

碳化硼固相烧结微观结构演化的同步辐射 CT 观测

许峰¹, 胡小方¹, 卢斌¹, 赵建华¹, 伍小平¹, 袁清习²

(1. 中国科学技术大学 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230026; 2. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100039)

摘要: 利用同步辐射 CT (SR-CT) 技术, 在碳化硼陶瓷样品烧结过程中对其进行实时投影成像, 并应用滤波反投影算法和数字图像处理技术, 得到了样品在整个烧结过程中内部微观结构演化的二维和三维重建图像, 实现了对陶瓷固相烧结过程实时、无损的观测. 通过重建图像清晰观测到了陶瓷样品在烧结三个阶段中颗粒接触、烧结颈形成、晶粒和气孔长大、气孔球化并收缩等烧结现象; 统计了样品在不同烧结时刻的孔隙率, 得到了孔隙率随烧结时间和烧结时间对数的变化曲线, 并根据曲线分析了样品在不同烧结时刻致密化速率的变化, 得到了烧结中期孔隙率和时间对数的线性关系. 实验结果和现有烧结理论相吻合, 并为进一步完善烧结理论以及建立扩散和本构模型提供了有效的实验数据.

关键词: 陶瓷; 固相烧结; 同步辐射 CT; 微观结构演化

中图分类号: O766

文献标识码: A

Microstructures-evolution Observation of Boron Carbide Ceramic during Sintering Process by Synchrotron Radiation X-Ray Computed Tomography

XU Feng¹, HU Xiao-Fang¹, LU Bin¹, ZHAO Jian-Hua¹, WU Xiao-Ping¹, YUAN Qin-Xi²

(1. Chinese Academy Sciences Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Microstructures-evolution of the boron carbide ceramic sample during sintering process was investigated by synchrotron radiation X-ray computed tomography (SR-CT) technique. The projection images of the sample were obtained during sintering process in real-time. Two-dimensional and three-dimensional reconstructed images were obtained by treating the projection images of different sintering periods with filter back projection arithmetic and digital image processing method. From the reconstructed images, three sintering stages of the boron carbide ceramic sample were clearly distinguished and several sintering phenomenon during the sintering process such as grain contact, sintering neck growth and pore spheroidization were observed. Densification rate of sintering process was analyzed from the porosity-sintering time and porosity-time Logarithm curves which were obtained from reconstructed images of boron carbide ceramic sample at different sintering time. Three sintering stages and linear relationship between porosity and time Logarithm in the middle stage of sintering which were described in the traditional sintering theories were clearly observed from the porosity-sintering time and porosity-time Logarithm curves. The experiment results are in concordance with the sintering theory and provide an effective experimental data for analysis the sintering process and the mechanical characteristics of ceramics in further.

Key words: ceramic; sintering; synchrotron radiation X-ray computed tomography; microstructure evolution

工程结构陶瓷材料, 以其高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀, 耐磨损等优越的力学性能而得到了广泛的研究和应用^[1-3]. 工程结构陶瓷中, 往往包含各种尺

度和维数的缺陷. 微结构形态孔洞缺陷的分布和形貌, 界面特性在宏观条件下极大地影响着材料宏观整体韧性、强度、硬度等力学性能. 固相烧结是高温条件

下微观离散颗粒通过物质相互扩散形成连续的,强度得到提高但仍有少量残余孔隙的固态结构,同时是烧结系统自由能降低的热力学过程.它是陶瓷制备过程的最后一步工艺,对陶瓷制品的性能起着决定性的作用.对陶瓷固相烧结过程微观结构演化进行无损的、实时的观测和分析,将为改进烧结参数(包括初始颗粒气孔大小、初始气孔尺寸分布、烧结温度曲线等)和优化烧结过程,从而提高陶瓷材料性能提供有用的实验数据支持.

