

奈米粒徑 R-TiO₂ 金紅石粉末之燒結視活化能與生坯孔隙度關係之初步研究結果

步研究結果

張育維、鄧茂華
國立台灣大學地質科學系

摘要

本研究小組根據一般化學動力學反應方程式所推導出之「主導曲線模型」，能夠定量的描述陶瓷粉末燒結過程中之緻密化行為與估計視燒結活化能的大小，使用者要建立某種特定陶瓷粉末之燒結模型的步驟相當簡單，只要以燒結的溫度、時間，還有實驗後坯體所測得的相對密度代入模型中就可以得到一條 S 形狀的主導曲線與燒結視活化能，在一次奈米陶瓷粉末的燒結實驗中，進行坯體的壓製與燒結中發現，較低壓力所壓製的坯體在燒結後所得到的視燒結活化能較高，所以初步推測不同壓力的製坯過程造成了坯體中孔隙度的不同，不同的孔隙度影響了視燒結活化能的大小，因此本實驗利用特定二氧化鈦陶瓷粉末設計了不同孔隙度的燒結實驗，將單一粒徑之奈米二氧化鈦粉末分別以四組不同的生坯孔隙度 52.4%、56.2%、58.1%與 64.3%來進行燒結實驗，並得到了四組不同的燒結視活化能 411 kJ/mol、488 kJ/mol、647 kJ/mol、897.6 kJ/mol，此結果初步證實隨著孔隙度的增加燒結視活化能呈線性的增加。根據傳統燒結理論，粒徑越小之陶瓷粉末越容易燒結成高密度的塊材，其燒結活化能也因此減小，所需要的燒結時間與溫度都會降低，但是 2004 年陳孟霞的奈米陶瓷燒結實驗結果發現，隨著奈米粉末粒徑的減小燒結視活化能有增加的趨勢，與傳統燒結理論相違，根據本實驗結果證實影響燒結視活化能大小的主因是生坯孔隙度而不是粒徑大小。

前言

奈米陶瓷材料之粒徑其大小介於 1~100 奈米之間，其材料的性質會隨著粒徑大小不同而改變。雖然奈米陶瓷塊材具有優異的材料性質，例如在機械性質方面：奈米碳化矽陶瓷的破裂韌性提高了將近一百倍；奈米二氧化鈦陶瓷具有較高的導電率，能夠作為靜電屏蔽的塗料等，但是要成功燒製成高密度的塊材卻極為困難。傳統陶瓷燒結理論在奈米尺度均不適用，所以奈米陶瓷的燒結研究已成為奈米材料在未來能否健全發展的重點項目。

實驗流程

本實驗的流程主要可分為：第一部分的粉末處理及生坯成型，使用的粉末為 35nm 的二氧化鈦，其成分含有 48% 的金紅石相所以稱為 R-TiO₂，因為使用的粉末為奈米等級，所以分散的處理極為重要，奈米級的粉末容易受分子間的作用力影響形成團聚，團聚的粉末在使用單軸壓片機壓製生坯時會因為所承受的應力不平均而無法成型，在取坯時可以看到坯體破裂與

解壓構造，所以分散是必要的工作。此外本實驗爲了了解視燒結活化能與生坯孔隙度的關係分別以壓片機 1 ton~0.125 ton 的力量，使直徑 13mm 的模具在坯體上分別施予 74 MPa、37 MPa、19 MPa、10 MPa 四種不同的壓力，超過或小於這四組壓力範圍都會造成 R-TiO₂ 粉末壓製的生坯破裂與無法成形，所以採取上述的四種壓力。壓製後得到坯體的孔隙度依序如表一。

