

文章编号: CN31-1363(2000)02-0324-07

热等静压致密化的计算机模拟及在 TZP 陶瓷中的应用

李少波, 李国安, 娄彦良, 罗慧倩

(华中理工大学模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 根据热等静压的致密化理论, 建立热等静压致密化的数学模型, 实现了数学模型的计算机模拟, 完成了热等静压图计算机计算、绘制与分析. 对 3Y-TZP 的热等静压图进行了实验验证, 实验结果与理论计算结果十分吻合. 利用热等静压图, 讨论了热等静压参数优化问题.

关 键 词: 热等静压; 致密化; 数学模型; 计算机模拟; TZP 陶瓷

中图分类号: TG 376.2 **文献标识码:** B

1 引言

热等静压 (Hot Isostatic Pressing, 简称 HIP) 是 50 年代发展起来的新型热加工和热成型工艺, 它的基本原理是以气体作为压力介质, 使材料 (粉末、素坯、烧结体) 在加热的过程中受到各向均衡的压力, 借助于高温和高压共同作用促进材料致密化. 在粉末冶金领域, HIP 具有常规粉末冶金方法 (真空、常压、热压) 无法比拟的优点, 如在较低温度下得到接近或达到理论密度的烧结体, 烧结体的晶粒生长速度缓慢、晶粒细小、组织均匀; 改善材料的高温强度、抗蠕变性能、耐氧化性^[1]; 可烧结常规粉末冶金方法无法烧结的材料等. HIP 具有的优点使它在粉末冶金领域得到越来越广泛的应用, 但目前我国 HIP 的应用进展却很缓慢, 与欧美发达国家相比有很大差距. 造成这种现象的主要原因是 HIP 成本较高, 运行费用昂贵, 而且 HIP 工艺通常通过反复试验来摸索, 这种做法不仅具有很大盲目性, 而且制定出的 HIP 工艺经常是充分而不必要的, 造成资源的严重浪费. 解决这个问题的有效方法之一是通过建立 HIP 的致密化数学模型来模拟 HIP 致密化过程, 建立 HIP 图, 为各种材料的 HIP 工艺的选取提供明确指导. HIP 图是工艺和机制图, 它不仅能够预测一定 HIP 工艺条件 (温度、压力、时间) 下能够达到的相对密度, 而且能够显示 HIP 各个阶段起主要作用的致密化机制与起主导作用的工艺参数.

2 热等静压的数学模型

根据 E. ARZT, M. F. ASHBY 等提出的理论^[2,3], 在 HIP 致密化过程中, 有三种主要的致密化机制: 塑性屈服 (Plastic Yielding)、幂函数蠕变 (Power-law Creep)、扩散 (Diffusion). 塑性屈服通过压力使粉末颗粒发生流动、重组、塑性变形而致密化, 它和材料的屈服强度与采用压力有很大关系; 幂函数蠕变是粉末颗粒通过蠕变变形进一步致密化; 扩散是粒子 (微

收稿日期: 1999-03-01, 收到修改稿日期: 1999-05-24

作者简介: 李少波, 男, 1974 年生, 硕士

粒、原子等)由于浓度梯度而产生迁移,它主要包括体积扩散(Volume Diffusion)和界面扩散(Boundary Diffusion).这三种机制的致密化速率的推导过程详见参考文献[2,3],这里仅列出结果(见表1).重要的是如何运用这些结果建立实用的数学模型,为实际工艺提供指导.表1中,致密化过程被分为两个阶段:初级阶段,相对密度 $D < 0.9$,单个颗粒可以区分,气孔呈不规则尖角型,且相互连通,致密化过程主要通过集中在烧结颈附近的塑性变形进行;终极阶段,相对密度 D 大于或等于0.9,残余气孔呈球形,散列分布于烧结体中,致密化过程主要通过蠕变和扩散进行.