对材料内部微结构的观测,传统的方法是采用扫描电镜(SEM)或高倍电子显微镜进行分析,且扫描电镜(SEM)技术可以提供高分辨率的图片.然而这些方法存在的缺点是:1)在观测前要对样品进行切割、抛光,这会破坏样品原有的内部结构,无法实现无损检测.2)烧结过程是一个持续的高温过程,所以无法对固相烧结过程的实时观测.同步辐射CT技术^[4-6]是近年来发展起来的一种无损检测技术,利用该技术可以实现在外场(压力场、温度场等)作用下对材料内部微结构演化的实时、无损的观测^[7].由于利用同步辐射CT技术研究固相烧结过程实验技术要求较高,目前仅有少数学者对其进行了研究:文献[8]对玻璃粉末和锂硼酸盐粉末进行了烧结观测,烧结温度相对较低,分别为700和720℃;文献[9]对金属铜和钢粉末的粉末冶金过程进行了二维形貌观察,温度为1050和1130℃.

本工作采用同步辐射CT技术得到了碳化硼陶瓷样品在固相烧结过程中的微观结构演化二维和三维重建图像.通过重建图像,观测了样品固相烧结过程中的微结构演化过程和诸多烧结现象.统计了不同烧结时刻的样品孔隙率,得到了样品孔隙率随烧结时间和烧结时间对数的变化规律,并结合现有烧结理论进行了初步的分析,验证了固相烧结中期孔隙率与烧结时间的对数线性关系,为进一步研究和完善烧结理论及烧结工艺提供了实验支持.

1 实验

1.1 SR-CT 技术原理简介

SR-CT技术是一种无损检测方法,即将被检测试件置于旋转装置上,应用同步辐射X射线光源对试件进行投影成像,采用X射线CCD接收投影像,试件每

转一角度投影成像一次,获得一组投影数据后,采用重建算法进行重建运算,进而获得试件内部微结构的横截面重建图像.由于获得试件的内部信息时未损伤试件,故而它是一种无损检测技术.SR-CT技术采用的重建算法主要有滤波反投影算法和迭代算法^[10],考虑到重建运算的时间,本文采用滤波反投影算法进行重建运算.利用体生成算法即可将二维横截面图像组装成三维立体图像,采用截面算法即可得到样品重建部分的纵截面图像.滤波反投影算法重建过程如图1所示.

1.2 样品制备

为了能够清晰地观测到样品在固相烧结过程中的微观结构演化,样品的制备需满足以下要求:

- (1) 颗粒尺寸需满足重建分辨率要求,即颗粒尺寸要大于重建分辨率;
- (2) 选用的材料能够被X射线穿过,即能够得到重建所必需的投影图像;
- (3) 样品在选定的温度下可以发生烧结;

基于以上几点,本次实验选用颗粒尺寸为75 μm 的碳化硼粉末,将其与相同颗粒尺寸的活性炭粉末按照体积比8:2混合并加入体积百分比均为2%的 Y_2O_3 和 MgO 粉末(烧结助剂),研磨均匀后倒入 $\phi 3\text{mm}$ 的模具中压制成型(压力为1MPa).

1.3 实验装置及实验过程

本次实验是在北京同步辐射实验室X射线形貌学实验站4W1A束线上进行的,X射线有效能量范围为3~24keV,实验装置如图2所示.

考虑到碳化硼的同步辐射X射线吸收系数,本次实验选用的X射线能量为20keV.由于实验要获得烧结过程中试件内部的微结构图像,故而自研制了一台同步辐射高温烧结炉,将旋转装置置于烧结炉恒温区,从而实现烧结过程中试件内部微结构重建.该烧结炉温控范围为室温~1600℃,均匀温度区:2 cm^3 ,温控误差为 $\pm 2^\circ\text{C}$,温升速率可调,最高为250 $^\circ\text{C}/\text{h}$,炉壁开有 $\phi 1\text{cm}$ 通光孔,样品竖直放置于位于烧结炉恒温区的旋转烧结平台上,同步辐射X射线经通光孔穿过样品,并利用X射线CCD在通孔的另一侧采集投影图像;样品烧结平台(烧舟)由刚玉管、联轴器、传动杆与MRS102旋转台连接,旋转台角分辨率为0.00125 $^\circ$,重复定位精度<0.005 $^\circ$,步进角为0.000156 $^\circ$.

