

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米銳鈦礦與奈米剛玉粉末之燒結製程研究

計畫類別： 個別型計畫

計畫編號： NSC92-2611-M-002-023-

執行期間： 92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

執行單位： 國立臺灣大學地質科學系暨研究所

計畫主持人： 鄧茂華

報告類型： 精簡報告

報告附件： 出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式： 本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 4 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

奈米銳鈦礦與奈米剛玉粉末之燒結製程研究

The sintering of nanocrystalline anatase-phase TiO_2 and
corundum-phase Al_2O_3 powder

計畫編號：NSC 92-2611-M-002-023

執行期限：92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

主持人：鄧茂華 國立台灣大學地質科學系

e-mail: mhteng@ntu.edu.tw

一、中文摘要

奈米科技是我國目前的重點發展項目，也是全世界都投入競爭的第四次工業革命重點科技。其中奈米材料的研發更是基礎要項，牽涉到基礎科學與製程構造等的研究。為了要能將粒徑介於 1~100 nm 的奈米陶瓷粉末燒製成奈米機械或裝置可以使用的高密度塊材，同時保留其奈米尺寸與大表面積的特性，我們必須對奈米陶瓷粉末之燒結機制有充分的瞭解。然而因為其燒結機制比起微米及次微米之陶瓷粉末更加的複雜，所以目前並沒有實際的模型能夠描述奈米陶瓷材料在其燒結過程中的變化。此外奈米陶瓷粉末極難分散與壓坯，故在實際操作上很難燒結到高密度。我們由一般動力學反應所推導而得的「主導曲線模型」，已證實在微米級陶瓷粉末之常壓燒結方面，能估計視燒結活化能及準確預測燒結體之密度變化，但在奈米級陶瓷粉末方面，則尚缺乏直接的實驗數據驗證。本研究利用主導曲線模型分析平均粒徑在奈米等級的銳鈦礦與剛玉粉末之常壓燒結緻密化過程。首先測試此燒結實驗之溫度、時間條件，及所得之相對密度，是否能夠建立出主導曲線，而後據此曲線預測其他不同加熱歷程的燒結試驗，結果顯示預測值與實測值相當吻合；唯此方法所得之燒結活化能較高，其原因則仍有待進一步研究。

關鍵詞：奈米陶瓷、燒結、主導曲線、燒結模型、電腦模擬、預測。

Abstract

The sintering of nanocrystalline ceramic powder is much more complicated than that in a traditional ceramic powder. To date no practical model has been developed to describe the sintering process of nanoceramics. The master curve model, which was developed from general chemical kinetic reactions, has been used successfully in the prediction of the sintering behaviors of micro- or submicron sized ceramic powder. Nanocrystalline anatase (TiO_2) and corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) powders were used in this work to test the feasibility of using master curve model to describe their sintering behaviors. Results show the master curve model can be used in both powders, and the average error between the prediction and data was negligible. However, the derived apparent activation energy was higher than expected, and require further study.

Keywords: nanocrystalline ceramics, sintering, master curve, sintering model, computer simulation, prediction.

二、緣由與目的

在前人的研究中，曾提出許多燒結模型用來預測與描述陶瓷粉末在燒結過程中微構造的變化，但是每個模型都只適用於特定的燒結時期，加以模型中許多難以確定的參數[1, 2]，更增添使用上的不便。而奈米陶瓷粉末的燒結機制又比傳統陶瓷粉

末複雜[3, 4]，為了達到完全緻密化且維持在奈米尺度粒徑的條件，更常使用加壓或添加抑制劑等輔助方法，如此更增添掌握燒結機制之困難。直至目前尚無實際且有效的模型可以用來描述奈米陶瓷材料在燒結過程中的變化。

我們在探討一般動力學反應方程式時所推得之模型與 Su and Johnson[5]在 1996 年所建立的主導燒結曲線模型非常類似，兩者在積分式中僅相差 $1/T$ 項(因此取名為主導曲線，見下節說明)。後續的實驗與理論計算工作也證實主導曲線模型可以被用來預測微米級尺度陶瓷粉末之燒結過程[6]；但是否適用在燒結機制更複雜的奈米陶瓷則尚無定論。若考慮奈米粉末燒結時的快速表面擴散機制、不同等級團聚作用，以及其他奈米尺度效應，主導曲線模型似乎不可能被用來預測奈米陶瓷粉末的燒結。本工作使用數種奈米剛玉與奈米銳鈦礦粉末，但因為各粉末的分析步驟與結果均顯示相同的結果(即均可用主導曲線來預測)且因報告篇幅有限，所以以下內容是以平均粒徑 50 nm 的奈米剛玉(α - Al_2O_3)粉末的燒結結果為主。

