

Research and Application on Sintering Technology of Ceramic Materials

Haitao Zheng¹, Tingting Pan²

¹Harbin Aurora Optoelectronics Technology Co., Ltd., Harbin Heilongjiang

²Heilongjiang University of Finance and Economics, Harbin Heilongjiang

Email: zht2017@163.com

Received: Sep. 3rd, 2017; accepted: Sep. 22nd, 2017; published: Sep. 28th, 2017

Abstract

Advanced ceramic materials are widely used in aerospace, electronics, mechanical, biological, medical and other fields because of its fine structure and high strength, high hardness, high temperature resistant, corrosion resistance, wear-resisting property and a series of excellent features. The sintering technology of ceramic materials has an important influence on the structure and property of the material itself. This paper summarized the ceramic sintering mechanism, research progress and application, and indicated the future research direction.

Keywords

Sintering Technology, Mechanism, Research Development, Application

陶瓷材料烧结技术的研究进展

郑海涛¹, 潘婷婷²

¹哈尔滨奥瑞德光电技术有限公司, 黑龙江 哈尔滨

²黑龙江财经学院, 黑龙江 哈尔滨

Email: zht2017@163.com

收稿日期: 2017年9月3日; 录用日期: 2017年9月22日; 发布日期: 2017年9月28日

摘要

先进陶瓷材料由于其精细的结构组成及高强度、高硬度、耐高温、抗腐蚀、耐磨等一系列优良特性被广泛应用于航空航天、电子、机械、生物医学等各个领域。陶瓷材料的烧结技术对材料本身的结构及性能有着重要影响。本文对陶瓷材料的烧结机理、研究进展及应用进行了总结, 并提出了今后的研究方向。

文章引用: 郑海涛, 潘婷婷. 陶瓷材料烧结技术的研究进展[J]. 材料科学, 2017, 7(6): 628-632.

DOI: 10.12677/ms.2017.76083

关键词

烧结技术, 机理, 研究进展, 应用

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 概述

作为三大材料 - 无机非金属材料的重要一类, 陶瓷材料发展至今天, 已从最初的陶器、瓷器等传统陶瓷发展为可应用于国防、航空航天、电子、机械、医疗等各个领域的先进陶瓷材料, 是知识技术密集型产品, 可满足新技术产业的需求。

先进陶瓷材料的应用发展离不开烧结技术的发展, 相同化学组成的陶瓷坯体, 采用不同的烧结工艺将产生显微结构及性能差别极大的陶瓷材料, 因此人们对陶瓷烧结工艺进行了大量的探索与研究。近些年来, 发展了许多新型烧结技术, 例如微波烧结、等离子体烧结、自蔓延烧结等[1]。这些新型烧结技术因其潜在的节能省时而成为当下陶瓷材料烧结技术研究的热点。未来的烧结技术一定是向着精细化、可控化、节能高效方向发展。

2. 烧结技术

生坯经过初步干燥后, 需要进行烧结以提高坯体的强度、热稳定性及化学稳定性。在烧结过程中陶瓷内部会发生一系列物理和化学变化, 体积减小、密度增加、强度和硬度提高, 晶粒发生相变等, 使陶瓷坯体达到所要求的物理性能和力学性能[2]。烧结分为固相烧结及液相烧结。具体可分为常压烧结、热压烧结、热等静压烧结、气氛烧结、微波烧结、放电等离子体烧结等。下面介绍几种常用烧结技术。

2.1. 热等静压烧结

热等静压(Hot Isostatic Pressing, 简称 HIP)工艺是一种以氮气、氩气等惰性气体为传压介质, 将制品放置到密闭的容器中, 在 $900^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 温度和 $100\sim 200$ MPa 压力的共同作用下, 向制品施加各向同等的压力, 对制品进行压制烧结处理的技术。根据帕斯卡原理, 作用在静态液体或气体的外力所产生的静压力, 将均匀地在各个方向上传递, 在其作用的表面积上所受到的压力与表面积成正比[3]。在高温高压作用下, 热等静压炉内的包套软化并收缩, 挤压内部粉末使其与自己一起运动从而达到坯体的致密化。致密化过程主要包括粒子靠近及重排阶段、塑性变形阶段、扩散蠕变阶段三个阶段。此烧结方法加工产品的致密度高、均匀性好、性能优异。同时该技术具有生产周期短、工序少、能耗低、材料损耗小等特点。

