

## 利用控制烧结曲线及其拓展预测 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷烧结过程

陈 诚<sup>1</sup>, 李晨辉<sup>1</sup>, 柯文明<sup>1</sup>, 史玉升<sup>1</sup>, 贺智勇<sup>2</sup>, 张启富<sup>2</sup>

(1. 华中科技大学 材料成型与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

**摘 要:** 将钇稳定氧化锆(3Y-PSZ)冷等静压素坯在原位测量仪中进行恒速无压烧结, 升温速率分别为 2、5、8℃/min, 通过原位测量仪保存图像, 并用软件 Image-Pro Plus 6.0 对图像进行处理, 得到收缩数据, 建立氧化锆的控制烧结曲线(MSC), 成功计算出其烧结活化能  $Q$  为 685.7 kJ/mol。并对控制烧结曲线进行扩展(EMSCE), 模拟出恒定加热速率下整个烧结过程中温度与相对密度的关系, 而不仅仅是预测最终密度。该研究提供了一种预测材料烧结制度的可能性, 确保了所选烧结时间和烧结温度的高精度度和可重复性。

**关 键 词:** 氧化锆; 原位测量仪; 控制烧结曲线; EMSCE

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Prediction of Sintering Process for $\text{ZrO}_2$ Ceramics Based on Master Sintering Curve Theory and Its Expansion

CHEN Cheng<sup>1</sup>, LI Chen-Hui<sup>1</sup>, KE Wen-Ming<sup>1</sup>, SHI Yu-Sheng<sup>1</sup>, HE Zhi-Yong<sup>2</sup>, ZHANG Qi-Fu<sup>2</sup>

(1. Huazhong University of Science and Technology, State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Wuhan 430074, China; 2. China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Yttria stabilized zirconia compacts fabricated by cold isostatic pressing were sintered in an *in-situ* measurement instrument under different heating rates (2, 5 and 8℃/min) and pressureless condition. The images were obtained by the *in-situ* measurement instrument and subsequently analyzed by using Image-Pro Plus 6.0. Based on the shrinkage data and corresponding master sintering curve, the sintering activation energy was eventually calculated to be 685.7 kJ/mol. Besides predicting the final density of the compacts, the master sintering curve (EMSC) was extended and modeled presenting relationship between temperature and relative density in the sintering process under different heating rates. This study provides possibility for predicting the sintering schedule, which ensures the accuracy and repeatability of sintering time and temperature.

**Key words:**  $\text{ZrO}_2$ ; *in-situ* measurements; MSC; EMSCE

烧结是一个较为复杂的过程, 涉及到很多显微结构变化以及物质传输过程<sup>[1]</sup>。而制备高性能陶瓷材料的关键之一是对烧结过程的把控<sup>[2]</sup>, 烧结过程随着理论模型的建立得到了广泛研究<sup>[3]</sup>。研究的最终目标是能够在不同加热条件下预测致密化结果。

早期的烧结理论都局限于单独的一种机制和某一烧结阶段, 近年来, Hansen 等<sup>[4]</sup>提出了全期烧

结模型(combined stage sintering mode), Su 和 Johnson<sup>[1,5]</sup>在 Hansen 等<sup>[4]</sup>的全期烧结模型基础上, 根据致密化速率的公式发展了控制烧结曲线(master sintering curve, MSC)方法。

与其他方法不同, 控制烧结曲线与加热曲线路径无关, 可以很好地预测样品的烧结行为, 使其成为一个有用的工具, 可以顺利求出烧结活化

能, 这已经得到许多研究者的验证<sup>[6-8]</sup>。近几年的研究<sup>[9-11]</sup>表明 MSC 同样适用于多相系统, Rayner 等<sup>[9]</sup>成功利用 MSC 求出燃料电池材料 NiO/YSZ 的活化能; Chen 等<sup>[10]</sup>将 MSC 应用于核材料 UO<sub>2</sub>-SiC 体系; 而 Nakao 等<sup>[11]</sup>则将其用于求多孔材料的活化能。

但是 MSC 有其自身的局限性, 计算过程非常复杂, 而且只能预测最终烧结密度, 无法体现烧结过程的变化。为了突破 MSC 的局限, 简化计算过程, 本研究利用 Teng 等<sup>[12]</sup>编写的电脑程序(Microsoft Excel Visual Basic for Application, VBA), 将实验数据代入自动建立 ZrO<sub>2</sub> 的 MSC 模型, 并计算其活化能, 从而预测氧化锆陶瓷达到最终烧结密度所需的时间, 并对 MSC 模型进行扩展, 成功预测氧化锆的整个烧结过程。