三、主導曲線與實驗步驟

(一) 主導曲線模型

主導曲線模型[6]乃由一般動力學反應方程式所推導而得，其一般數學模型如下式：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

其中 α 為反應量的百分比， $f(\alpha)$ 則依據不同的反應機制而有所不同，例如：當反應屬一階化學動力學反應時 $f(\alpha)=(1-\alpha)$ ，當反應屬二階化學動力學反應時 $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$...依此類推， t 為反應時間， $k(T)$ 為阿瑞尼斯速率常數(Arrhenius rate constant)，通常具阿瑞尼斯反應方程之類型：

$$K(T) = A \exp(-Q_a/RT)$$

其中 A 為碰撞頻率因子， T 為絕對溫度， R 為氣體常數， Q_a 為視活化能。式(1)經過移項後可得：

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \quad (2)$$

兩邊同時積分得：

$$\int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = A \int_0^t \exp\left(\frac{-Q_a}{RT}\right) dt \quad (3)$$

令上式右邊與溫度時間相關的部分為函數 Σ ：

$$\Sigma(t, T(t)) \equiv \int \exp\left(\frac{-Q_a}{RT}\right) dt \quad (4)$$

而與式(3)左邊之反應量相關的部分為：

$$\Phi(\alpha) = \frac{1}{A} \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha \quad (5)$$

將反應之溫度、時間代入式(4)積分後取 $\log$ 作為橫座標，對應反應量 α 作圖，所有資料點的排列會呈現出一條 S 形曲線的形狀。我們利用具 5 個參數的 S 形曲線方程式擬合(fitting)出此反應曲線[6, 7]。因為此模型之數學式與 Su and Johnson[5]的主導燒結曲線模型類似(見式(6))，因此將擬合所得之曲線稱為此反應之主導曲線。

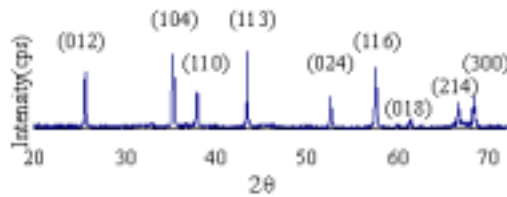
$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) dt \quad (6)$$

兩個模型的來源雖然不同，但形式卻是如此類似。若以坯體密度變化量 ρ 取代反應轉換量 α ，利用 $\log(\Sigma)$ 對相對密度 ρ 作圖，是否也可獲得單一主導曲線呢？梁家豪[6]在 2003 年已證明主導曲線模型可以用在微米晶粒陶瓷粉末的燒結行為預測。為驗證以此方式作為奈米陶瓷燒結預測的可行性，實驗以 50 nm α - Al_2O_3 粉末進行數組不同升溫速率燒結實驗，並以所得之視燒結活化能與前人文獻資料比對。

(二) 實驗步驟

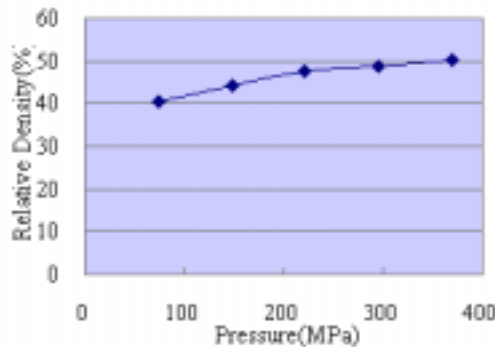
實驗採用 Al_2O_3 粉末(六和公司，品名 CGN- AlO-nB ，純度 99.99%)，經本實驗室的 B.E.T.比表面積測定儀(NOVA 2000, Quantachrom Co.)量測之平均結果為 28.8 m^2/g ，換算其平均粒徑約 52 nm，並以 XRD 確定其為 α 晶相(圖一)。粉末於甲醇中以