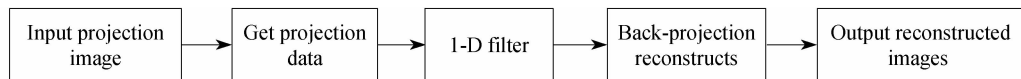


图1 滤波反投影算法流程图

Fig. 1 Flow chart of filter-back projection algorithm

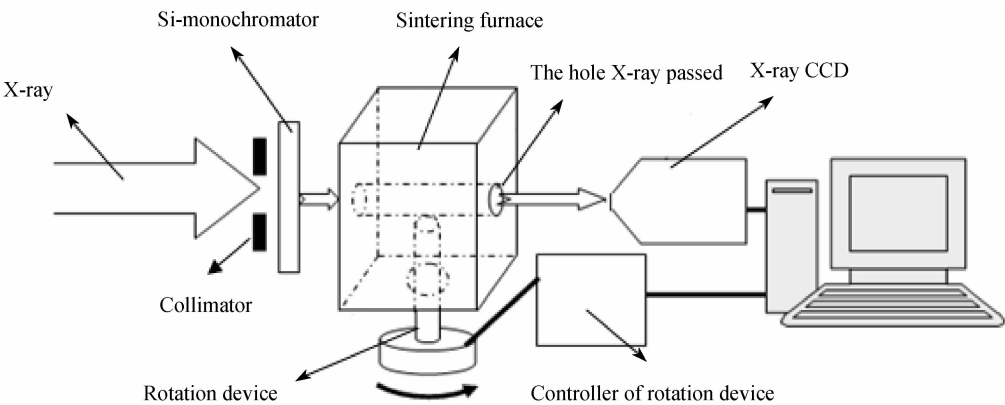


图 2 同步辐射 CT 实验装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of SR-CT projection imaging facility

实验过程中利用同步辐射专用烧结炉对样品加温,样品烧结过程为无压空气氛围烧结. 加温速率为 250℃/h,烧结过程温度曲线如图 3 所示,分别在 0、1000、1000℃ 保温 30min 后、1000℃ 保温 60min 后; 1100、1100℃ 保温 30min 后、1100℃ 保温 60min 后; 1200、1200℃ 保温 30min 后九个温度点采集投影像. 在不同温度点上对碳化硼陶瓷样品在范围内成像,投影间隔 $\Delta\phi = 1^\circ$,投影数 $N_\phi = 180$. 投影像采用 X 射线 CCD 进行采集,像素为 1300×1030 ,其像素分辨率为 $10.9\mu\text{m}$,灰度分辨率为 8bits.

2 重建结果

利用滤波反投影算法对采集的投影图进行重建,得到不同温度状态下的一系列横截面断层图像. 利用二维互相关算法对不同温度点的图像进行检测,得到同一横截面在不同温度点下的重建图像(如图 4 所示). 图像灰度范围为 0(黑色)~255(白色),灰度值越接近 255(白色),代表该点的相对密度越高,即白色代表颗粒,黑色代表气孔.

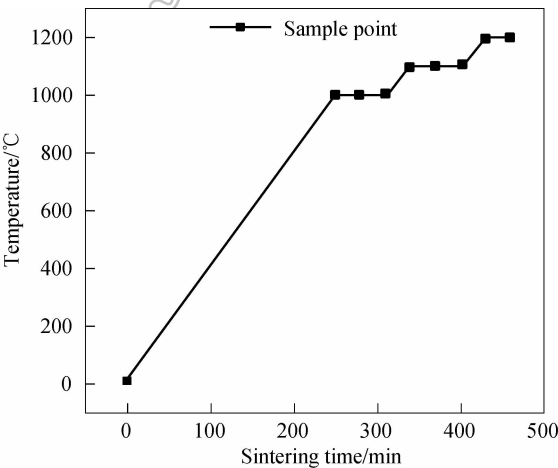


图 3 烧结温度曲线和采图点
Fig. 3 Heating process and capture point

利用截面算法对横截面重建图像进行处理,得到样品同一纵截面在固相烧结过程中微结构演化图像,结果如图 5 所示.

利用体生成算法对一系列横截面重建图像进行处理,即可将二维图像组装成三维立体图像,为提高对比度,在三维重建之前对横截面图像进行了二值化处理. 三维重建结果如图 6 所示:

3 讨论

根据现有的固相烧结理论^[11-14],固相烧结可分为三个阶段:烧结初期、烧结中期和烧结后期.