## 1 实验方法

### 1.1 控制烧结曲线

控制烧结曲线描述的是与体积扩散系数和晶界、表面张力以及微观结构变化相关的生坯线性收缩量, 可由下式表达:

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma W}{kT} \left( \frac{G_v D_v}{G^3} + \frac{G_b \delta D_b}{G^4} \right) \quad (1)$$

其中:  $\gamma$  是表面能,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度,  $G$  为平均粒径,  $D_v$  和  $D_b$  为体积扩散系数和晶界扩散系数,  $t$  是时间,  $L$  是样品长度,  $\delta$  为晶界厚度。

假设烧结过程中样品的收缩是各向同性的, 且只有一种机制占主导地位, 则可以对 MSC 做推导, 如式(2)所示。

$$\frac{k}{\gamma \Omega \delta D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho \Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (2)$$

其中:  $\Omega$  为原子体积,  $\Gamma$  代表烧结过程中驱动力的几何因素, 与驱动力、平均扩散距离以及其他的一些微观结构的几何特征相关。

从公式(2)可以看出, 公式左侧只有微观结构的变化(晶粒大小  $G$  和密度  $\rho$ ), 而公式右侧通常可以被表示为:

$$\int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt = \theta(t, T(t)) \quad (3)$$

所谓 MSC 模型, 就是相对密度  $\rho$  (%) 与变量  $\theta(t, T(t))$  的关系, 如果找到  $\rho_i = f(\theta_i)$  的关系, 就能得到 MSC 曲线。这里的  $\theta_i$  是在不同加热速率下

所得的值, 活化能  $Q$  可由不同加热速率下致密化曲线算出。

### 1.2 实验过程

实验原料 3Y-PSZ(3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+97mol% ZrO<sub>2</sub>, 下文简称 ZrO<sub>2</sub>), 理论密度为 6.1 g/cm<sup>3</sup>。在自制压机上干压(80 MPa)成型, 然后在 180 MPa 的压力下用 CIP100/320/300 型冷等静压机保压 3 min, 制成半径为 9 mm 的圆形生坯。坯体以 15°C/h 速率加热到 600°C, 保温 2 h, 脱蜡。实验中所用生坯都是经过同样工艺得到, 生坯密度通过几何法测量, 密度为 (3.27±0.01) g/cm<sup>3</sup>。

烧结实验在空气气氛中进行, 分别以 2、5、8°C/min 将 ZrO<sub>2</sub> 加热到 1500°C 并保温 1 h, 每 50°C 拍下一张图像, 直到实验结束。用 Archimedes 排水法测最终烧结体密度。

烧结实验不使用膨胀仪<sup>[6,13]</sup>, 而是在自主研发的原位测量仪中进行。该设备拍出的图像清晰, 能够准确识别图像像素。图 1 为自主研发原位测量仪所记录 8°C/min 烧结 ZrO<sub>2</sub> 样品的收缩过程, 通过 CCD 拍下的图片记录该样品的长度变化。

### 1.3 图像处理

使用软件 Image-Pro Plus 6.0 对原位测量仪记录的图像进行处理。首先测量出每幅图中样品的直径像素  $P$ , 再根据式(4)算出实际长度。 $r_T$  与  $r_{1500}$  分别表示温度  $T$  与 1500°C 时的半径,  $r_{1500}$  由螺旋测微仪测出;  $P_T$  与  $P_{1500}$  分别表示温度  $T$  与 1500°C 时的像素长度。

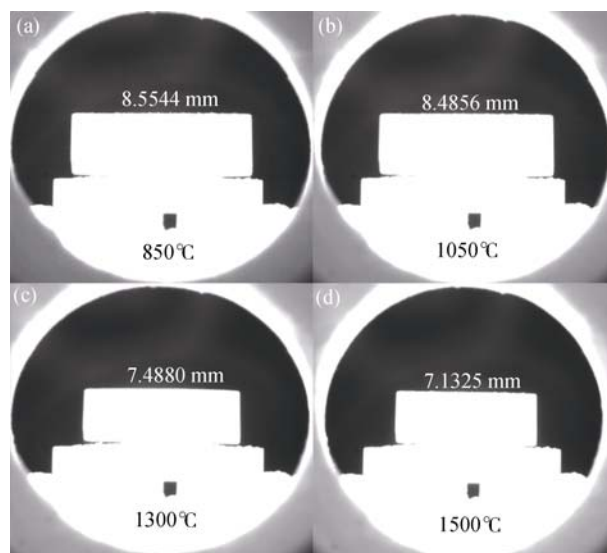


图 1 ZrO<sub>2</sub> 烧结的原位测量效果图

Fig. 1 In-situ measurement pictures of ZrO<sub>2</sub> under sintering (a) 850°C; (b) 1050°C; (c) 1300°C; (d) 1500°C