超音波震盪 2 小時分散，加入含 1.2 wt.% PVA 之水溶液中，以加熱板加熱並攪拌至乾，並經研鉢粉碎過篩。



圖一、XRD 確認本實驗粉末為 α - Al_2O_3 (與 JCPD 46-1212 數據比對完全相符)。

利用壓片機 (2717M, GRASEBY SPECAC Ltd.) 加壓成型，成型壓力約為 75 MPa，壓製成直徑為 13 mm 的圓碟狀 (disk) 生坯，重量在 0.5 g 左右，厚度為 2.35 mm，初始坯體之相對密度約為 40%。當增加成型壓力時，生坯之相對密度僅有小幅度的增加 (圖二)，脫模時卻會有破裂的現象發生。

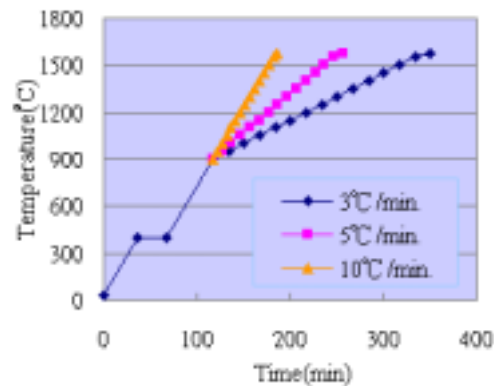


圖二、成型壓力和生坯初始相對密度關係。

利用 LINDBERG/BLUEM 的 1700 高溫管型爐進行常壓燒結，設計之三組燒結升溫速率分別為 3 /min、5 /min、10 /min，取樣本之溫度及升溫路徑如圖三所示，由 900 開始，每隔 50 取出一個坯體，所得之燒結體以阿基米得法量測密度，並計算其理論相對密度，其中理論密度值採用 3.987 g/cm^3 。

將實驗所得之溫度、時間及燒結體相對密度等數據以主導曲線模型分析後，建立此粉體之燒結主導曲線，接著由所建立之主導曲線進行預測試驗，以不同升溫歷程之溫度時間條件預測燒結體之相對密

度。本文列出以不規則升溫速率燒結和持溫燒結試驗為例，並將預測值與實際實驗結果比較。

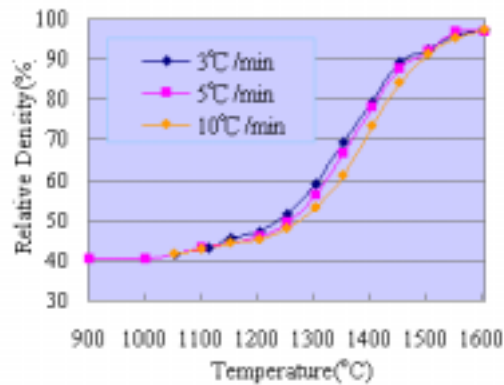


圖三、三組燒結之升溫歷程及取樣溫度。

三、結果與討論

(一) 主導曲線分析結果

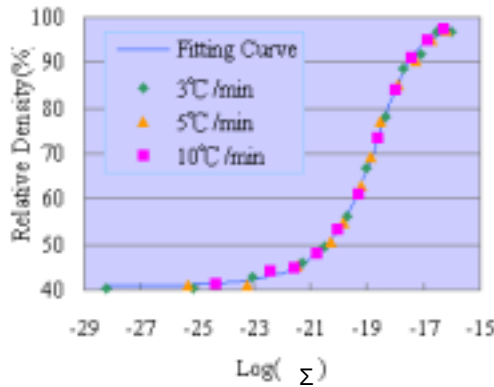
圖四分別為 3 /min、5 /min、10 /min 之升溫歷程下，溫度和燒結體相對密度的關係，可知燒結緻密化起始溫度約在 1100，燒結最後之相對密度可達 97.4% 左右。



圖四、不同升溫速率下，取坯溫度和相對密度的關係。

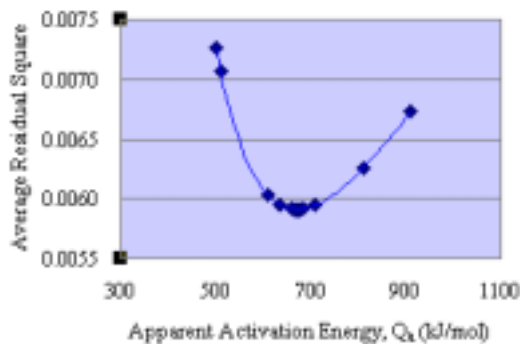
將上述三組不同升溫歷程所得之實驗數據以主導曲線模型分析，結果如圖五所示，所有的實驗資料點均可排列成單一曲線。此曲線即為本實驗奈米 α - Al_2O_3 的主導曲線。所得之最佳擬合方程式如下：

$$y = 40.97 + \frac{56.39}{[1 + \exp(-\frac{x - 18.05}{0.55})]^{0.42}} \quad (7)$$



