

## 放电等离子超快速烧结氧化物陶瓷\*

高 濂 洪金生

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

宫本大树 DIAZ DE LA TORRE Sebastian

(日本大阪府立产业技术综合研究所 大阪 590-02 日本)

### 摘 要

本文介绍一种氧化物陶瓷超快速烧结的新方法. 用放电等离子烧结的方法对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Y-TZP、YAG、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  和莫来石等各种氧化物粉体进行了超快速烧结, 采用 2~3min 升温到 1200°C 以上, 不保温或保温 2min, 然后迅即在 3min 之内冷却至 600°C 以下的烧结温度, 得到了直径为 20mm 的晶粒细、致密度高、力学性能好的烧结样品. 对用化学共沉淀法自制的 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (3Y) 纳米粉体分别在 1170~1500°C 之间的 7 个不同温度下进行放电等离子烧结, 升温速率为 200°C/min, 保温 2min 后, 迅即在 3min 之内强制冷却至 600°C 以下. 1350°C 以上烧结得到的样品密度已接近理论密度, 1250°C 以上烧结得到的样品的断裂韧性  $K_{1c}$  都大于  $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . 放电等离子超快速反应烧结所得到的  $\text{ZrO}_2$ -莫来石复相陶瓷致密度高、力学性能好,  $\text{ZrO}_2$  晶粒在莫来石基体中分布均匀. XRD 结果表明, 在 1530°C 烧结的样品中, 已找不到  $\text{ZrSiO}_4$  痕迹, 说明在如此快速的烧结条件下, 反应烧结已经可以完成.

关 键 词 氧化物陶瓷, 放电, 等离子, 超快速烧结

分 类 号 O 539

## 1 引言

由于材料科学家期望真正的纳米陶瓷, 例如平均晶粒尺寸  $<50\text{nm}$  的致密陶瓷, 会出现有突破意义的新性能, 例如低温超塑性、延展性和极高的韧性, 因此陶瓷烧结的快速致密化一直是陶瓷学家悉心追求的一个目标. 当然快速烧结不仅有利于抑制晶粒长大, 得到晶粒大小均匀的细晶粒陶瓷, 还能节约时间、节约能源、提高烧结设备的利用率, 在工业生产实用化方面也有着广阔的应用前景. 通常的烧结设备, 由于升温速率的限制而使快速致密化无法实现. 用将烧结样品在温度梯度炉内快速移动的方法来进行快速烧结, 但由于陶瓷样品内部传热本身也需要时间而使烧结样品尺寸极小, 且易开裂. 放电等离子烧结系统利用脉冲能、放电脉冲压力和焦耳热产生的瞬时高温场来实现烧结过程, 其主要特点是通过瞬时产生的放电等离子使被烧结体内部每个颗粒均匀地自身发热和使颗粒表面活化, 因而具有非常高的热效率, 样品内的传热过程可在瞬时完成<sup>[1,2]</sup>. 因此通过采用适当的烧结工艺可以用来实现陶瓷烧结的超快速致密化. 本工作用放电等离子烧结方法实现了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Y-TZP、YAG、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  和莫来石等各种氧化物陶瓷的超快速烧结, 制得了晶粒细、致密度高、力学性能好的烧结样品.

\* 1997-09-26 收到初稿, 1997-10-10 收到修改稿

## 2 实验

### 2.1 各种氧化物陶瓷的放电等离子超快速烧结

用日本住友石碳矿业株式会社制造的 Spark Plasma Sintering System 进行放电等离子烧结的实验装置如图 1 所示. 分别将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Y-TZP、YAG、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  和莫来石等各种氧化物粉体装入石墨模具内进行放电等离子烧结, 要特别注意在将粉末装入石墨模具内和将石墨模具放入放电等离子烧结系统时都必须十分仔细, 要确保粉末的中心位置对准测温点. 升温速率为  $600^\circ\text{C}/\text{min}$ , 不保温, 迅即在 3min 之内强制冷却到  $600^\circ\text{C}$  以下, 即取出石墨模具在室温下继续冷却. 样品用阿基米德法测定密度, 并用高分辨率扫描电子显微镜 (XL20, Philips) 观察烧结样品的断口晶粒形貌.