$$r_T = \frac{r_{1500}}{P_{1500}} \times P_T \quad (4)$$

图 2 为温度-半径的变化趋势图, 从图中可以看出, 样品从  $1050^\circ\text{C}$  时开始收缩,  $1100\sim 1350^\circ\text{C}$  样品半径迅速减小, 收缩速度快。由于烧结过程中各向收缩比例一致, 所以半径收缩之比与高收缩之比相等。则可由式(5)算出不同温度下样品的密度。得到密度后, 再除以理论密度即得到相对密度。

$$\rho_T = \left(\frac{r_{1500}}{r_T}\right)^3 \times \rho_{1500} \quad (5)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{ZrO}_2$ 的控制烧结曲线

图 3 为  $\text{ZrO}_2$  相对密度与烧结温度的关系图, 从图中可以看出, 该烧结曲线可以分为三个阶段: 第一阶段对应加热一开始到曲线发生转折的温度区间; 第二阶段对应致密化速率开始迅速增长温度区间; 随后的第三阶段致密化速度缓慢, 基本接近于理论密度。在三个加热速率( $2$ 、 $5$ 、 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ )

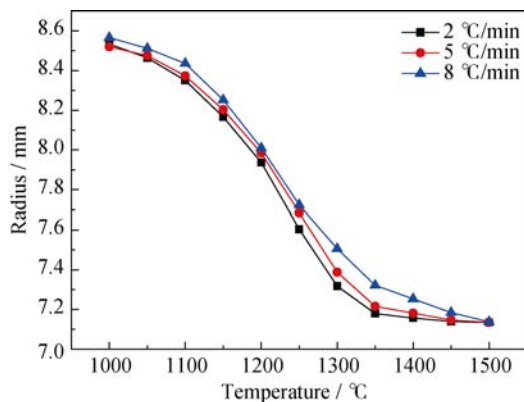


图 2  $\text{ZrO}_2$  烧结过程中半径随温度的变化图

Fig. 2 Radius versus temperature of sintering process for  $\text{ZrO}_2$

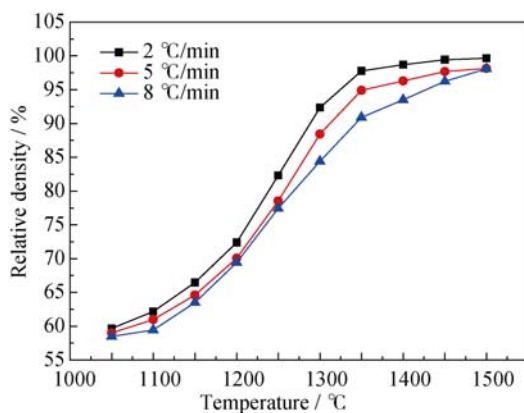


图 3  $\text{ZrO}_2$  相对密度-烧结温度关系图

Fig. 3 Relative density versus temperature for  $\text{ZrO}_2$

下, 得到的  $\text{ZrO}_2$  最终密度分别为理论密度的  $99.68\%$ 、 $98.62\%$  和  $99.05\%$ 。可以看出, 在不同的加热速率下, 最终密度没有明显的规律性, 但整体烧结曲线是有规律的, 烧结温度达到  $1500^\circ\text{C}$  时, 密度基本不变。

MSC 提供了一个简单的方法来预测烧结体的最终密度。Chen 等<sup>[10]</sup>编写的电脑程序(Microsoft Excel Visual Basic for Application, VBA)能够将相对密度(%)、时间(s)和温度( $^\circ\text{C}$ )等实验数据转化为 MSC, 并得到烧结活化能  $Q$ 。图 4 为  $\text{ZrO}_2$  的平均残差平方和烧结活化能的关系, 活化能的值正好对应于最低的平均残差平方。活化能是一个重要的参数, 代表烧结时原子扩散的能量大小, 活化能越小, 致密化的速度越快。