表1 HIP 致密化机制的致密化速率方程[2,3]

Table 1 Densification rate equations of HIP densification mechanisms

Densification mechanism ^(a)	Initial stage($D < 0.9$)	Last stage($0.9 \leq D \leq 1.0$)
Plastic yielding ^(b)	$D_{yield} = (\frac{(1-D_0)P}{13\sigma_y} + D_0^3)^{1/3}$	$D_{yield} = 1 - \exp(-\frac{3P}{2\sigma_y})$
Power-low creep ^(c)	$\frac{dD}{dt} = 5.3(D^2 D_0)^{1/3} \frac{x}{R} (\frac{\sigma_0}{\sigma_y}) (\frac{P_{eff}}{3})^{n(d)}$	$\frac{dD}{dt} = \frac{3}{2} (\frac{\sigma_0}{\sigma_y}) \frac{D-(1-D)}{[1-(1-D)^{1/n}]^n} (\frac{P_{eff}}{3})^n (\frac{3}{2n} P)^n$
Diffusion ^(e)	$\frac{dD}{dt} = \frac{43(1-D_0)^2}{(D-D_0)^2} \frac{(\delta D_b + \rho D_v)}{kTR^3} \Omega P$	$\frac{dD}{dt} = 54 \frac{\Omega(\delta D_b + \tau D_v)}{kTR^3} 5\sqrt{1-D} P$

(a) D —Relative density.

(b) D_{yield} —Density when plastic yielding ends, D_0 —Initial density, equal to 0.64, σ_y —Yield stress, P —External pressure.

(c) dD/dt —Densification rate, R —Particle radius, x —Diameter of sintering neck.

P_{eff} —Effective pressure during initial stage sintering.

(d) $\frac{\sigma_0}{\sigma_y} = \frac{AbD_v}{kT\mu^{n-1}}$

Where: A —Dorn constant, b —Burgers vector, D_v —Volume diffusion coefficient, k —Boltzman constant,

T —Absolute temperature, μ —Young's modulus, n —Stress exponent.

(e) δD_b —Boundary diffusion coefficient times boundary width, ρ —Curvature of sintering neck,

D_v —Volume diffusion coefficient, τ —Pore radius during final stage sintering.

在表1中涉及大量的参数,它们的计算方法参见参考文献[3]以及表2.表2同时给出了计算3Y-TZP的HIP图所需的材料参数.

HIP致密化过程中,在一定的压力下,通过塑性屈服机制,烧结体的密度可达到 D_{yield} .这个过程可假设是瞬间完成的,则 D_{yield} 可作为蠕变与扩散两种机制作用的起点.蠕变与扩散的致密化与时间有关,它们的致密化速率是相对密度 D 的方程.设蠕变和扩散的初级阶段致密化速率分别为 $IPL(D)$ 和 $IDIFF(D)$,终极阶段致密化速率为 $LPL(D)$ 和 $LDIFF(D)$ (假设量的表达式与表1中的方程对应).同时假设蠕变与扩散互不关联、独立作用,所以总的致密化速率可以将二者对应的速率线性相加得到,称之为 $F(D)$, D 的初值 D_{init} 为 D_{yield} .总的致密化速率方程如下:

$$\begin{cases} \frac{dD}{dt} = F(D) \begin{cases} LPL(D) + LDIFF(D) & (D < 0.9) \\ LPL(D) + LDIFF(D) & (0.9 \leq D \leq 1.0) \end{cases} \\ D_{init} = D_{yield} \end{cases} \quad (1)$$

表 2 计算 HIP 图所需的材料参数

Table 2 Material parameters needed for HIP map calculation

Material parameters	3Y-TZP
Atom volume, Ω/m^3	$1.83 \times 10^{-29[4]}$
Burgers vector, b/m	$2.968 \times 10^{-10(a)}$
Melting temperature, T_m/K	$2843^{[4]}$
Yield strength at 300K, σ_y/MPa	$1500^{[4]}$
Shear modulus at 300k, μ_0/GPa	$213^{[4]}$
Volume diffusion ^(b) :	
Diffusion coefficient at 300k, $D_{0V}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$4.85 \times 10^{-5[4]}$
Activation energy, $Q_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$430^{[4]}$
Boundary diffusion ^(c)	
Diffusion coefficient times boundary width at 300K, $\delta D_{0b}/\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$1.56 \times 10^{-15[4]}$
Activation energy, $Q_b/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$350^{[4]}$
Power-low creep	
Stress exponent, n	$3.0^{[5]}$
Dorn constant, A	$3.38^{[4]}$

(a) $b=(\Omega/0.7)^{1/3[5]}$.

(b) Volume diffusion coefficient $D_v = D_{0V} \exp(-Q_v/RT)$.

(c) Boundary diffusion coefficient times boundary width $\delta D_b = \delta D_{b0} \exp(-Q_b/RT)$.

