第二十九讲 固相烧结过程

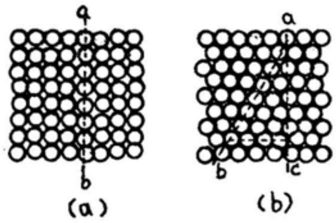
主讲：张骞

固相烧结

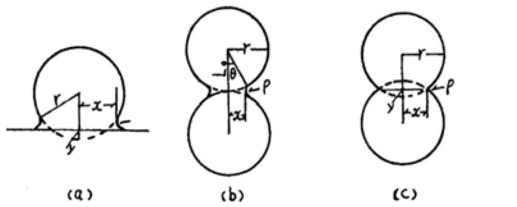
传质方式不同，烧结机理亦不相同：对于不同物料，起主导作用的机理会有不同，即使同一物料在不同的烧结阶段和条件下也可能不同。烧结的各个阶段，坯体中颗粒的接触情况各不相同。为了便于建立烧结动力学关系，目前只能从简化模型出发，针对不同机理，建立不同阶段的动力学关系。

烧结初期

- 烧结模型：认为粉体是等径球。



烧结初期，通常采用的模型有三种：其中一种是球体—平板模型；另外两种是双球模型，见图14。加热烧结时，质点按图12所示的各种传质方式向接触点处迁移而形成颈部，这时双球模型可能出现两种情况，一种是颈部的增长并不引起两球中心距离的缩生，如14(b)，另一种则是随着颈部的增长两球中心距离缩短，如图14(c)。



假设烧结初期形成的颈部半径x很小，颗粒半径r变化不大，形状近于球形，则从图中的几何关系可以近似地求出颈部体积V、表面积A和表面曲率半径ρ。

一般情况下，烧结会引起宏观尺寸收缩和致密度增加，通常用线收缩率或密度值来评价烧结的程度，对于模型(c)，烧结收缩是由于颈部长大，两球心距离缩短所引起的，故可用球心距离的缩短率$\Delta L/L_0$来表示线收缩率：

$$\frac{\Delta L}{L_0}=\frac{r-(r+\rho)\cos\theta}{r}$$

$$\frac{\Delta L}{L_0}=\frac{y}{r}\approx-\frac{\rho}{r}=-\frac{x^2}{4r^2}$$

$\cos\theta\approx1$

2、烧结初期特征

颗粒仅发生重排和键合，颗粒和空隙形状变化很小，颈部相对变化$x/r<0.3$，线收缩率$\Delta L/L_0<0.06$。

烧结初期，质点由颗粒其他部位传递到颈部，空位自颈部反向迁移到其他部位而消失，所以颈部的体积增长速率等于传质速率(即物质迁移速率)，这样我们就可以推导出各种机理的动力学方程。

3、烧结初期动力学关系

烧结初期，由于颈部首先长大，故烧结速率多以颈部半径相对变化x/r与烧结时间t的关系来表达，即

$$(\frac{x}{r})^n \propto t \quad \text{或} \quad \frac{x}{r} \propto t^{\frac{1}{n}} \qquad (10\text{-}14)$$

烧结机理不同，n值亦不同，下面扩散机理、体积扩散、采用球体-平板模型加以介绍。

令颈部表面作为空位源，质点从颗粒间界扩散到颈部表面，空位反向扩散到界面上消失。

空位浓度差 $\Delta c = \frac{\gamma\delta^3}{kT\rho}c_0$

$$c_0 = \exp(-\frac{G_f}{kT})$$

$$\Delta c = \frac{2\gamma\delta^3}{kT\rho}\exp(-\frac{\Delta G_f}{kT})$$

在单位时间通过颈部表面积A的空位扩散速度等于颈部体积增长速度。

$$\frac{dv}{dt} = A\frac{\Delta c}{\rho}D'$$

$$D_v = D'\exp(-\frac{G_f}{kT})$$

$$\frac{dv}{dt} = A\frac{2\gamma\delta^3}{kT\rho^2}D_v$$

对于球体平板模型有

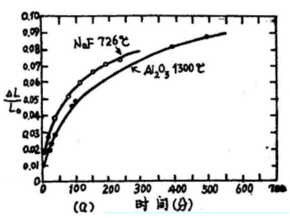
$$\rho = \frac{x^2}{2r} \qquad A = \frac{\pi x^3}{r} \qquad V = \frac{\pi x^4}{2r}$$

