

激光烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  陶瓷复合材料组织结构研究\*Study on Structure of Laser Sintering  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Ceramic Composite

南京航空航天大学机电学院 黄因慧 田宗军 高雪松 刘志东 沈理达 王东生

**[摘要]** 利用冷等静压激光烧结复合技术制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  陶瓷块体。采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对烧结块体的微观形貌和成分进行了分析。结果表明,利用上述方法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  陶瓷没有明显的裂纹及微孔,块体的致密度高。陶瓷块体表面由互相交错的柱状晶组成,有利于防止沿晶断裂;而涂层的横截面呈典型的等轴晶结构,这种结构具有很高的韧性和强度,大大提高了陶瓷的性能。同时,探讨了激光与陶瓷材料相互作用及致密化过程,为以后的研究工作打下基础。

**关键词:** 冷等静压 激光烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  组织结构

**[ABSTRACT]** The  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ceramic composites are prepared by laser sintering and cold isostatic pressing(CIP) composite technology. Microstructures and composition of the laser sintered samples are characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The result shows that the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ceramic has a higher density. Meanwhile there are no obvious cracks and porous. The interwoven columnar crystal structure appears on the surface of ceramic block, which could prevent intergranular fracture. And typical equiaxed grain structure which can greatly enhance the performance of ceramic is presented on the coating cross-sections. Because this structures have higher toughness and strength. Meanwhile, in order to lay the foundation for future research work, the interaction of laser with the ceramic material and the densification process are discussed.

**Keywords:** CIP Laser sintering  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Structure

陶瓷材料具有很大的晶格能和稳定的结构状态,所以需要较高的激活能才能进行质点的迁移,特别难于烧结。目前常用的制备方法有常压烧结法、热压烧结法、

反应烧结法等。但上述方法烧结的陶瓷由于使用烧结助剂且烧结时间较长,陶瓷晶粒不易控制,会降低成型制品的高温强度及使用特性<sup>[1]</sup>。激光烧结技术具有能量高、时间短、效率高等特性,并且其烧结制品结构致密、晶粒细小,备受人们青睐。但由于陶瓷材料自身脆性大、延展性差,在激光快速烧结时液相表面张力大,在快速凝固过程中会产生较大的热应力,从而形成较多微裂纹。目前激光烧结陶瓷技术主要来源于快速成型原理,在陶瓷中添加一定的粘结剂,利用激光与粘结剂的液相烧结作用而使陶瓷相成型,再进行后处理加工<sup>[2]</sup>。由于该方法添加一定量的粘结剂,成型制品中会产生较多的孔洞,力学性能差。

本文利用冷等静压激光烧结复合技术成功制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  陶瓷块体。旨在探讨激光烧结技术在陶瓷块体成型方面的优势。

## 1 试验过程

### 1.1 试验材料

激光烧结的主要过程是把粉末颗粒烧结成为一个致密的晶体,是从高能状态向低能状态的过渡,因此如何使得粉末颗粒系统具有更高的过剩表面能和低的本征驱动力,将是烧结进程难易的主要问题。

由于陶瓷粉末的扩散系数较小,相对应陶瓷粉末越细烧结效果会越好,但粉末直径介于纳米尺寸时,由于纳米粉末比表面积大,容易团聚,成型性能很差。所以本实验选用的陶瓷为  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  纳米团聚体粉末。该粉末采用喷雾干燥法制备,原始尺寸为 30nm~80nm,团聚体尺寸分布范围为 10 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ ,粗细粉末搭配,有利于提高烧结的致密度<sup>[3]</sup>。

### 1.2 冷等静压预制陶瓷片层及激光烧结工艺

常规烧结方法(如无压烧结法)由于烧结时间长,陶瓷颗粒间可进行逐步的扩散、熔合,最终形成陶瓷制品,所以在烧结时只考虑了陶瓷的烧结驱动力,粉体系统密度对烧结陶瓷的贡献性较小。但对激光烧结陶瓷过程要有全新的认识,激光烧结陶瓷材料属于液相烧结。在自然铺粉条件下,陶瓷材料的致密度只能达到 30% 左右,而在激光瞬时高温作用下,陶瓷材料将迅速地

\* 国家自然科学基金(50305010)、江苏省自然科学基金重点项目(BK2004005)资助。

相转变为液相,而液相状态下的陶瓷材料延展性能差,液相表面张力大的特点将使本来致密度就不高的陶瓷材料很难互相成型。本实验要使用冷等静压机,激光重熔设备为 SLCF-X12×25 型多功能 CO<sub>2</sub> 激光加工机床,采用矩形光斑 5mm×3mm,铺粉厚度 0.5mm,加工功率为 1000W,扫描速率 0.7m/min。

### 1.3 分析测试方法

利用扫描电镜(SEM)对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> 块体的表面和横截面的微观组织进行形貌观察;利用 X 射线衍射仪(XRD)对涂层表面和结合界面组织进行相分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 陶瓷材料显微结构