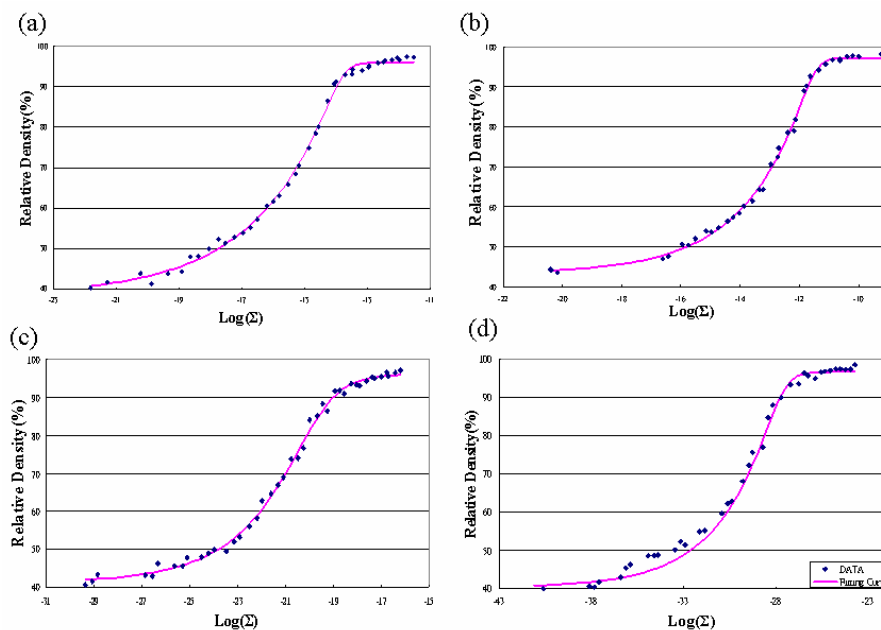
表一、不同壓力下壓製的各坯體孔隙度

粉 末	R- TiO ₂	R- TiO ₂	R- TiO ₂	R- TiO ₂
成型壓力 (MPa)	74	37	19	10
平均重量 (g)	0.505	0.5088	0.5097	0.5035
平均厚度 (mm)	2.0	2.19	2.28	2.36
初始孔隙度 (%)	52.4	56.2	58.1	64.3

第二部分的燒結實驗，分別以 3°C/min、5°C/min、10°C/min 三組不同的升溫速率升溫，每組在 850°C 至 1500°C 之間每隔 50°C 取一個燒結體，再用阿基米得法測得每個燒結體的密度。第三部分則是主導曲線模型的分析工作。

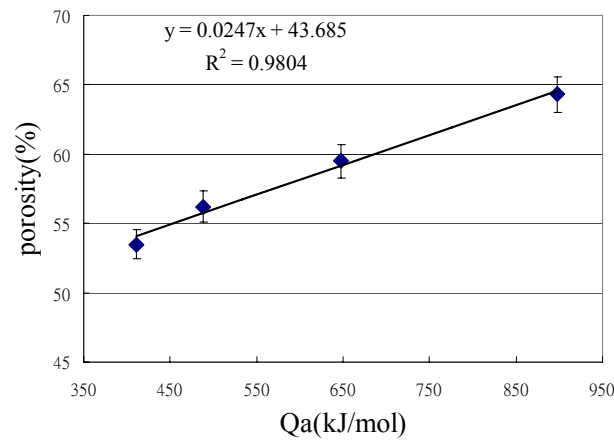
實驗結果

在四種不同初始孔隙度之生坯進行燒結後，將得到的時間、溫度與相對密度等數據用主導曲線模型分析，得到了擬合不錯的 S 形狀的主導曲線(圖二(a)-(d))，圖中有些點位在擬合曲線外是因爲實驗誤差造成的，但是都是在合理範圍內並不會影響到主導曲線的擬合與燒結視活化能的計算，圖一中(a)-(d)不同生坯孔隙度下燒結的視燒結活化能分別爲 411 kJ/mol、488.2 kJ/mol 與 647.6 kJ/mol、897.6 kJ/mol，隨著初始孔隙度增加而燒結視活化能也隨之增加。



圖一、四條不同初始孔隙度之坯體所得到的主導曲線(a) 52.4% (b) 56.2% (c) 58.1% (d) 64.3%。

將圖二(a)-(d)得到的燒結視活化能與生坯初始孔隙度作圖，可以得到一條相關係數高達 0.98 的直線，該直線顯示出燒結視活化能隨生坯孔隙度增加而有線性的增加(圖二)。



圖二、將圖一(a)-(d)之燒結視活化能對孔隙度作圖可以得到相關係數 0.98 的直線。

結論與未來工作

本實驗分別以 52.4%、56.2 %、58.1%與 64.3%等四組不同初始孔隙度的單一粒徑之奈米二氧化鈦生坯進行燒結，燒結後得到 411 kJ/mol、488 kJ/mol、647 kJ/mol、897.6 kJ/mol 不同的燒結視活化能，由此結果發現 R-TiO₂ 粉末之生坯孔隙度的增加會使燒結視活化能呈線性的增加，其他的粉末是否也是具有此效應，將是本研究小組探討的方向，所以未來將繼續採用其他不同粒徑大小與種類的粉末壓製成不同孔隙度的坯體並燒結，深入探討燒結視活化能與生坯孔隙度之關係。

參考文獻

1. 梁家豪，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研究所論文(2003)。
2. 陳孟霞，主導曲線模型運用在奈米氧化鈦和奈米二氧化鈦陶瓷粉末之研究，國立台灣大學地質科學研究所論文(2004)。
3. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie and M. K. Reser, in Phase Diagrams For Ceramics, American Ceramic Society, Inc., 76, 4150-4999 (1975).
4. H. Su and D. L. Johnson, "Master Sintering Curve: a Practical Approach to Sintering," Journal of American Ceramic Society, 79 [12], 3211-3217 (1996).
5. M. Seipenbusch, S. Froeschke, A. P. Weber and G. Kasper, "Investigations on the Fracturing of Nanopartikel