这个常微分方程,可以得到在一定的 HIP 工艺参数下可以达到的相对密度.同时,通过比较各种机制速率可以识别出致密化各个阶段起主要作用的机制,并将各种机制作用等点的点计算出来以标示出各种致密化机制间的界线,这就是建立热等静压图的数学模型.

在算法的实现中,采用 Euler 方法解常微分方程 (1) 式,同时在相对密度 D_{yield} 至 1.0 范围内全面比较各种致密化机制速率,比较方法是求任意两种致密化机制的速率比,求其最接近 1 的速率比,这个速率比所对应的密度点就是这两种致密化机制界线上的点之一.

3 数学模型的计算机实现

根据建立的数学模型,设计了模型的计算机实现流程.整个程序在 Windows 95 环境下, Visual C++ 5.0(VC) 平台上开发.

4 热等静压图与实验验证

利用建立的 HIP 数学模型及表 2 中的数据,计算了 3Y-TZP 的热等静压图.其中 3Y-TZP 的 1400°C 恒温 HIP 图如图 1 所示.

为了验证 3Y-TZP 的 HIP 图,进行了系统的 HIP 实验. 3Y-TZP 的试样首先在常压

1550°C 下烧结 2h，相对密度达到 95.2%，然后再进行 HIP 实验。实验的工艺参数与所得结果见表 3。

图 1 3Y-TZP 恒温 (1400°C)HIP 图

Fig. 1 Constant-temperature (1400°C) HIP map of 3Y-TZP

- (a) Boundary between plastic yielding and PL-creep.
- (b) Boundary between PL-creep and diffusion.
- (c) Time contours: indicating density under certain HIP conditions and four standard 0.5~2.0h contours are calculated.
- (d) Experiments results: three dots under which time is labeled.
- (e) T —Absolute temperature, R —Particle radius.
- (f) P —Pressure, YS —yielding strength.

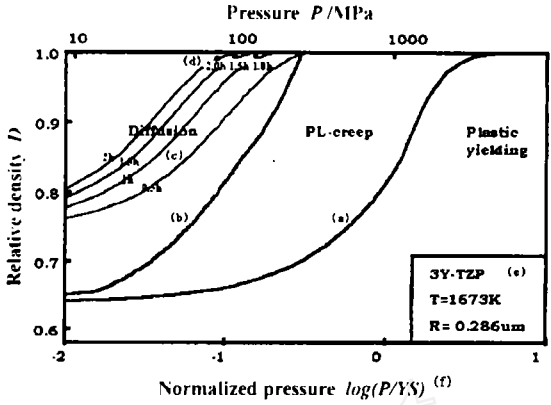


表 3 3Y-TZP 热等静压实验结果

Table 3 Results of HIP experiments

HIP conditions			Relative density		
Temperature	Pressure	Time	Theoretical calculation $D_{th}/\%$	Experimental result $D_{ex}/\%$	$\frac{ D_{th}-D_{ex} }{D_{ex}}/\%$
$/^{\circ}\text{C}$	$/\text{MPa}$	$/\text{h}$			
1400	100	1.5	99.14	99.44	0.30
1400	135	1.0	99.07	99.42	0.35
1400	77	2.0	99.01	99.13	0.12

同时表 3 中的数据也标在图 1 的 3Y-TZP 的 HIP 图上。表 1 和图 3 显示实验结果与理论计算十分吻合，最大误差为 0.35%，说明理论模型在相对密度 0.95 以上的高密度区具有较高的精确性。HIP 前后的试样断面扫描电镜 (SEM) 形貌如图 2 所示。

图 2 显示，经过 HIP 后的试样较之常压烧结后的试样，致密度有明显提高。图 2(c) 显示出 HIP 后最细的晶粒，因为它在 1400°C 下，采用压力最高，烧结时间最短，晶粒尺寸增长幅度最小。图 2(b)、(c)、(d) 的结果也说明，在同样达到密度约 99%，在同样的温度下，可采用不同的压力与时间的组合：如果想得到细化的晶粒，使烧结体具有较好的力学性能，可采用较高的压力与较短的保温时间；如果由于设备限制或保护设备，或者对烧结体的力学性能要求不高，则可采用较低的压力与较长的时间，可根据自身情况选用参数。无论选择哪种参数组合，都是充分且必要的参数，这些参数在 HIP 图的时间等值线 (Time Contours) 上清楚地显示出来，所以 HIP 图可为实际 HIP 工艺的选取提供指导，避免了反复试探法的盲目性。

