

微波烧结偏铝酸锂陶瓷的可行性研究

姜作中 白新德 凌云汉 林 伟 谢志鹏 马文军 任永刚

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘要 偏铝酸锂 (γ -LiAlO₂) 陶瓷, 具有良好的热稳定性、化学稳定性、辐照稳定性和机械强度, 以及与其他材料的广泛相容性。采用了微波烧结 γ -LiAlO₂ 陶瓷, 避免了试件出现裂纹与变形, 实现了快速烧结, 并得到了传统电炉烧结无法比拟的优异的力学和物理性能, 如抗压强度、气孔率以及晶粒尺寸。这为以后高效高质生产偏铝酸锂陶瓷提供了新的途径。

关键词 偏铝酸锂, 微波烧结, 燃料电池

中图分类号 TQ122.1, TQ131.11, TM924.76

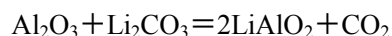
偏铝酸锂 (LiAlO₂) 作为熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 的电池隔膜材料和其他新能源材料, 因其具有优良的耐腐蚀性、热化学稳定性、机械强度等物理化学性能, 而倍受研究者重视。偏铝酸锂具有三种同素异形体^[1], 分别为 α -LiAlO₂、 β -LiAlO₂ 和 γ -LiAlO₂, 其中 α -LiAlO₂ 属于六角晶系结构, β -LiAlO₂ 是单斜晶系, 而 γ -LiAlO₂ 属于四方晶系。它们具有不同的稳定性, α -LiAlO₂ 在低温下稳定, 到 900 °C 左右转化为 γ 相; β 相是亚稳定相, 在 700—750 °C 之间也会转成 γ 相。从这里可以看出 γ 相是高温稳定的, 故一般高温烧结的偏铝酸锂陶瓷都是 γ 相的。

为了承受住熔融碳酸盐燃料电池和其他能源领域中长期的高温 and 相当大的温度梯度, 有必要提高偏铝酸锂陶瓷抗压、抗膨胀的热物理性能。这就决定了材料必须有很高的强度和密度。然而, 根据不同能源领域的特殊性, 有时要求材料内部有一定比例的气孔存在, 而且晶粒大小控制在一定范围, 这样材料就不可能有太高的密度。这是两个不同甚至相反的条件。要达到这些条件, 就有必要在偏铝酸锂陶瓷生产过程中采用特殊的技术工艺。本文重点讨论了应用微波场烧结偏铝酸锂陶瓷管, 并分析了陶瓷管的微观组织结构和宏观性能。研究结果表明, 与传统的电炉烧结相比, 微波烧结可高效制备出性能结构优异的偏铝酸锂陶瓷制品。

1 实验方法

1.1 样品制备

偏铝酸锂粉料是通过固相反应生成的:



粉料包含 36% (质量百分比) 的 γ -LiAlO₂, 其余的都是 α 相; 粒径在 0.5 μm 左右。此粉先经过 30 h 的干磨以除去团聚, 然后加入 1.0% (质量百分比) 左右的硬脂酸锂作为成型剂, 再继续干磨 1 h。从此混合均匀的粉料中取少量做热分析。通过干压成型压出两组样品: (1) 薄壁管, 用来测抗压强度; (2) 小圆片, $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 作测介电损耗参数用。干压压力为 5 kN, 并有适当时间的保压, 坯体密度约为 54% 理论密度。

1.2 微波烧结

采用频率为 2.45 GHz 的微波在空气中对样品进行无压烧结。微波烧结系统主要由一个 0.5—5 kW 可连续调节的源, 一个 0.43 m $\times$ 0.38 m $\times$ 0.48 m 的多模谐振腔, 以及一些连接波导构成。腔内放置碳化硅棒, 作为低温下辅助加热用。另外还有包覆在样品外面的保温装置, 以防止样品表面热散发, 导致内热外冷的逆温度梯度。样品在一系列不同烧结温度 and 不同保温时间下制备, 典型的烧结制度可参见图 1, 此烧结制度是参照粉样的差热分析 (DTA) 结果设计的 (见图 2, 其中 EXO 表示放热, ENDO 表示吸热)。由图 2 可见, 在 366 °C 有一个较大的放热峰, 这是有机物硬脂酸锂燃烧的结果; 到 860 °C 左右有一个明显的吸热峰, 这是 α 相到 γ 相的相变吸热引起的; 到 1230 °C 开始进入烧结的阶段。故我们的升温过程如下: 开始几分钟加最小的功率 0.5 kW, 然后功率慢慢加大, 以保证一定的升温速率平缓地上升直到烧结温度。因为在 900 °C 左右有 α 相到 γ 相的相变, 所以留出 15 min 的保温时