从材料微观结构演化的角度来看,在烧结初期,颗粒间逐渐形成接触,晶界初步形成;烧结中期颗粒和气孔随着晶界的长大而同时长大,且颗粒长大速率高于气孔长大速率,气孔仍然连通;烧结后期微结构变化加剧,气孔球化并缩小,最终材料中只剩下残留的大气孔.

从材料致密化的角度来看,烧结初期致密化速率缓慢且孔隙率于时间对数成线性关系;烧结中期为烧结的关键阶段,该阶段致密化速率加剧,孔隙率和时间对数仍然呈线性关系,且直线斜率增大. 烧结后期材料已基本致密(一般认为孔隙率小于 8%),材料致密化速率明显降低. 结合重建图像,分别从以下两个角度进行讨论.

3.1 微观结构演化

通过重建断层图像,可以看出随着烧结时间的增加和烧结温度的升高,材料在三个烧结阶段的微观结构演化过程:

当烧结温度低于 1000℃(烧结时间 $t < 250\text{min}$)时,如图 4(A)~4(B)、5(A)~5(B)和 6(A)~6(B)所示,颗粒逐渐形成接触,晶界初步形成,视为烧结的初期;当烧结温度高于 1000℃ 低于 1200℃(烧结时间 $250\text{min} < t < 430\text{min}$)时,如图 4(B)~4(H)、5(B)~