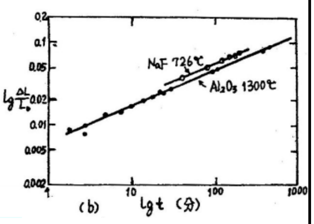
代入上式中 $x^5 = \frac{20\gamma\delta^3}{kT}D_v r^2 t$ $\qquad \frac{x}{r} = (\frac{20\gamma\delta^3 D_v}{kT})^{\frac{1}{5}} r^{-\frac{3}{5}} t^{\frac{1}{5}}$

烧结初期颈部很小，可近似认为y≈ρ

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{y}{r} \approx \frac{\rho}{r} = \frac{x^2}{2r^2} = [\frac{5\gamma\delta^3 D_v}{\sqrt{2}kT}]^{\frac{2}{5}} r^{-\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}}$$

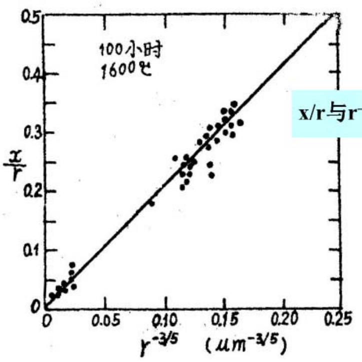
颈部半径增长率x/r与时间的1/5次方成比例，线收缩率分别与时间的2/5次方和颗粒半径的-6/5次方成比例。





随时间延长，线收缩率增加趋于缓慢。这是因为随着烧结的进行，颈部扩大，曲率减小，由此引起的毛细孔引力和空位浓度差亦随之减小之故。

关系为直线，斜率约为2/5，与预期的结果相符合。



x/r与$r^{-3/5}$呈线性关系

$$x^n = \frac{K_1\gamma\delta^3 D}{kT}r^m t \qquad (\frac{\Delta L}{L_0})^q = \frac{K_2\gamma\delta^3 D}{kT}r^s t$$

式中：指数n、m、s、q是与与烧结机理及模型有关的指数；K1、K2是与烧结机理及模型有关的系数，其值列于书中表10-3中。

对给定系统和烧结条件，上中的γ、T、r；D等项几乎是不变的，故有

$$(\frac{\Delta L}{L_0})^q = \frac{K_2\gamma\delta^3 D}{KT}r^s t \approx K't$$

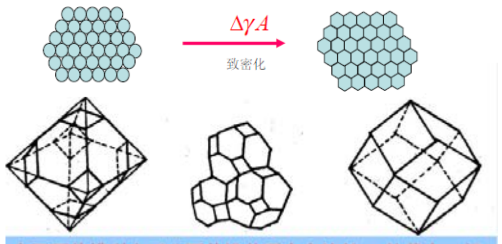
$$\ln\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{q}\ln K' + \frac{1}{q}\ln t = A + \frac{1}{q}\ln t \;\rightarrow\; \ln\frac{\Delta L}{L} \sim \ln t$$

直线的斜率可以估计和判断烧结机理，直线的截距A反映了烧结速度常数K'的大小。

二、烧结中期

1、烧结中期模型

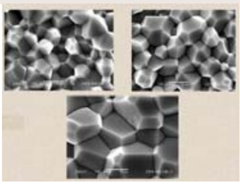
进入烧结中期，球形颗粒相互粘接而变形，不再是球形，所以烧结中期的模型与颗粒形状、大小及堆积方式有关，一般采用多面体来近似地描述。科布尔(Coble)采用截头十四面体模型对烧结中期进行了处理，见图17；凯克(Kaker)认为，模型应视坯体中球状物料的堆积方式而异，见表1。



十四面体模型由正八面体沿其顶点在边长1/3处截去一部分而得到，截后有6个四边形8个六边形的面，这种多面体可按体心立方紧密堆积在一起。紧密堆积时，多面体的每个边为三个多面体所共有，它们之间近似形成一个圆柱形气孔、气孔的表面为空位源。每个顶点为四个多面体所共有。