圖五、奈米 α -Al₂O₃ 的主導曲線。

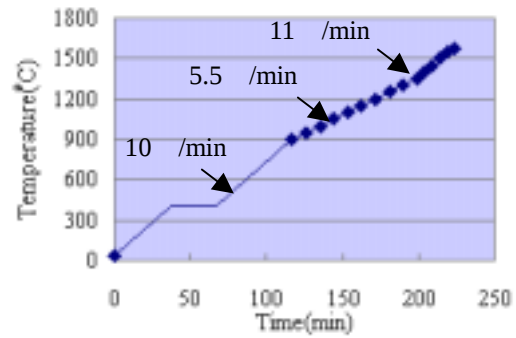
圖六為尋找最小殘差平方值所得各擬合視燒結活化能 Q_a ，其中以 672.2 kJ/mol 最佳。此值與文獻資料中以微米級粉末等溫燒結之 Q_a 值[8]比較，明顯偏高，但卻與 T.-T. Fang 等人[9]針對不同升溫速率對活化能計算值之影響的研究中有相近之結果。雖然 T.-T. Fang 等人認為以非等溫燒結所得之 Q_a 值無法作為判斷機制之用，但我們用不同的計算方式，呈現相同之數值，此結果值得進一步研究。



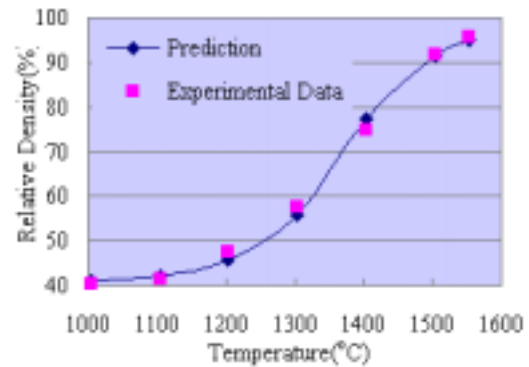
圖六、由殘差平方值所得之最佳燒結視活化能 Q_a 值為 672.2 kJ/mol。

4.2 測試結果

將主導曲線模型分析所得之曲線方程式(式(7))預測不規則升溫途徑燒結和等溫燒結試驗下燒結體之相對密度。圖七表示之不規則燒結歷程為：先以 10 /min 升到 900 後，改以 5.5 /min 升至 1400，再以 11 /min 升到 1600。圖八顯示實際實驗值均落在預測線上，可知所建立之主導曲線的確能準確預測其他不同升溫速率下之燒結密度變化。

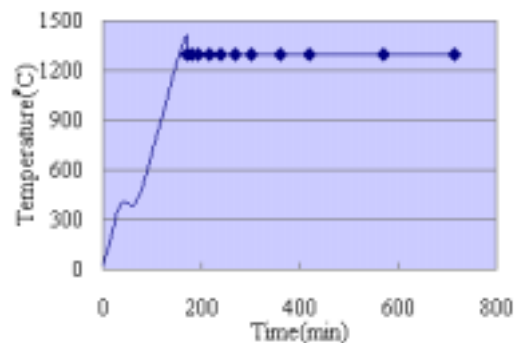


圖七、用來測試主導曲線預測能力之非等升溫速率之燒結歷程與取樣溫度。

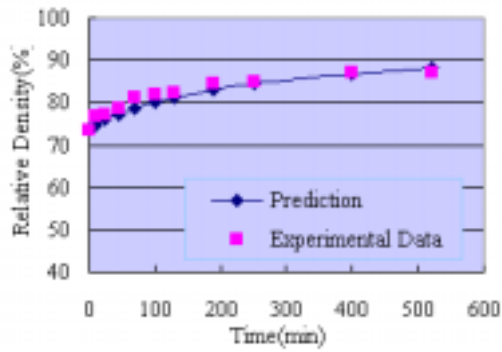


圖八、主導曲線預測非等升溫速率燒結下之相對密度值與實際量測結果比較。

圖九表示之持溫燒結歷程為：以 10 /min 升到 1400 後，降至 1300 持溫長時間燒結。在 1300°C 下，隔特定時間取樣。取樣之相對密度與主導曲線之預測結果如圖十所示，可知，由等升溫速率建立的主導曲線，一樣可以準確預測持溫情況下燒結之燒結體相對密度。