间,以防止可能产生内应力。从 900 °C 到 1310 °C 保持 20 °C/min 的升温速率,到了 1310 °C 以后再保温 30 min,以便晶粒能够适当长大。作为对比,同批次的生坯同时在传统的电炉里按照同样的升温曲线进行烧结实验。

在微波腔中的样品温度用非接触式的远红外光纤高温计测定,其测温范围在 550—2000 °C 之间。

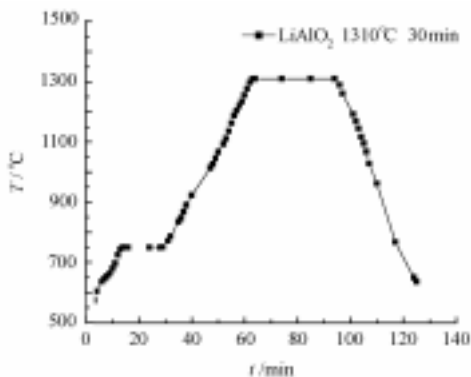


图 1 典型的升温曲线

Fig.1 Typical heating profile

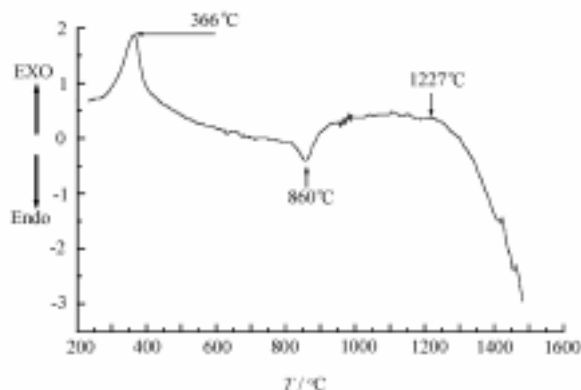


图 2 20 °C/min 升温速率下偏铝酸锂粉末的差热分析图谱

Fig.2 DTA picture of LiAlO₂ powder at 20 °C/min

1.3 样品性能测量

粉料的 DTA 采用了日本 SETARAM-92 综合热分析仪,升温速率为 20 °C/min。样品断面用扫描电镜 (SEM, HITACHI S-450) 观察并估算晶粒尺寸;抗压强度用国产的 CSS-2210 电子万能试验机测定,加载速率是 0.2 mm/min;介电常数和介电损耗因子由 HP4291 阻抗分析仪测得;样品的密度和气孔率通过阿基米德法在酒精中求得。

2 结果与讨论

微波烧结作为一种全新的陶瓷烧结方式开始出现于 20 世纪 70 年代^[2-4],到现在为止许多氧化物和非氧化物材料已经被成功烧结,比较常见的如

Al₂O₃、ZrO₂ 和 PZT 等,得到了比较理想的性能。

微波加热,无论在原理还是过程上,都与传统加热方式根本不同。前者是通过电磁波与物质直接作用产生热效应的,是自源性和分布性的,具有直接和整体加热的特点;而后者是由外部热源通过热传导来实现加热的,是由外而内,非直接的。从这里可以看出微波加热的独特之处:对单一均匀物体,可以内外如一时地均匀加热;对多相和多种物质的物体,可以做到选择性加热。其原理简单介绍如下。

微波是一种高频电磁场,频率在 300 MHz—300 GHz (也即波长在 1 m—1 mm)。当极性物质处在微波场中,由于其偶极矩转向的本征频率刚好在微波范围内,会产生共振。此时其介电损耗最大,电磁能大量转化为热能。吸收功率表示如下:

$$P = \omega \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} |E|^2 \quad (1)$$

式 (1) 中: P 是材料吸收的微波功率, ω 是微波频率, ϵ_0 是真空介电常数, E 为电场强度, ϵ''_{eff} 是表征材料吸收微波性能的有效介电损耗因子。 ϵ''_{eff} 具体可以如下表示:

$$\epsilon''_{\text{eff}} = \epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (2)$$

式 (2) 中: ϵ'' 是材料的介电损耗因子,表征由极矩转向引起的损耗; σ 是电导率,代表了欧姆损耗。从式 (2) 可以看出材料吸收微波是由两方面因素共同引起的。

