其应用范围的进一步拓展,人们必然会提出越来越高的性能要求,这就要求我们必须不断的去研究新型的透明陶瓷材料以满足人们的需求。

(2) 原有的生产工艺使透明陶瓷的制备受到很大的局限,随着人们对透明陶瓷材料的需求,研究和探索各种新的制备工艺,以扩大透明陶瓷的种类已成为一个重要的课题。

(3) 透明陶瓷集透光性与其自身材料的特性于一身的优异性引起了人们极大的兴趣,研究其新的应用领域也就成了一个新兴的课题。从最初的窗口材料到透明薄膜、集成电路基片、高温耐腐蚀材料,透明陶瓷的应用范围在不断的扩大,对其新功能的研究也在不断的发展。

(4) 随着人们对透明陶瓷的需求量增加,工业化生产的问题就摆在了我们的面前。现有的实验室制备透

明陶瓷的方法已经比较成熟,但如何把科技成果转化成为生产力,如何实现工业化生产这个问题还值得我们去进一步研究,寻找一整套稳定的生产工艺以实现投资少而产出高的问题需要我们去解决。

参 考 文 献

- 1 Sheppard L M. Ceram Bull, 1990. 69(11) : 1801
- 2 N Kuramoto et al. IEEE Transactions of Components, 1989. 9(4) : 386
- 3 Ichinose N. New Ceramic, 1992(5) : 95
- 4 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990
- 5 范恩荣. 电瓷避雷针, 1998. 164(4) : 45
- 6 黄存新. 人工晶体学报, 1996. 25(2) : 108
- 7 蔺恩惠, 李新勇等. 西北师范大学学报, 1995. 131(1) : 8
- 8 江国键, 庄汉锐等. 无机材料学报, 1998. 13(4) : 568
- 9 杨金龙, 黄 勇等. 硅酸盐学报, 1997. 25(5) : 514
- 10 Jiping Cheng et al. Flocus on Electronics, 2000(9) : 71
- 11 高 廉, 宫本大树. 无机材料学报, 1997. 12(2) : 129
- 12 Mamoru Omori. Mater Sci Eng. A, 2000(287) : 183
- 13 真鸟一彦等. 粉体 わよひ粉末冶金, 1991. 38(3) : 74
- 14 赵 密, 郭英奎等. 哈尔滨理工大学学报, 2000. 5(2) : 121
- 15 滨野健也. フブインセラミックス, ハソドズウア, 1984: 821
- 16 刘得利. 河北陶瓷, 1998. 26(2) : 22
- 17 Litvinenko V F et al. Sov. Powder. Metall. Met. Ceram. Soc, 1983. 22(6) : 490