图 2 显示 0.5~2h 时间等值线全部落在扩散区域内，说明在本文实验条件下，扩散是主要的致密化机制，这主要是由于实验用的粉末很细，而粉末粒度是影响扩散的重要因素，

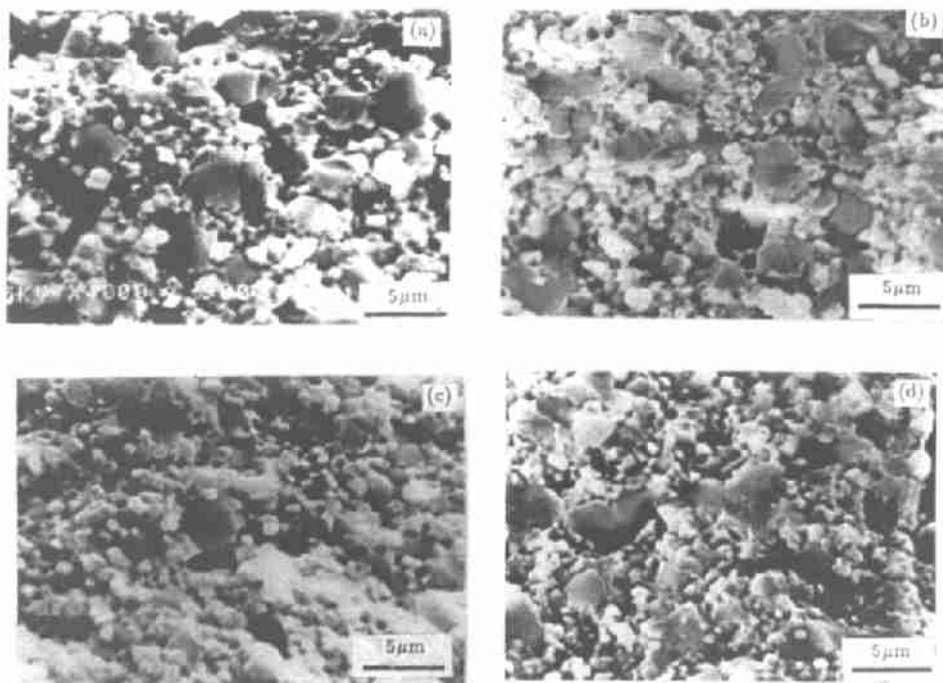


图 2 HIP 前后的试样断口 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of rupture surface of pre-HIPed samples and HIPed samples

(a) 1550°C×2h(Pressureless sintering); (b) 1400°C×100MPa×1.5h(HIP);

(c) 1400°C×135MPa×1.0h(HIP); (d) 1400°C×77MPa×2.0h(HIP)

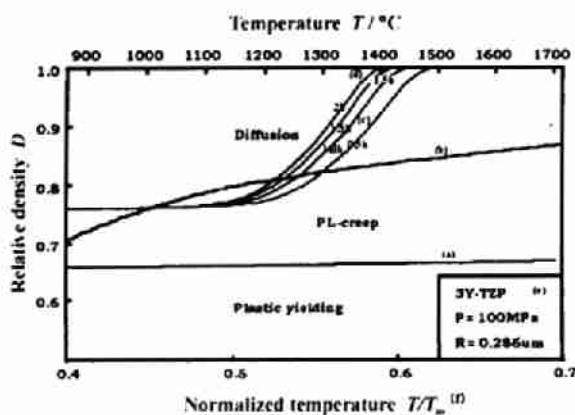


图 3 3Y-TZP 的恒压 (100MPa)HIP 图

Fig. 3 Constant-pressure (100MPa) HIP map of 3Y-TZP

Labels (a)~(d) are the same as those in Fig.1

(e) P-External pressure, R-Particle radius,

(f) T-Absolute temperature, T_m -Melting point

粉末越细, 扩散作用越明显. 而蠕变则与粒度无关, 蠕变主要受应力指数、Dorn 常数、剪切模量的影响. 所以, HIP 图可显示各种致密化机制发挥主要作用的区间, 显示一定特性的材料和 HIP 工艺条件下主要的致密化机制.