不同材料不同结构的有效介电损耗因子 ϵ''_{eff} 是不同的,而且即使同一结构的同种材料的 ϵ''_{eff} 也会随着温度和频率而变化,这就是可以选择性加热的根源,然而也增加了加热的复杂性。对不同 ϵ''_{eff} 的物质要设计不同的场强分布,而且整个加热的过程要全程跟踪,防止出现热失控或加不上热,另外有可能的话,尽量应用最合适频率段的微波。

2.1 介电损耗

表 1 列出了测得的不同条件下制备的样品的介电参数,可以看到偏铝酸锂的有效介电损耗因子 ϵ''_{eff} 在室温时低于 1×10^{-2} ,说明这是一种低耗物质,对微波吸收很小。但是它的电导率却随着温度上升而上升 (见图 3),在 200 °C 时为 $2.54 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,而到了 600 °C 已增加到 $1.69 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,虽然还是属于绝缘体,但已经增长了近 10^4 倍。与 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 比较,Al₂O₃ 在 800 °C 时是 $2.86 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,ZrO₂ 在 700 °C 时 $4.54 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,可见 LiAlO₂

的电导率比 Al_2O_3 和 ZrO_2 要高。因为对 Al_2O_3 和 ZrO_2 都有用微波成功烧结的先例^[5]，用微波烧结 LiAlO_2 的可能性还是很大的。如同微波烧结 Al_2O_3 一样，在初始阶段有必要混合加热，即用低温下容易吸收微波的材料如 SiC 作辅助加热， SiC 辐射的热量先加热样品四周，使样品升到较高的温度，此时样品有效介电损耗因子 $\varepsilon''_{\text{eff}}$ 已经增大到一定程度，自身可以有效地吸收微波了。具体的混合加热装置可以看参考文献^[6]。

表 1 室温下测不同温度下加热的样品的介电参数

Table 1 Dielectric properties of samples sintered in furnace measured at room temperature

样品编号 Sample No.	烧结温度 Preparing temp./ °C	保温时间 Holding time /min	相对介电常数 ε'_r	介电损耗因子 $\varepsilon''_{\text{eff}}$
A	900	60	4.461	2.4×10^{-3}
B	1300	30	4.854	1.2×10^{-3}

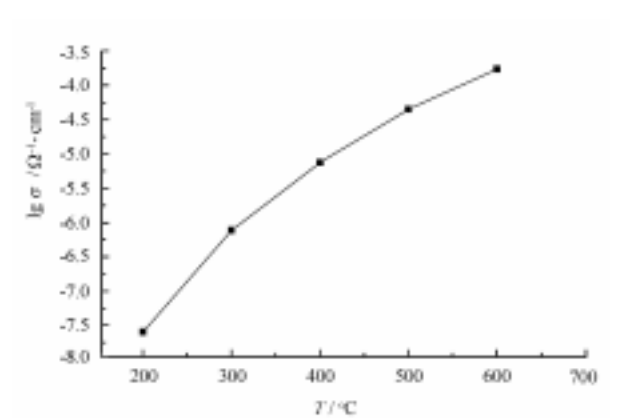


图 3 在 5 kHz 电场下 LiAlO_2 的电导率随温度的变化曲线

Fig.3 Conductivity vs temperature of LiAlO_2 at electrical frequency of 5 kHz

2.2 微波烧结

图 4 的 XRD (X 射线衍射) 图谱显示了微波烧结以后，偏铝酸锂样品从烧结前 α 和 γ 相都有的多相材料变成很纯的 γ 相材料。而且相同的样品在同样的烧结制度下经过两种不同的方式烧结，结果迥然不同 (见表 2)。传统电炉烧结至 1310°C ，保温 30 min，密度才达到 70 % 多，大部分气孔还没有闭合，晶粒基本保持粉末状态的大小，显然还没有完全烧结。而同样条件下微波烧结出来的样品，其晶粒已充分长大 (约为原始颗粒大小的 5 倍)，大小比较均匀，晶粒内部有很多小闭气孔。这两种样品的断面的扫描电镜图片见图 5。从以上对比可以得出结论：微波烧结降低了烧结温度，从而使快速、均匀的烧结成为可能。这就是所谓的微波效应。从这里可以看出，偏铝酸锂这种材料确实在一定温度以上与微波场发生了较强的相互作用，因而是可以用微波进行有效烧结的。