图 1 为激光烧结 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 块体的表面显微形貌图。从图中可知,陶瓷涂层表面组织为互相交替的高密度柱状晶结构,该结构不利于产生沿晶断裂,可抑制陶瓷快速烧结作用下产生的微裂纹<sup>[4]</sup>。在此过程中,当固相在液相中的浓度超饱和之后,将在较大的陶瓷颗粒表面重新析出,将有限向外延伸、扩展、吞并掉相邻较细晶粒,直到与由不同中心扩展来的晶粒相遇,从而形成图 1 所示的相互交替的柱状晶结构。

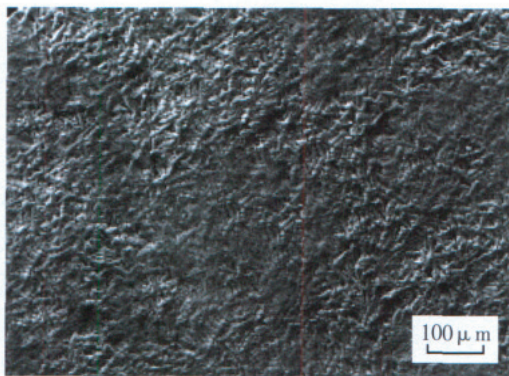


图1 激光烧结 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 试样的表面显微形貌图  
Fig.1 Microstructure of laser sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> sample surface

### 2.2 陶瓷材料激光烧结过程

对于激光烧结陶瓷材料来说,最重要的目的是致密化,而致密化的过程无疑取决于材料体系本身。图 2 为激光熔覆材料 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米团聚体的显微形貌图。从图中可知,原始的纳米陶瓷颗粒呈团聚分布,颗粒尺寸在 30nm~80nm,中间有明显的孔隙结构。试样的横截面显微形貌在激光辐照的作用下,陶瓷粉末体系将发生如图 3 所示过程。陶瓷粉末体系由于瞬时高温的作用,将由固相转变为液相,由于 TiO<sub>2</sub> 熔点较 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷低 300℃左右<sup>[5-6]</sup>,所以由液相烧结理论可知,团聚体颗

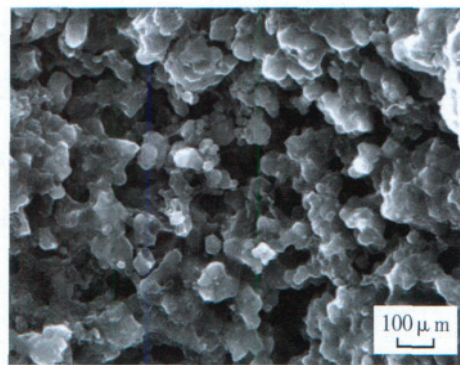


图2 激光烧结纳米粉末的截面形貌图  
Fig.2 Section microstructure of laser sintered nanometer powder

粒中 TiO<sub>2</sub> 相由于熔点较低首先由固相转变为液相而打破原有团聚体材料的分布格局,随着液相 TiO<sub>2</sub> 的流动将促使团聚体中的颗粒滑动、旋转、进行重新排布。而伴随着温度的升高, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒也将发生局部熔化,这样团聚体颗粒将在周边液相的冲击下被打碎,进行二次重排,致密度升高<sup>[7]</sup>。但由于温度的突然降低,晶体开始由液相转变为固相,周边较大的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒将作为核长大,而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 液相将转变为固相组织而包围在已长大的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒周围,而使整个陶瓷相组织达到致密。

## 3 结论

利用冷等静压激光烧结复合技术制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 陶瓷块体,得到如下结论:

(1) 利用冷等静压方法制备了高密度陶瓷压片,然后利用直接激光烧结技术对层片进行烧结,陶瓷块体

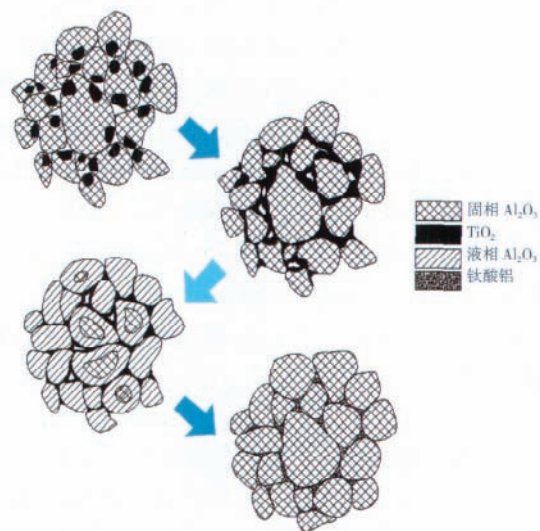


图3 陶瓷粉末激光烧结过程示意图  
Fig.3 Laser sintering process of ceramic powder

(下转第 95 页)