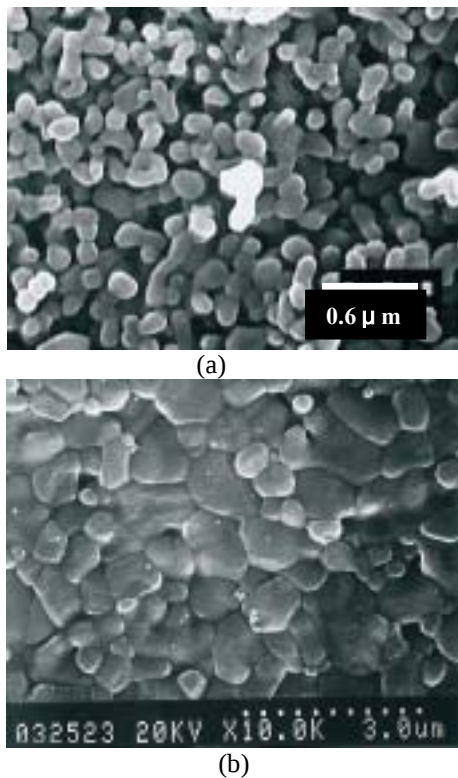
圖九、1300 持溫燒結與取樣時間。



圖十、1300 持溫燒結下主導曲線預測值與實際量測結果比較。

1.3 SEM 觀察

經由 SEM 觀察，當燒結溫度達 1300 °C 時，晶粒大小約 100 nm，而當燒結達相對密度 97.4% 時，晶粒已成長至 1 μ m，如圖十一所示。



圖十一、以 10°C/min 燒結之樣品的 SEM 照片(a)燒結至 1300°C；(b)燒結至 1580°C。

四、計畫成果自評

本計畫在一年內順利完成以主導曲線模型來分析奈米陶瓷粉末的燒結實驗，並且用來準確預測其他非等溫的陶瓷燒結實

驗，最後的結果令人滿意。

本研究利用奈米銳鈦礦與剛玉粉末（本文以平均粒徑 50 nm 的 α -Al₂O₃ 的粉末結果為主）進行常壓燒結實驗，結果發現其燒結密度變化過程可以均推導出單一的主導曲線。而所建立的曲線模型亦能準確地預測不同燒結加熱途徑下之密度變化。證實主導曲線方法可以應用到奈米陶瓷粉末的燒結，並不是如以往認為僅能用來分析預測微米以上粉體之燒結。

五、參考文獻

- [1] R. L. Coble (1961) "Sintering Crystalline Solids. 1. Intermediate and Final State Diffusion Models," *Journal of Applied Physics*, **32**, p.787-92.
- [2] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M. H. Teng and D. L. Johnson (1992) "Combined Stage Sintering Model," *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, p.1129-35.
- [3] J. R. Groza (1999) "Nanosintering," *NanoStructured Materials*, **12**, p.987-992.
- [4] M. J. Mayo (1996) "Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles," *International Materials Reviews*, **41**, p.85-115.
- [5] H. Su and D.L. Johnson (1996) "Master Sintering Curve: a Practical Approach to Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**[12], p.3211-17.
- [6] 梁家豪 (2003) 三種分析反應動力學及燒結資料的新方法。國立台灣大學地質科學系研究所碩士論文，p.70-72。
- [7] M. H. Teng, Y. C. Lai and Y. T. Chen (2002) "A Computer Program of Master Sintering Curve Model to Accurately Predict Sintering Results," *Western Pacific Earth Sciences*, **2**, p.171-80.
- [8] R. M. German (1996) in "Sintering Theory and Practice," John Wiley & Sons, NY, p.525.
- [9] T. -T. Fang, J. -T. Shiue and F.-S. Shiau (2003) "On the Evaluation of the Activation Energy of Sintering," *Material Physical and Chemistry*, **80**, p.108-113.