此外, HIP 图显示, 3Y-TZP 对温度与压力的敏感性不同. 3Y-TZP 的恒压 HIP 图如图 3 所示. 图 3 中时间等值线在 1200°C 以上随温度的升高上升很快, 上升幅度明显比恒温 HIP 图时间等值线的上升幅度大, 说明本实验条件下, 3Y-TZP 对温度更敏感, 提高温度比提高压力更有效. 这主要是由于 3Y-TZP 的屈服强度非常高, 对压力并不敏感, 而且本实验用的粉末很细, 扩散是主要的致密化机制. 扩散受温度影响很大, 提高温度可显著提高扩散系数, 加速扩散

的进行, 从而有效加速烧结过程的进行, 提高工艺效率. 若提高压力, 则效果没有提高温度明显. 所以, HIP 图可为 HIP 参数选择与优化提供依据, 可有针对性地对材料的敏感参数加以强化, 提高 HIP 工艺效率, 降低成本.

上述的热等静压图只对相对密度 0.95 以上的数据点进行了有限的实验验证, 主要考虑 HIP 在应用中多采用无包套的烧结 +HIP 工艺, HIP 前要保证烧结体表面无开口气孔, 密度在 92%~98% 之间^[1]. 采用包套的 HIP 工艺一般也要求烧结到接近或达到理论密度, 所以验证低密度点对实际应用意义不大, 但对研究 HIP 的致密化机制与建立完善、精确的 HIP 图有重要意义, 故低密度区尚待验证.

5 结论

根据热等静压致密化理论, 建立了热等静压致密化的数学模型, 实现了热等静压致密化理论的计算机模拟, 完成了材料热等静压图的计算机计算、绘制与分析. 通过热等静压图可选择充分且必要的工艺参数, 避免参数不足或参数过剩, 既保证烧结体性能, 又降低了成本. 同时, 热等静压图为工艺参数的优化提供了依据, 可以选取最优的参数组合, 达到节约费用、提高效率的目的. 热等静压图也能够显示致密化过程中各个阶段发挥主要作用的致密化机制, 对探索热等静压致密化机制有一定参考价值.

根据 3Y-TZP 的热等静压图, 选取热等静压工艺并进行了热等静压实验, 在相对密度 0.95 以上, 理论计算与实验结果十分吻合, 说明理论模型在高密度区具有较高的精确性. 3Y-TZP 的热等静压图也显示对于 $0.572\mu\text{m}$ 的 3Y-TZP 细粉, 扩散是主要的致密化机制. 通过比较恒温 and 恒压热等静压图, 说明本实验条件下, 3Y-TZP 对温度比对压力更敏感, 升高温度比升高压力更有效果.

在理论模型初步确立以后, 最大的困难就是增强模型的普遍适应性. 一方面, 看到计算热等静压图需要大量的数据, 计算结果的精确性很大程度依赖这些数据的精确性和可靠性, 而有些材料的数据往往不易得到; 另一方面, 热等静压过程是一个很复杂的过程, 有许多复杂的影响因素, 目前的理论模型不一定能适用所有的材料, 有必要根据热等静压理论的发展对模型不断进行校正、改进、完善, 使其具有普遍的适应性, 为各种材料的热等静压工艺选取与微观致密化机制研究提供依据.

参考文献:

- [1] 余继红, 江东亮, 郭景坤 (SHE Ji-Hong, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, 11 (3): 396-406.
- [2] Arzt E, Ashby M F, Easting K E. *Metall. Trans. A*, 1983, 14A (2): 211-221.
- [3] Helle A S, Easting, Ashby M F. *Acta Metall.*, 1985, 33 (12): 2163-2174.
- [4] David L, Bourell, Parimal. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76 (3): 705-711.
- [5] Roger Cannon W. *J. of Mater. Sci.*, 1988, (23): 1-20.

Computer Simulation of Hot Isostatic Pressing Densification and Its Application in TZP Ceramics

LI Shao-Bo, LI Guo-An, LOU Yan-Liang, LUO Hui-Qian

(The Chief Die Technique Laboratory of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A mathematical model of hot isostatic pressing (HIP) densification was set up upon HIP densification theory. The model was realized through computer simulation, and the computer calculation, drawing, analysis of HIP map were accomplished. The HIP map of 3Y-TZP was tested by experiments and the results of experiments cohered well with those of theoretic calculation. The optimization of HIP procedure parameters was discussed through HIP maps.