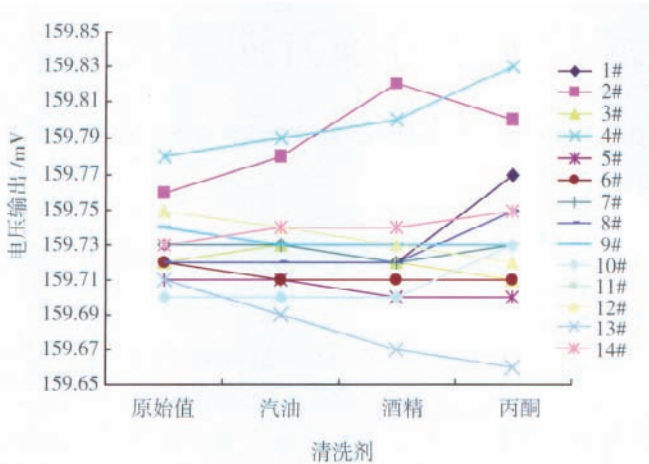


图3 清洗剂对加速度计标度因数的影响  
Fig.3 Influence of cleaning agent on accelerometer scale factor

化量较小,可见清洗剂对加速度计的标度因数影响很小。

### 3.3.2 胶粘接对加速度计的影响

加速度计制造过程中,零部件的固定及各部件的连接都需要使用到胶粘剂,为了考察胶粘剂的影响,通过涂胶、涂胶未烘干、涂胶烘干3个步骤观察标度因数的变化情况,选用的是一种常用的环氧胶粘剂,结果见图4。

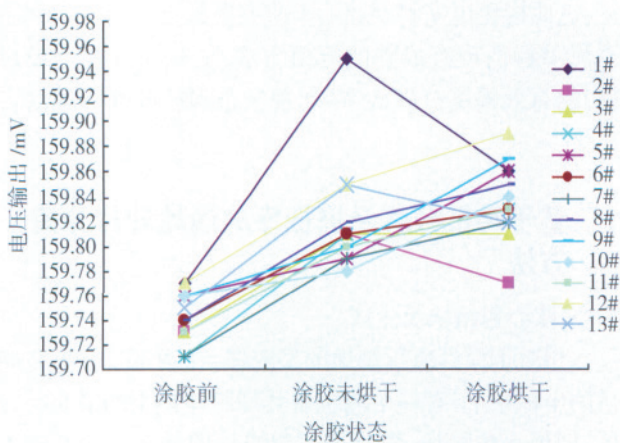


图4 胶粘剂对加速度计标度因数的影响  
Fig.4 Influence of adhesive on accelerometer scale factor

从图4中可以看出,胶粘剂对加速度计的影响较大,标度因数变化最大的为0.12mV。在很多实际情况中,各种胶粘剂的使用在某种程度上都会对加速度计产生影响,同时胶粘剂使用的量的多少也会使标度因数有不同的变化情况。

针对这种情况,建议工艺设计人员在设计过程中,特别是在两部件连接的设计中,尽量少使用胶粘剂,在

必须使用胶粘剂的工艺中,要注意胶的使用量,同时找出标度因数变化的规律,在工艺控制中将标度因数及时调整,以减少胶粘剂造成的影响。

### 3.4 环境试验的影响

为了增加加速度计磁路的稳定性和表内应力的稳定性,通常加速度计需要做各种老化试验和环境筛选试验,通过对大批量加速度计的数据跟踪和分析,加速度计在各种老化试验和环境筛选试验中,温度冲击对加速度计的标度因数影响最大,但经过多次温度冲击后,标度因数又会趋于稳定,所以在工艺控制中一定要考虑到环境试验的影响,找到标度因数的稳定值,同时将标度因数的稳定值控制在工艺要求范围内。

## 4 结束语

影响加速度计标度因数及其稳定性的因素还有很多,如后期对加速度计充入惰性气体也会对标度因数产生影响,由于篇幅有限不能一一列举,而且不同的惯性器件情况也会有所不同,只希望本文能给同行者一些启发和帮助。

(责编 良辰)

(上接第92页)

没有明显的裂纹及微孔,成功制备了密度较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 陶瓷块体。

(2)激光烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 陶瓷,可以得到稳定的等轴晶形状及组织成分,这种形状有利于陶瓷块体的整体性能。

### 参考文献

- [1] 季凌飞,蒋毅坚. 激光烧结氧化铝钽功能陶瓷. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] Bertrand P, Bayle F, Combe C, et al. Ceramic components manufacturing by selective laser sintering. Applied Surface Science, 2007, 254:989-992.
- [3] 宁文波,杨铁男,赵剑波,等. 粉末材料的物理性能对选择性激光烧结的影响. 山东轻工业学院学报, 2006, 20(1):86-88.
- [4] Wang D S, Tian Z J, Shen L D, et al. Microstructural characteristics and formation mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt.}\% \text{TiO}_2$  coatings plasma-sprayed with nanostructured agglomerated powders. Surface & Coatings Technology, 2009, 203:1298-1303.
- [5] Sabari G V, Sarathi R, Chakravarthy S R, et al. Studies on production and characterization of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder using wire explosion technique. Materials Letters, 2004, 58(6): 1047-1050.
- [6] Zhang Y H, Weidenkaff A, Reller A. Mesoporous structure and phase transition of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ . Materials Letters, 2002, 54(5-6): 375-381.
- [7] 国世驹. 粉末烧结理论. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

(责编 侧卫)