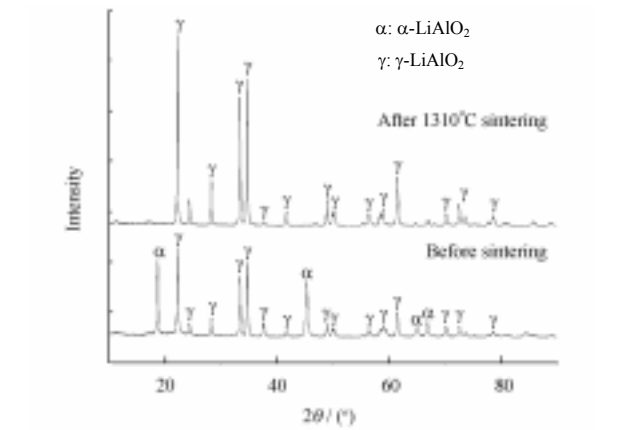


图 4 烧结前后偏铝酸锂相组成的变化 (XRD)

Fig.4 Phase change of LiAlO_2 before and after sintering (XRD)

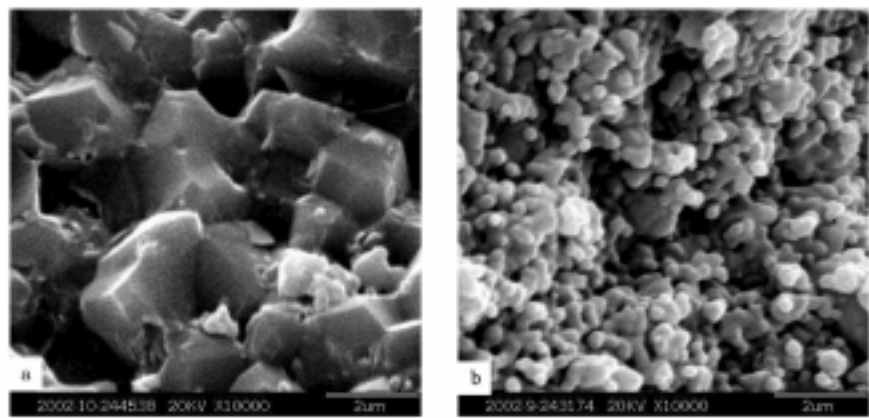


图 5 在 1310°C 保温 30 min 烧结的样品的断面 SEM 照片 (a)微波烧结；(b)电炉烧结

Fig.5 SEM of cross sections of samples sintered at 1310°C for 30 min in microwave furnace (a) and in conventional furnace (b)

表 2 微波烧结和传统烧结的样品性能参数的比较

Table 2 Properties' comparison of sintered specimens with microwave and conventional process

烧结温度 Sintering temp. / °C	烧结方式 Processing method	保温时间 Holding time / min	平均抗压强度 Average C.S. / MPa	相对密度 Relative density / %	气孔率 Porosity / %	晶粒尺寸 Grain size / μm
1310	微波 Microwave	30	629	92.8	7.2	2.5
1310	传统 Conventional	30	112	73.6	26.4	0.5
1330	微波 Microwave	30	228	94.8	4.2	10

关于微波效应很多文章已经探讨过其发生的机理,较具代表性的是 M.A. Janny 提出的,他认为微波场降低了材料的表观活化能,从而使物质扩散加快,从宏观看来就是烧结温度下降了。 γ -LiAlO₂ 晶粒的形状是片状的,其中的阳离子(Li⁺, Al³⁺)是四面体配位,配位数为 4。当处于高速变化的微波电磁场中时,阳离子被迫振荡,降低了晶格的稳定性,从而促进了物质扩散。这只是唯像的解释,进一步的研究正在进行中。

然而我们最关注的是陶瓷的抗压强度。抗压强度与材料的微观参数的关系由下式表示^[7]:

$$C.S. = 2 \frac{e^{-10\rho}}{\sqrt{\phi}} \quad (3)$$

式(3)中:C.S.代表抗压强度,MPa; ϕ 为晶粒尺寸,μm; ρ 为气孔率。从式(3)可见晶粒越小,气孔越少,抗压强度越高。而晶粒的长大程度跟烧结温度和保温时间密切相关,其中对烧结温度更加敏感。图 5 和图 6 表示了有一个烧结温度和保温时间的最佳组合点,在这一点上抗压强度达到最大,并满足一定的气孔率和晶粒尺寸要求。按照公式(3)计算,晶粒尺寸为 2.5 μm 且气孔率为 7.2 % 时,得到抗压强度理论值 616 MPa,与我们的实测值 629 MPa 非常符合。这说明微波烧结是成功的,烧成的样品基本达到无缺陷的程度,经晶相观察也证实了这一点,没有看到微裂纹和孔洞。