HIP 技术研究始于 1955 年, 由美国 Battelle 研究所为研制核反应堆材料而开展的。1965 年美国 Battelle 研究所研制的第一台热等静压机的问世, 标志着热静压技术设备的诞生[4]。各国开始对热等静压技术进行深入系统的研究。

T. R. Tsai 等采用热等静压法制备的 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷, 其品质因数明显低于两步法制备的陶瓷[5]。李莉[6]等采用 HIP 技术对 Al_2O_3 人工髋关节进行研究, 结果表明经过热等静压烧结处理后, 硬度提高了 8.7%, 抗弯强度达到了 66 MPa, 密度达到了 3.98 g/cm^3 。

经过近 60 年的发展, 热等静压技术已广泛应用于陶瓷的工业化生产。例如透明灯管 Al_2O_3 、光电传输材料(PLZT)、无孔的 Al_2O_3 陶瓷切削刀具、作为表面滤波器的 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 基压电陶瓷、 MoSi 发热体、微波应用的铁磁性陶瓷、航空应用的碳-碳复合材料等。

2.2. 放电等离子烧结

放电等离子烧结技术(SPS)是近年日本研发出的一种新型快速烧结技术, 是基于脉冲放电初期粉体产生的火花放电现象(瞬间形成高温等离子体), 利用瞬时高温场实现致密化的快速烧结技术。其烧结机理目前还未达成统一的认识。但一般说法认为, SPS 过程除具有热压烧结的焦耳热和加压造成的塑性变形促成烧结外, 还在粉体颗粒间产生直流脉冲电压, 利用粉体颗粒间放电的自发热作用, 才产生了 SPS 过程特有的一些现象。相比于传统烧结技术, SPS 具有升温速度快、加热时间短、烧结温度低等优势, 可形成超细晶粒甚至纳米晶粒材料, 同时无明显各向异性。基于以上特点, 国内外许多大学及科研机构进行了 SPS 技术制备的新材料的研究与开发, 并对 SPS 技术的机理及特点进行了探索。

Omori [7]在利用 SPS 烧结粉体时发现, 烧结过程中形成的“放电颈部”及粉末颗粒间的网状“桥连”, 提出了粉末颗粒微区存在电场诱导的正负极, 在脉冲电流作用下产生放电激发等离子体, 对颗粒表面的净化作用促进了烧结。金属材料的 SPS 快速致密化解释被借用到非导电陶瓷材料的烧结中。Wang [8]等对 SPS 烧结温度场进行模拟分析, 认为最可能产生等离子体的区域为模腔中电磁场最强的区域, 烧结时最可能产生等离子体的时间是电流变化最大的瞬间。然而对于非导电材料 SPS 过程中放电与等离子体一直缺乏有力的实验佐证。目前, 一般认为陶瓷材料中放电/等离子体并非材料致密化或性能提升的主要贡献因素。

Munir 等[9]率先开发了高压放电等离子烧结技术, 并成功制备了相对密度大于 98%, 平均晶粒尺寸约为 10 nm 的氧化锆及氧化铈陶瓷。Xie 等[10]利用 PL-SPS 技术首先合成了 ZrC 纳米粉体, 并成功实现了细晶 ZrC 密实陶瓷的低温制备。

SPS 放电等离子烧结技术可应用于陶瓷各种领域, 例如耐腐蚀、耐磨擦陶瓷材料、超硬陶瓷工具、梯度功能及复合陶瓷材料、非平衡新材料、模具等。随着研究的不断深入, 诸如电场对 SPS 过程的促进作用、非导体陶瓷密实化机理等基础性学科问题将得到解决, 未来放电等离子烧结技术将迎来广阔的应用前景。