### 2.2 20mol% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{Y})$ 陶瓷的放电等离子超快速烧结

以  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{YCl}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  为主要原料, 用化学共沉淀法制备 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{Y})$  纳米粉体, 在  $500^\circ\text{C}$  煅烧 2h, 用 BET 方法测定的平均晶粒尺寸为 4nm. 分别在  $1170\sim 1500^\circ\text{C}$  之间的 7 个不同温度下进行放电等离子烧结, 升温速率为  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ , 保温 2min 后, 迅即在 3min 之内强制冷却至  $600^\circ\text{C}$  以下, 即取出石墨模具在室温下继续冷却. 样品用阿基米德法测定密度和用压痕法测定断裂韧性.

### 2.3 $\text{ZrO}_2$ 莫来石复相陶瓷的放电等离子超快速反应烧结

将 64wt%  $\text{ZrSiO}_4$ 、18.5wt% Al 和 17.5wt%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末球磨混匀后, 以冷等静压模压成圆片素坯, 以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至  $1000^\circ\text{C}$  氧化. 氧化后的素坯分别在  $1470^\circ\text{C}$  和  $1530^\circ\text{C}$  进行放电等离子烧结, 烧结温度的保温时间为 3min. 将混合粉末、氧化后的素坯和烧结样品分别进行 X 射线衍射分析. 反应烧结样品分别用阿基米德法测定密度, 用压痕法测定硬度和断裂韧性  $K_{1c}$ , 用三点弯曲法测定抗弯强度.

## 3 结果和讨论

### 3.1 放电等离子超快速烧结的各种氧化物陶瓷

用放电等离子超快速烧结得到的各种氧化物陶瓷样品直径为 20mm(图 2), 相对密度除 YAG 为 98.5% 外, 其余均接近其理论密度, 力学性能优良. 以升温速率高达  $600^\circ\text{C}/\text{min}$ , 不保温和强制快速冷却的烧结制度, 烧结出有一定尺寸的致密氧化物陶瓷, 在国内外还未见报道. 尤其是像 YAG 和莫来石这类很不容易烧结致密的氧化物陶瓷, 通常用无压烧结方法, 烧结温度高达  $1700^\circ\text{C}$  以上, 烧结时间很长, 还难以烧结致密, 而用放电等离子烧结方法, 在  $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ , 以如此快速的烧结制度, 已得到了致密样品. 图 3 和图 4 分别是放电等离子超快速烧结的 YAG 和莫来石的扫描电子显微像.

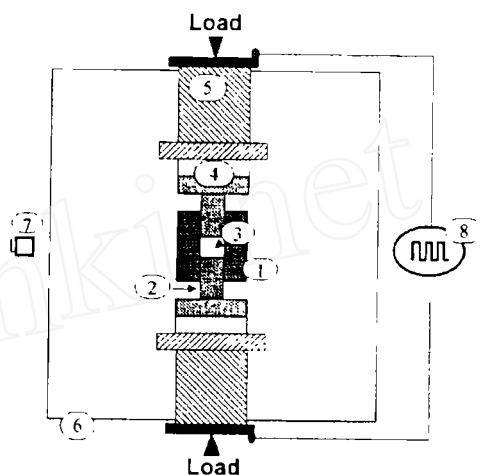


图 1 放电等离子烧结实验装置

Fig.1 Schematic of the apparatus used for spark plasma sintering

1. Graphite die; 2. Punch; 3. Sample; 4. Graphite plate; 5. Ram; 6. Vacuum chamber; 7. Optical pyrometer; 8. DC pulse generator

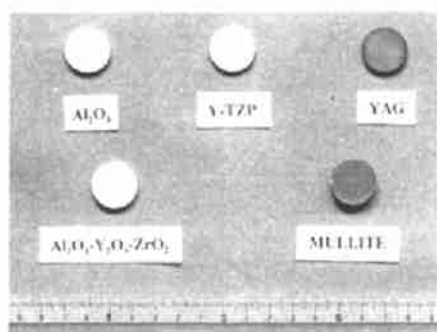


图 2 放电等离子超快速烧结的各种氧化物陶瓷样品  
Fig.2 Oxide ceramic samples superfast sintered by SPS

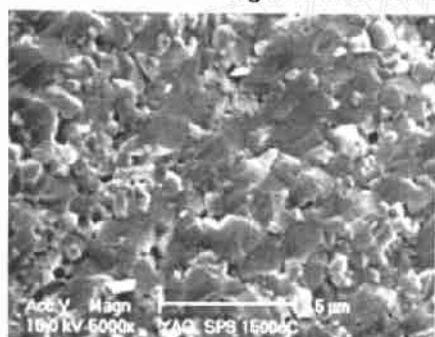


图 3 1500°C 放电等离子超快速烧结 YAG 的断面扫描电子显微像  
Fig.3 SEM photograph of the fracture surface of YAG sample superfast sintered by SPS at 1500°C