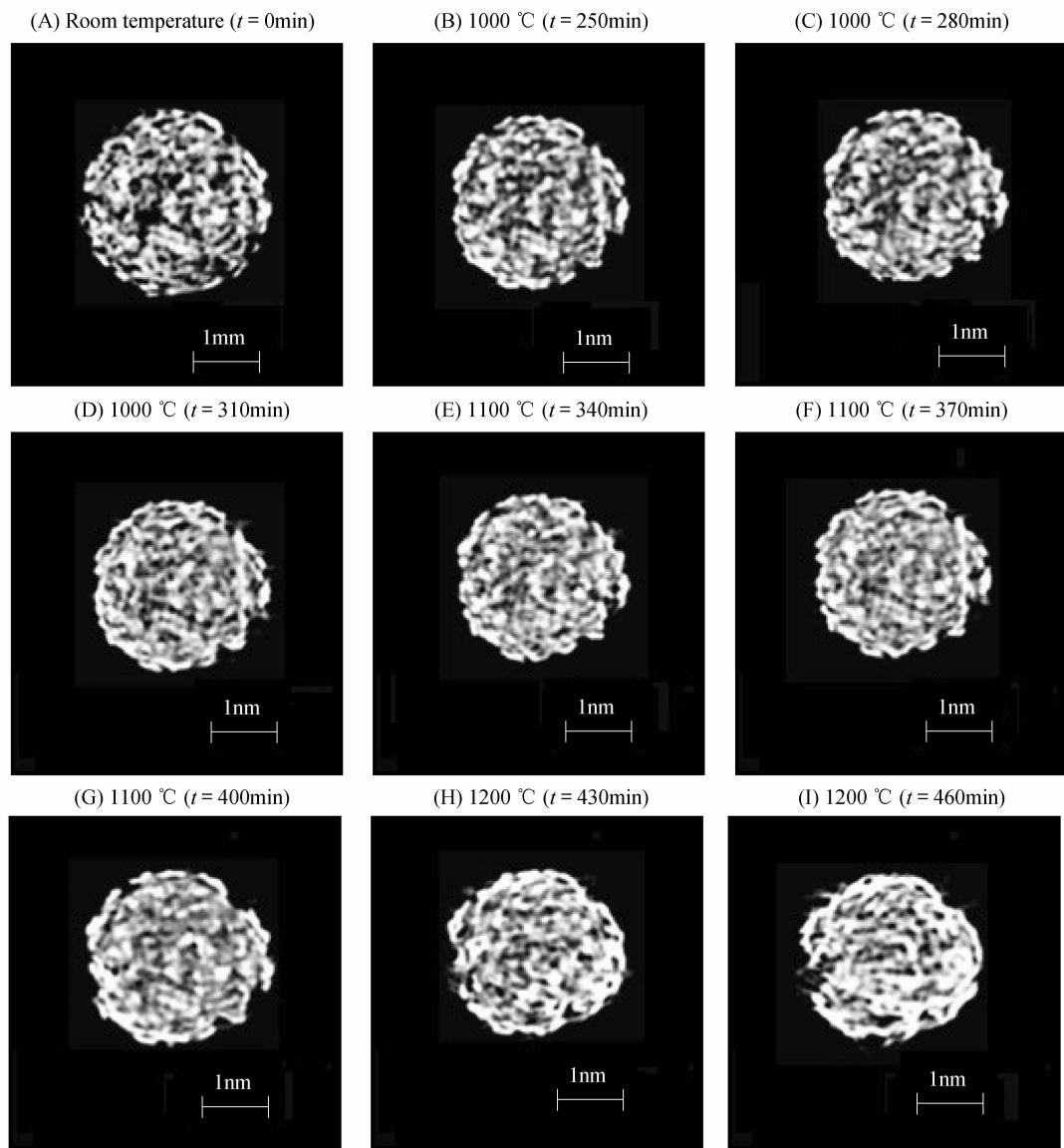


图4 样品在不同烧结时刻的横截面微观结构重建图像

Fig. 4 Reconstructed images of the same cross-section of the sample at different sintering periods

5(H)和6(B)~6(H)所示,颗粒随着晶界的长大而长大,小颗粒被大颗粒吞噬,样品明显收缩,相对密度增大,可视为烧结的中期;

当烧结温度高于 1200℃ (烧结时间 $t > 430\text{min}$) 时,如图4(H)、4(I)、5(H)、5(I)和6(H)、6(I)所示,晶界明显成为连通的网络,气孔明显球形化,微观结构演化加剧,可视为烧结的后期.

通过以上分析,通过重建图像,分辨了烧结的三个阶段,得到了在不同阶段的诸多烧结现象,实现了对固相烧结过程样品微观结构演化实时、无损的观测.

3.2 材料致密化

对陶瓷材料来说,固相烧结最重要的目的是使材料致密化.孔隙率是反映烧结过程中致密化程度的重要参数,为定量地讨论烧结过程,实验对不同温度点的孔隙率数据进行了统计.利用重建部分的各横截面

孔隙率进行累计平均可以得到样品的平均体孔隙率.表1所示的是不同烧结时间和温度对应的体孔隙率大小,图7所示的是体孔隙率随烧结时间的演化规律,图8所示的是体孔隙率随烧结时间对数的演化规律,由于在烧结时刻 $t=0$ 的时间对数取值不存在,且我们主要关心的是烧结各阶段致密化速率变化和烧结中期孔隙率随烧结时间对数的变化规律,所以取 $t=1$ 时刻的烧结时间对数来代替该点取值.

通过对图7和图8的观察,结合现有烧结理论,我们发现:

1) 当烧结时间 $t < 250\text{min}$ (烧结温度低于 1000℃) 时,样品孔隙率减小但速率缓慢,说明此阶段样品发生致密化且致密化速率较低,把这个阶段看作烧结的初期阶段;