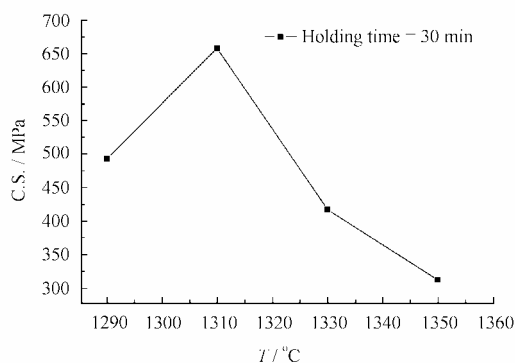


图 6 烧结温度对最大抗压强度的影响

Fig.6 Influence of sintering temperature on ultimate C. S.

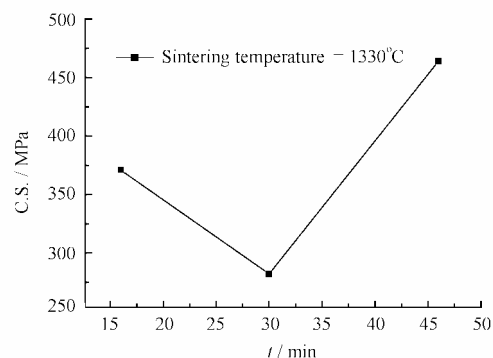


图 7 保温时间对最大抗压强度的影响

Fig.7 Influence of holding time on ultimate C. S.

此外,同传统方法相比,微波烧结效率要高的多,可以节省大量的能量和时间。为了得到同样的抗压强度,电炉烧结通常需要几十倍的升温 and 保温时间,有时长达数十小时。而且事实上用电炉很难得到同样的抗压强度,一般在 300—400 MPa 之间,进一步的提高就比较困难了。

微波烧结还有一个明显的优势:由于它把烧结温度降低了差不多 100°C,而且总的烧结周期缩短到几个小时之内,比传统的十分之一还少。这一点对于防止高温下 Li 的挥发与丢失具有重要作用。

3 结论

偏铝酸锂陶瓷用微波烧结的可能性从理论和实践中都得到了证明。不仅观察到比传统方法降低约 100°C 的烧结温度,而且总的加热时间大大缩短。更重要的是通过微波烧结还得到了以往得不到的物理机械性能,如抗压强度和均匀细小的晶粒。如果使与样品相作用的电磁场更均匀,并改进保温和助热结构的设计,将有可能做到较大批量生产大尺寸的偏铝酸锂陶瓷产品。

参考文献

- 陈铭, 温廷琰. 化学通报, 1998, 10: 19—23
CHEN Ming, WEN Tinglian. Chemistry Letter, 1998, 10: 19—23

- 2 Sutton W H. Ceramic Bulletin, 1989, **68**(2): 376—386
- 3 Clark D E, Folz D C, West J K. Mater Sci Eng, 2000, **A287**: 153—158
- 4 Thostenson E T, Chou T W. Microwave processing: fundamentals and applications, Compo. 1999, **A30**: 1055—1071
- 5 Xie Zhipeng, Huang Yong, Yang Jinglong, *et al.* J Europ Ceram Soc, 1999, 19: 381—387
- 6 Xie Zhipeng, Huang Yong, Zhang Ray, *et al.* Am Ceram Soc Bull, 1997, **76**: 46—50
- 7 Rasneur B. Fusion Technol, 1985, **8**: 1909—1914

Feasibility research on microwave sintering of lithium aluminate

JIANG Zuozhong BAI Xinde LING Yunhan LIN Wei XIE Zhipeng MA Wenjun REN Yonggang

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Gamma lithium aluminate, γ -LiAlO₂, is a potential candidate for MCFC matrix and tritium breeding material. Lithium aluminate pellets and pipes with thin walls were sintered with 2.45 GHz microwave applicator. It was shown that lithium aluminate ceramic was suitable to heating with microwave energy and to using lower sintering temperature and short heating time compared with conventional method. And above all special requirements on the material properties, such as ultimate compressive strength (C.S.), narrow porosity distribution and homogeneous grain size were achieved. This provides a bright future for fast and high quality sintering of lithium aluminate.

Key words Lithium aluminate, Microwave sintering, MCFC

CLC TQ122.1, TQ131.11, TM924.76