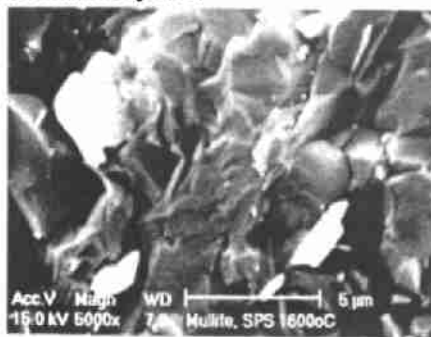


图 4 1600°C 放电等离子超快速烧结莫来石的断面扫描电子显微像  
Fig.4 SEM photograph of the fracture surface of mullite sample superfast sintered by SPS at 1600°C

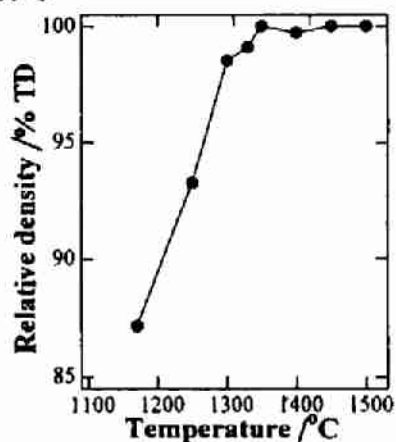


图 5 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (3Y) 陶瓷的放电等离子烧结曲线  
Fig.5 Relative density as a function of SPS sintering temperature for 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (3Y)

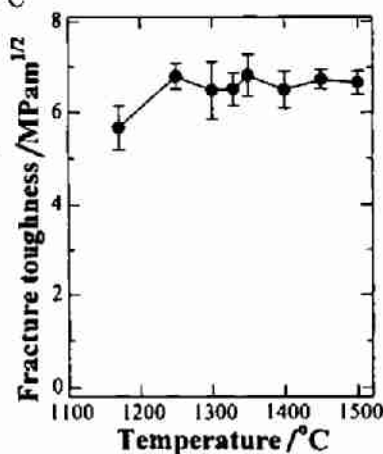


图 6 放电等离子烧结 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (3Y) 陶瓷的断裂韧性与烧结温度的关系  
Fig.6 Fracture toughness of 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (3Y) as a function of SPS sintering temperature

### 3.2 放电等离子超快速烧结的 20mol% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (3Y) 陶瓷

在 1170~1500°C 之间的 7 个不同温度下放电等离子超快速烧结的 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (3Y) 陶瓷样品的相对密度与烧结温度的关系示于图 5, 1350° 以上烧结得到的样品密度已接近理论密度. 用压痕法测定的 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (3Y) 陶瓷样品的断裂韧性  $K_{1c}$  与不同烧结温度的关系示于图 6, 从图 6 可见, 1250°C 以上烧结得到的样品的断裂韧性  $K_{1c}$  都  $>6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . 实验结果表明, 放电等离子烧结技术可以有效地用于各种氧化物陶瓷材料的超快速烧结, 所得到的样品晶粒大小均匀、致密度高, 力学性能好.

### 3.3 放电子等离子超快速反应烧结的 $\text{ZrO}_2$ - 莫来石复相陶瓷

$\text{ZrSiO}_4$ 、Al 和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的混合粉末、1000°C 氧化后的素坯的两种不同温度下放电等离子超快速反应烧结的  $\text{ZrO}_2$ - 莫来石复相陶瓷的 X 射线衍射相分析结果示于图 7. 从图中可见, 在 1470°C 烧结的样品中, 还可发现有微弱的  $\text{ZrSiO}_4$  衍射峰存在, 而在 1530°C 烧结的样品中, 已找不到  $\text{ZrSiO}_4$  痕迹, 后者说明在如此快速的烧结条件下, 反应烧结已经可以完成. 反应烧结所得到的复相陶瓷样品致密度高, 力学性能好,  $\text{ZrO}_2$  晶粒在莫来石基体中分布均匀. 分别在 1470°C 和 1530°C 反应烧结所得到的  $\text{ZrO}_2$ - 莫来石复相陶瓷的密度和各项力学性能示于表 1.