表1 坯体中球状颗粒堆积方式及烧结中期模型

原始坯体中球状颗粒堆积方式	中期采用模型
简单立方堆积	立方体模型
斜方堆积	立方柱模型
菱面体堆积	斜方十二面体
体心立方堆积	截头十四面体



2、烧结中期特征

烧结中期，颈部进一步扩大，颗粒变形较大，气孔由不规则的形状逐渐变成由三个颗粒包围的，近似圆柱形(隧道形)的气孔，且气孔是连通的；

晶界开始移动，颗粒正常长大。与气孔接触的颗粒表面为空位源，质点扩散以体积扩散和晶界扩散为主而扩散到气孔表面，空位反向扩散而消失；

坯体气孔率降为5%左右，收缩达90%。

3、动力学关系

采用十四面体模型，以体积扩散机理为例来建立中期的动力学方程。

假设十四面体边长为l，圆柱形气孔半径为r，以一个多面体为研究对象，其体积为：

$$V = 8\sqrt{2}l^3$$

气孔体积 $$v = \frac{1}{3}(36\pi r^2 l) = 12\pi r^2 l$$

气孔率 $$P_c = \frac{v}{V} = \frac{3\sqrt{2}\pi}{4} \bullet \frac{r^2}{l^2}$$

用气孔率随时间的变化表示烧结速率

假设空位从圆柱形气孔的表面向粒界的扩散是放射状的，这一过程和圆柱形电热体自中心向周围的散热过程相类似，故可借用其公式。因此，单位长度的圆柱气孔的空位扩散流为

$$\frac{J}{l} = 4\pi D'\Delta c$$

设l=2r。考虑到空位扩散流可能分岔，故将有效扩散面积扩大为原来的两倍。这时流量J为：

$$\frac{J}{l} = \frac{J}{2r} = 2\times 4\pi D'\Delta c$$

由于每个多面体有十四个面，紧密堆积时每个面为两个多面体所共有，故单位时间内每个十四面体中空位(原子)的体积流动速度为：

$$\frac{dv}{dt}=\frac{14}{2}J=7\times 2r\times 8\pi D'\Delta c=112\pi r D'\Delta c$$

$$D_V=D'\exp(-\frac{\Delta G_f}{KT})\text{及}\Delta c=\frac{\gamma\delta^3}{KTr}\exp(-\frac{\Delta G_f}{KT})$$

$$v=-\frac{112\pi D_v\delta^3\gamma}{\mathrm{KT}}(t_f-t)\xleftarrow[\text{气孔体积}]{\text{积分}}\frac{dv}{dt}=\frac{112\pi D_v\delta^3\gamma}{\mathrm{KT}}$$

t为烧结中期开始时间，t_f为进入中期以后的时间

$$v=-\frac{112\pi D_v\delta^3\gamma}{\mathrm{KT}}(t_f-t)$$

$$P_c=\frac{v}{V}=\frac{3\sqrt{2}\pi}{4}\bullet\frac{r^2}{l^2}$$

$$\mathrm{P}_c=\frac{7\sqrt{2}\pi D_v\delta^3\gamma}{l^3\mathrm{KT}}(t_f-t)$$

三、烧结末期

1、模型问题

采用截头十四面体模型，并假设气孔位于二十四个顶角上，形状近似球形，它是由一个圆柱形气孔随烧结进行向顶点收缩而形成。每个气孔为四个十四面体所共有。

2、烧结末期特征

进入烧结末期，气孔已封闭，相互孤立，理想情况为四个颗粒所包围，近似球状；

晶粒明显长大，只有扩散机理是重要的，质点通过晶界扩散和体积扩散，进入晶界间近似球状的气孔中；

收缩率达90—100%，密度达到理沦值的95%以上。

3、动力学关系

按照模型假设，气孔为孤立的球形气孔，所以可以用同心球壳的扩散作近似处理，其扩散流量为

$$J=4\pi D'\Delta c\frac{r_a r_b}{r_a-r_b}$$

ra为同心球壳内径(相当于气孔半径)，Rb为同心球壳外径(相当于质点的有效扩散半径)。

$r_a \ll R_b$

$$J=4\pi D'\Delta c r_a$$

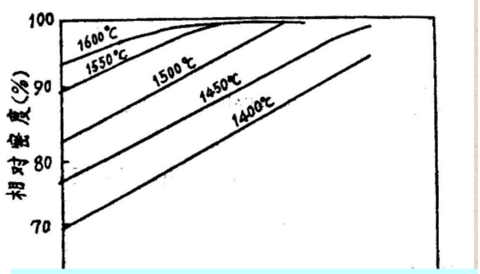
另外每个十四面体占24/4=6个气孔，故每个十四面体中空位平均流量为

$$\frac{dv}{dt}=\frac{24}{4}\times 4\pi D'\Delta c r_a\delta^3(\text{厘米}^3/\text{秒})$$

积分　$V=8\sqrt{2}l^3$

$$P_c=\frac{v}{V}=\frac{6\pi D_v\delta^3\gamma}{\sqrt{2}KTl^3}(t_f-t)$$

式中t_f为气孔完全消失的时间



在98%理论密度以下的中、后期恒温烧结时，坯体相对密度与时间呈良好的线性关系。证明上述动力学关系与实际相符合。