2) 当烧结时间 $250\text{min} < t < 440\text{min}$ (烧结温度高

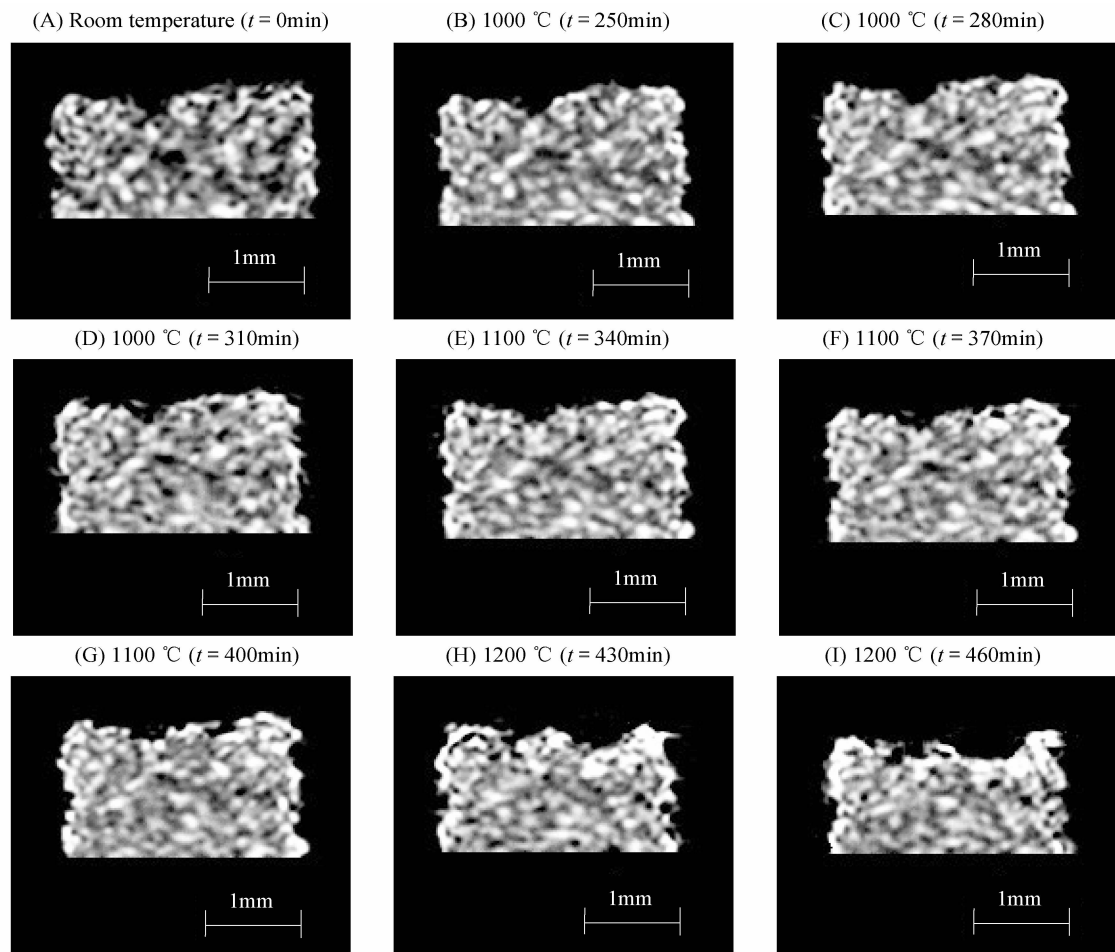


图 5 样品在不同烧结时刻的纵截面微结构重建图像

Fig. 5 Reconstructed images of the same vertical-section of the sample at different sintering periods

表 1 不同烧结时间和温度对应的体孔隙率大小

Table 1 Porosity of the samples sintered at different temperatures for different times

Sintering time/min	0	250	280	310	340	370	400	430	460
Temperature/°C	20	1000	1000	1000	1100	1100	1100	1200	1200
Porosity/%	22.73	20.99	18.52	17.01	14.59	12.19	11.20	9.45	9.35

于 1000℃ 低于 1200℃) 时,样品孔隙率变化加剧,样品迅速致密,可视为烧结的中期.此阶段孔隙率和烧结时间的对数有良好的线性关系(如图 8 中 $t = 250 \sim 430\text{min}$ 所示),很好地吻合了现有烧结理论.

3) 当烧结时间 $t > 430\text{min}$ (烧结温度高于 1200℃) 时,从图 8 可以看出,孔隙率随时间对数的变化曲线斜率减小,样品致密化速率降低,样品孔隙率接近 9%,认为此时烧结已经进入了后期.