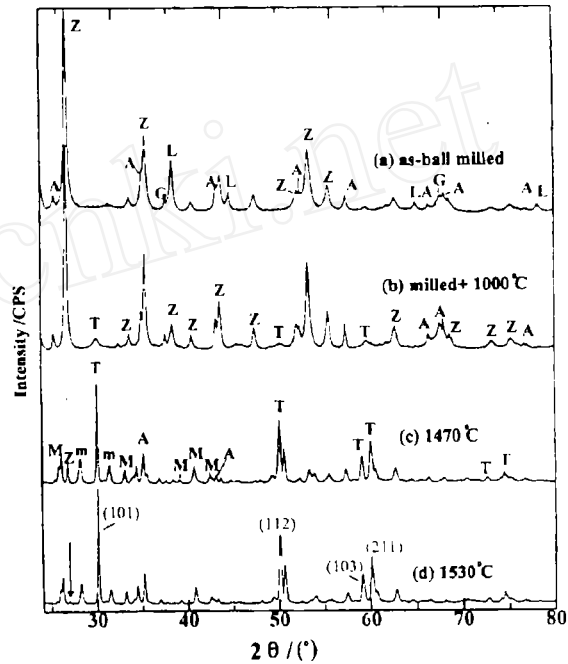


图 7  $\text{ZrSiO}_4$ 、Al 和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的混合粉末、1000°C 氧化后的素坯和放电等离子超快速反应烧结的  $\text{ZrO}_2$ - 莫来石复相陶瓷的 X 射线衍射图

Fig.7 XRD patterns of ball-milled powder, oxidative green body and SPS reaction sintered samples

Z= $\text{ZrSiO}_4$ ; L=Al; A= $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; G= $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; M=Mullite; T=t- $\text{ZrO}_2$ ; m=m- $\text{ZrO}_2$

表 1 放电等离子超快速反应烧结的  $\text{ZrO}_2$ - 莫来石复相陶瓷的力学性能

Table 1 Mechanical properties of  $\text{ZrO}_2$ -mullite composites sintered by SPS

Sintering temp. /°C	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Vickers hardness /GPa	Toughness $K_{1c}$ / $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Bending strength /MPa
1470	3.78	995	4.90	360
1530	3.66	890	4.37	356

## 4 结论

用放电等离子烧结方法, 采用特定的工艺和烧结制度, 可实现陶瓷烧结的超快速致密化, 甚至可完成复相陶瓷的反应烧结. 与其它致密化方法相比, 放电等离子烧结不仅可以节

约时间、节约能源、提高设备效率,而且所得烧结样品晶粒均匀、致密度高、力学性能好,该方法极具实用价值和广阔的应用前景.

### 参 考 文 献

- 1 Tokita M. *J. Society Powder Technology Japan*, 1993, **30**: 790-804
- 2 高濂, 宫本大树. 无机材料学报, 1997, **12**: 129-133

## Superfast Densification of Oxide Ceramics by Spark Plasma Sintering

GAO Lian HONG Jin-Sheng

(State Key Lab on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

MIYAMOTO Hiroki EIAZ DE LA TORRE Sebastian

(Technology Research Institute of Osaka Prefecture Osaka 590-02 Japan)

### Abstract

The SPS (Spark Plasma Sintering) process is a new materials synthesis processing technology recently developed by Sumitomo Coal Mining Co.Ltd., Japan. Some oxides such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Y-TZP, YAG,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  and Mullite were successfully superfast densified by SPS under the conditions of heating rate as high as  $600^\circ\text{C}/\text{min}$ , no keeping time at the sintering temperatures above  $1200^\circ\text{C}$ , and then fast cooling to  $600^\circ\text{C}$  within 3 minutes. The superfast sintering samples show high densities, fine microstructures and excellent mechanical properties. The fracture toughness  $K_{\text{IC}}$  of 20mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{Y})$  samples sintered by SPS at  $>1250^\circ\text{C}$  for 2 min is higher than  $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . The reaction sintering of  $\text{ZrO}_2\text{-mullite}$  could be completed by SPS at  $1530^\circ\text{C}$  for 3 min.

**Key words** superfast densification, spark plasma sintering, oxide ceramics