Key words hot isostatic pressing; densification; mathematical model; computer simulation; TZP ceramics

书讯 科学出版社上海科学书店提供下列图书。凡需购书者, 请将书款(另加 15% 邮费)通过邮局汇至科学出版社上海科学书店, 地址: 上海市枫林路 278 号, 邮码: 200032, 电话: (021)-64042123。汇款时请在汇单附页上写清所需图书的书名及册数, 以便及时、准确地将书邮寄给购书者。

书名, 作者, 出版年	单价(元)	书名, 作者, 出版年	单价(元)
高聚物的表面与界面, 吴人洁等, 1998	40.0	生物化学习题集, 张来群等, 1998	18.0
烯烃双烯烃配位聚合进展, 黄葆同等, 1998	35.0	应用胶体化学, 侯万国, 1998	30.0
有机硅高分子化学, 李光亮, 1998	35.0	膜的光生物物理与光化学, [美]田心稼, 1998	11.0
粮油化工产品化学与工艺学, 谢文磊, 1998	38.0	酶制剂工业(上), 张树政主编, 1998	40.0
物理化学, 董元彦, 1998	22.0	酶制剂工业(下), 张树政主编, 1998	45.0
化学的今天和明天, [美]R. 布里斯罗, 1998	30.0	低温地球化学, 涂光炽等, 1998	38.0
稀土配位化学, 黄春辉, 1997	58.0	无机化学丛书一套, 1998 版	
聚酰亚胺新型材料, 丁孟贤等, 1998	40.0	第一卷 稀有气体 氢 碱金属, 冯光熙等, 1998	36.5
精细化工工艺学, 李和平等, 1998	58.0	第二卷 碱土金属 硼 铝 镓分族, 顾学民等, 1998	46.5
天然产物化学, 徐任生, 1997	98.0	第三卷 碳 硅 锗分族, 郝润蓉等, 1998	35.0
国际标准常规分析方法大全, 顾同惠, 1998	180.0	第四卷 氮 磷 砷分族, 项斯芬等, 1998	34.0
分子聚集理论及其应用, 董景山, 1999	36.0	第五卷 氧 硫 硒分族, 姚凤仪等, 1998	34.0
超微电极电化学, 张祖训, 1998	35.0	第六卷 卤素 铜分族 锌分族, 钟兴厚等, 1998	57.0
密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用, 肖慎修等, 1998	21.5	第七卷 钪 稀土元素, 易宪武等, 1998	47.0
化学分析手册, 操时杰, 1997	36.0	第八卷 钛分族 钒分族 铬分族, 申泮文等, 1998	39.0
膜物理化学, [日]中垣正幸, 1997	12.0	第九卷 锰分族 铁系 铂系, 谢高阳等, 1998	42.0
色谱理论基础(第二版), 卢佩章等, 1998	35.0	第十卷 铜系 铜系后元素, 刘元云等, 1998	27.5
分析化学中的离子平衡, 周性尧等, 1998	42.0	英汉化学化工词汇, 王宝瑄责编, 1997	68.0
气相色谱法, 李浩春等, 1998	25.0	英汉-汉英生物化学词汇, 沈昭文等, 1996	25.0
分光光度分析, 罗庆尧等, 1998	38.0	英汉生物学词汇, 社名词室编, 1997	88.0
气相色谱新技术, 周良模等, 1998	31.0	英汉生物化学词典, 冯宋明主编, 1997	58.0
银的分析化学, 薛光, 1998	35.0	无机化学习题精解 上册, 周井炎等, 1999	15.0
化学文献及查阅方法, 余向春等, 1998	29.0	无机化学习题精解 下册, 刘少文等, 1999	12.0
催化化学(上), 吴越, 1998	42.0	表面化学, 顾惕人等, 1999	40.0
催化化学(下), 吴越, 1998	56.0	生化生产工艺学, 梅乐和等, 1999	38.0
高分子化学, 林尚安等, 1998	60.0	化学教学论实验, 李广洲等, 1999	15.0
高分子科学简明教程, 夏炎主编, 1998	26.0	大学化学新体系实验, 吴泳, 1999	24.0
高聚物的结构与性能, 马德柱等, 1999	41.0	基础化学计量学, 刘树深等, 1999	20.0
多肽药物化学, 彭师奇, 1993	23.0	微波化学, 金钦汉等, 1999	42.0
化学计量学方法, 许禄, 1995	39.0	有机化学习题精解 上册, 冯骏材等, 1999	15.0
		有机化学习题精解 下册, 冯骏材等, 1999	22.0