2.3. 微波烧结

微波烧结是利用微波电磁场中陶瓷材料的介质损耗而使材料至烧结温度从而实现陶瓷的烧结及致密化。微波烧结时材料吸收微波转为材料内部分子的动能和势能, 使材料整体加热均匀, 内部温度梯度小, 加热和烧结速度快。可实现低温快速烧结, 显著提高陶瓷材料的力学性能。另外, 微波烧结无需热源, 高效节能。生产效率高, 单件成本低。其在陶瓷材料制备领域具有广阔的应用前景, 为制备亚微米级甚至微米级陶瓷材料提供了新的途径。

20 世纪 60 年代中期微波烧结技术提出, 70 年代以来, 国内外对微波烧结技术进行了系统的研究, 包括烧结机理、装置优化、介电参数、烧结工艺等。

Zuo 等[11]用微波烧结 Al_2O_3 发现, 减小原始颗粒尺寸或添加 MgO 可显著提高材料的致密化速率, 且烧结后可得到细小晶粒微观结构。Cheng 等[12]利用微波烧结 Al_2O_3 -TiC 时发现, 材料的密度、断裂韧度、硬度强烈依赖于温度, 1600℃烧结, 相对密度达到 99%, 1700℃时相对密度达到 99.2%。Demirskyi 等[13]通过微波两步烧结法(1180℃, 保温 5 min; 1100℃, 保温 3 min), 制备了晶粒尺寸为 94 nm 的 TiN 陶瓷, 其断裂韧度及维氏硬度分别为 $3.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 22.1 GPa。

90年代后期,微波烧结进入产业化阶段。微波烧结技术被用来生产光纤材料的原件、铁氧体、超导材料、氢化锂、纳米材料等各类材料。加拿大 Index Tool 公司利用微波烧结制造 Si_3N_4 刀具[14]。美国、加拿大等国采用微波烧结来批量制造火花塞瓷、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 SiC 、 Al_2O_3 - TiC 等。

但微波烧结技术现还未达到成熟的工业化水平,需要针对介电性能等基础参数测定及数据库建立、烧结致密机理、微观组织演化过程、炉体结构及保温装置等进行深入的研究,促进陶瓷材料微波烧结向产业化发展。

2.4. 自蔓延烧结

自蔓延高温合成(SHS)是二十世纪中期出现的一种材料制备技术,由前苏联科学家 Merzhanov 提出的一种材料烧结工艺。此方法是基于放热化学反应的原理,利用外部能量诱发局部发生化学反应,形成化学反应前沿(燃烧波),此后,化学反应在自身放出热量的支持下继续进行,随着燃烧波的推进,燃烧蔓延至整个体系,合成所需材料。该方法设备、工艺简单,反应迅速,产品纯度高,能耗低。适用于合成非化学计量比的化合物、中间产物及亚稳定相等。

20世纪80年代以来,自蔓延烧结技术得到了飞速发展,并成功应用到工业化生产,与许多其他领域技术结合,形成了一系列相关技术,例如,SHS粉体合成技术、SHS烧结技术、SHS致密化技术、SHS冶金技术等。

中南大学郭睿倩等[15]将溶胶-凝胶法与自蔓延技术结合,制备出了稀土掺杂钡铁氧体 $\text{BaLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_9$ 超细微粉,粉末粒径小于 300 nm,其中 La^{3+} 的加入可明显改变 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的电磁性能。辽宁工程技术大学陈永君等[16]使用 HL-1500 无氦横流 CO_2 激光加工机成功制备了 Fe-Al 合金,并研究了原料配比对合金性能的影响,当 70at%Al 时,试样的显微硬度最大。当 50at%Al 时,试验的耐磨性最好。张力[17]利用自蔓延高温合成法制备了碳化硼陶瓷,平均粒径为 100 nm。