4 结论

利用同步辐射 CT 技术得到了碳化硼陶瓷样品在固相烧结过程中不同温度状态的微观结构重建图像

(包括横截面、纵截面和三维图像).通过重建图像观测了样品在固相烧结过程中的诸多烧结现象(如晶界形成并长大,颗粒生长,气孔球化等),对照现有烧结理论分析了固相烧结三个阶段微观结构变化的特点,实现了对固相烧结过程微观结构演化实时和无损的观测.通过统计样品在不同烧结时刻的孔隙率,得到了样品孔隙率随烧结时间和烧结时间对数的变化曲线;通过对孔隙率—烧结对数曲线的观察,分析了样品在固相烧结三个阶段致密化速率的变化,得到了孔隙率—烧结时间对数在烧结中期的线性关系,和现有烧结理论相吻合.实验初步验证了利用同步辐射 CT 技术研究固相烧结过程的可行性,为进一步研究和完善烧结理论和烧结工艺提供了很好的实验支持.

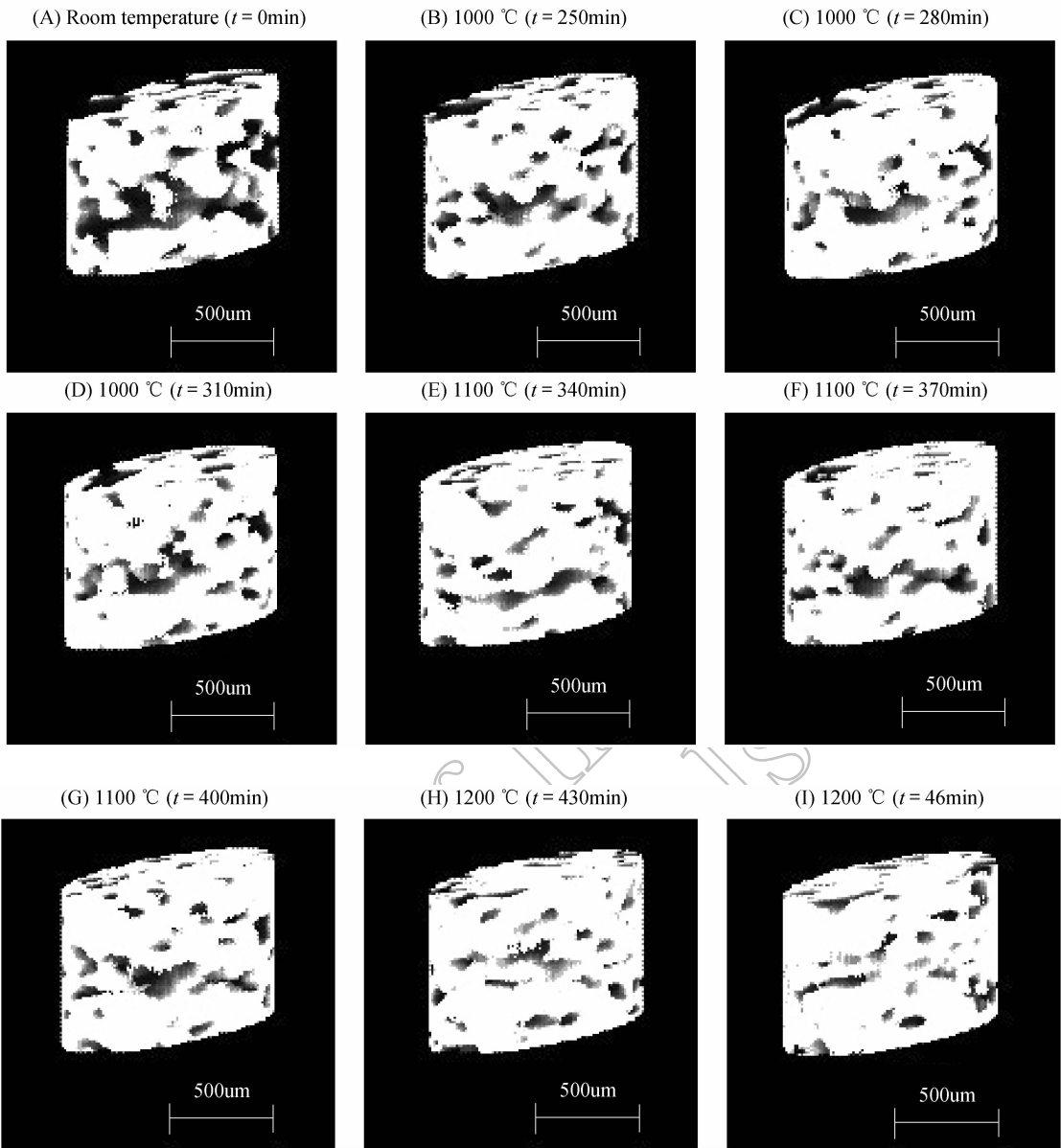


图 6 样品在不同烧结时刻微结构的三维重建图像

Fig. 6 Three-dimensional reconstructed images of the sample at different sintering periods

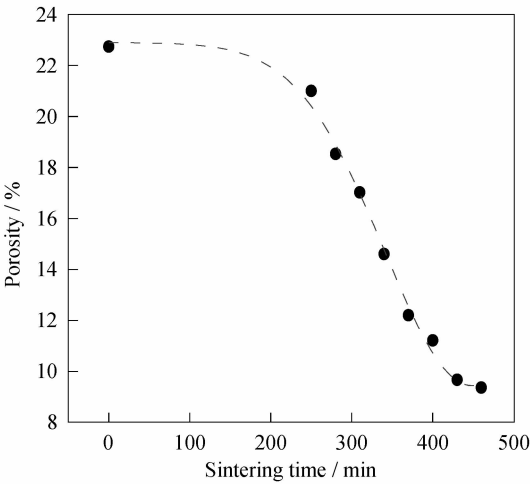


图 7 样品体孔隙率随烧结时间的演化规律

Fig. 7 Change of porosity with sintering time

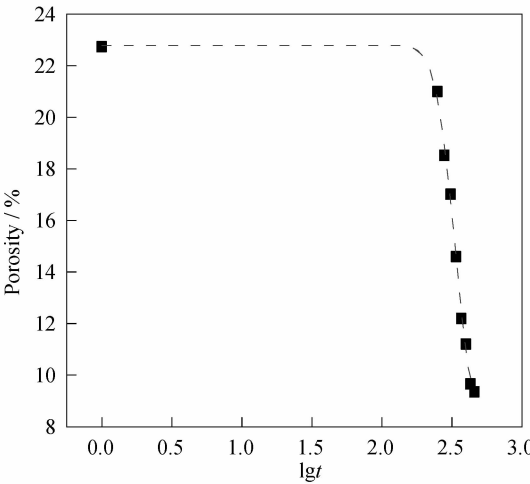


图 8 样品孔隙率和烧结时间对数的关系

Fig. 8 Change of porosity with sintering time logarithm

致谢:在实验过程中,得到了BSRF形貌站朱佩平、黄万霞的帮助和支持,在此表示感谢.

参考文献:

- [1] 郝素娥,黄金祥,张巨生,等(HAO Su-E, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(5):816-820.
- [2] 李 波,张树人,周晓华,等(LI Bo, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(3):451-455.
- [3] 张福成,罗海辉, Roberts Steve-G, 等(ZHANG Fu-Cheng, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(3): 493-498.
- [4] Li Xi-de, Hu Xiao-fang, Hu Yi-guan, *et al*. *Chinese Journal of Lasers B*, 1999, **B8**(6):503-508.
- [5] 汪 敏, 胡小方. 光学技术, 2006, **32**(6): 926-928.
- [6] 庞彦伟, 王召巴. 光学技术, 2002, **28**(2): 99-101.
- [7] 汪 敏, 胡小方, 蒋 锐, 等. 材料科学与工程学报, 2006, **24**(2): 169-174.
- [8] Dominique Bernard, Damien Gendron, Jean-Marc Heintz, *et al*. *Acta Material*, 2005, **53**(1):121-128.
- [9] Lame O, Bellet D, Di Michiel M, *et al*. *Acta Materialia*, 2004, **52**(4):977-984.
- [10] 庄天戈. CT 原理与算法. 上海交通大学出版社, 1992.
- [11] Coble R L. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**: 787- 792.
- [12] Coble R L. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**:793- 799.
- [12] 施剑林. 硅酸盐学报, 1997, **25**(5): 499-513.
- [13] 施剑林. 硅酸盐学报, 1997, **25**(6): 657-668.
- [14] 施剑林. 硅酸盐学报, 1998, **26**(1):1-12.