SHS 技术可用于合成纳米材料、准晶和非准晶材料、氧化功能材料等。可用于制作保护涂层、研磨膏、抛光粉、刀具、加热元器件、形状记忆合金、陶瓷-金属的焊接等。但 SHS 的工艺研究还需进一步深化,加强对产品致密化、一步净成型制品等工艺的研究。充分发挥其高效、节能的优点,使其从实验阶段迈向工业化生产。

3. 结语

陶瓷烧结技术的发展直接影响着先进陶瓷材料的进展,是陶瓷制品成品中不可或缺的关键一步。近些年发展起来的烧结新技术都存在的各自的优势与劣势,与工业化、大规模应用存在着一定的距离。所以对于烧结技术的改进优化及新技术的研究还需要进一步深入。烧结技术的改进、创新等研究主要集中在以下几点:(1)机理、工艺等基础理论研究需要加强;(2)反应可控、可生成规定尺寸或功能的陶瓷、精细化生产;(3)节能环保、成本低;(4)可应用工业化大批量生产。

参考文献 (References)

- [1] 郑昌琼, 主编. 新型无机材料[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [2] 耿保友. 材料科学导论[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2007.
- [3] 谌启明, 榭靖, 单先裕, 等. 热等静压技术的发展及应用[J]. 稀有金属及硬质合金, 2003, 31(2): 33-38.
- [4] 关明鑫. 热等静压在粉末冶金中的应用[J]. 天津冶金, 2001(5): 40-42.
- [5] Tsai, T.R., Liang, M.H., Hu, C.T., et al. (2001) Terahertz Apectroscopic Technique for Characterizing the Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Materials. *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2787. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00364-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00364-8)

- [6] 李莉, 张丽, 郭方全, 等. 热等静压烧结氧化铝陶瓷研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1228-1233.
- [7] Omori, M. (2000) Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System (SPS). *Materials Science and Engineering A*, **287**, 183-188. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00773-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00773-5)
- [8] Wang, Y.C. and Fu, Z.Y. (2002) Study of Temperature Field in Spark Plasma Sintering. *Materials Science and Engineering B*, **90**, 34-37. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00780-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00780-2)
- [9] Anselmi-Tamburini, U., Woolman, J.N. and Munir, Z.A. (2007) Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering. *Advanced Functional Materials*, **17**, 3267-3273.
- [10] Xie, J.J., Fu, Z.Y., Wang, Y.C., et al. (2014) Synthesis of Nanosized Zirconia Carbide Powders by a Combinational Method of Sol-Gel and Pulse Current Heating. *Journal of European Ceramic Society*, **34**, 13.e1-13.e7.
- [11] Zuo, F., Saunier, S., Marinel, S., et al. (2015) Investigation of the Mechanism(s) Controlling Microwave Sintering of γ -Alumina: Influence of the Powder Parameters on the Grain Growth, Thermodynamics and Densification Kinetics. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 959-970.
- [12] Cheng, Y., Sun, S. and Hu, H. (2014) Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ Micro-Composite Ceramic Tool Materials by Microwave Sintering and Their Microstructure and Properties. *Ceramics International*, **40**, 16761-16766.
- [13] Demirskyi, D., Agrawal, D. and Ragulya, A. (2013) Comparison of Grain Size-Density Trajectory during Microwave and Conventional Sintering of Titanium Nitride. *Journal of Alloys and Compounds*, **581**, 498-501.
- [14] 周书助, 伍小波, 高凌燕, 等. 陶瓷材料微波烧结研究进展与工业应用现状[J]. 硬质合金, 2012, 29(3): 174-181.
- [15] 郭睿倩, 李洪桂, 孙培梅. 轻稀土镧取代 M 型钡铁氧体超细粉末的合成与表征[J]. 稀有金属, 2001, 25(2): 86.
- [16] 李刚, 陈永君, 水东莉, 等. 高性能激光束引燃 Fe-Al 系合金的制备与性能研究[J]. 材料热处理学报, 2010, 32(4): 17-20.
- [17] 张力. 自蔓延高温合成碳化硼超细粉体及其烧结性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2012: 16-18.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org