MSC 模型一个更重要的结果是可以得到模拟曲线与其公式, 如图 5 所示。曲线上的点代表不同加热速率下  $\text{ZrO}_2$  烧结的相对密度变化, 而在不同加热速率下的点都可用一条曲线拟合, 这表明  $\text{ZrO}_2$  烧结过程存在一条常见的烧结曲线。由图 5 看出, 贯穿低温和高温的数据点与曲线都拟合得比较完美, 表明基本上没有低温时的表面扩散或高温时的气相传输, 而它们会阻碍致密化的过程, 从而导致晶粒粗大。这也验证了 MSC 的假设: 在烧结过程中, 只有一种机制占主导地位。

定义 MSC 的常数有  $\rho_0$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\lg(\theta_0)$  以及烧结活化能  $Q$ 。在本研究中, 开始的密度  $\rho_0$  是  $56.76\%$ 。 $\lg(\theta_0)$  对应  $\lg(\theta_0)$  在曲线开始转折时的值, 为  $-23.38$ 。而无量纲常数  $a$  值为  $42.27$ , 代表渐近线上部和较低的渐近线之间的差异。另外两个无量纲常数  $b$  和  $c$  分别为  $0.6556$  和  $0.4496$ , 提高了曲线拟合。烧结活化能  $Q$  为  $685.7 \text{ kJ/mol}$ 。样品的最终密度可用公式(6)计算:

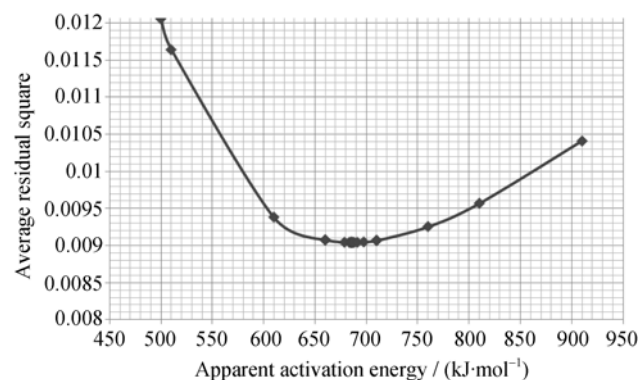


图 4  $\text{ZrO}_2$  平均残差平方与烧结活化能曲线图

Fig. 4 Plot of average residual square versus activation energy for  $\text{ZrO}_2$

$$\rho = 56.76 + \frac{42.27}{[1 + \exp(-\frac{\lg \theta - (-23.38)}{0.6556})]^{0.4496}} \quad (6)$$

烧结时间对于烧结来说是非常重要的因素, 烧结时间长会降低生产效率, 导致生产成本低。根据曲线能够预测一定温度下达到最终烧结密度所需的时间。

MSC 预测曲面图给出在一定加热温度下达到特定的密度所需的时间, 如图 6 所示, 这能避免不必要的长时间加热, 从而节省时间与开支。图 6 中每个区域的边界决定一定温度下达到最终密度所需时间, 例如, 黑色区域的上边界是  $10^2$  h, 下边界是  $10^4$  h。如果  $\text{ZrO}_2$  烧结体最终要达到理论密度的 99%, 那么样品可以在  $1450^\circ\text{C}$  烧结 19.5 h, 可以在  $1500^\circ\text{C}$  烧结 5 h, 或是在  $1400^\circ\text{C}$  时烧 80 h, 显然第二种方案最合理。综上所述, 利用 MSC 可以综合考虑经济消耗与效率问题, 设计出最佳方案以达到预期烧结密度, 从而节省烧结的时间和成本。

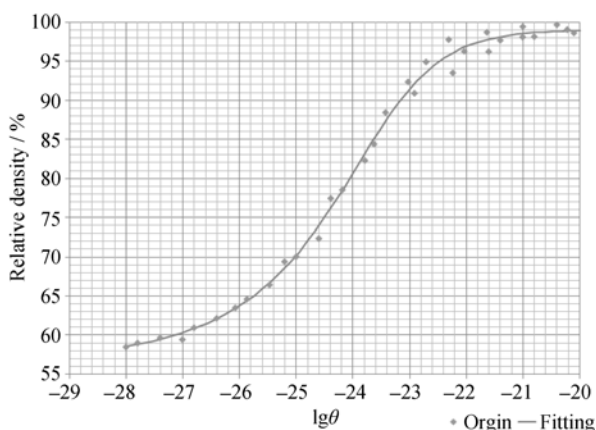


图 5  $\text{ZrO}_2$  的控制烧结曲线

Fig. 5 Master sintering curve for  $\text{ZrO}_2$

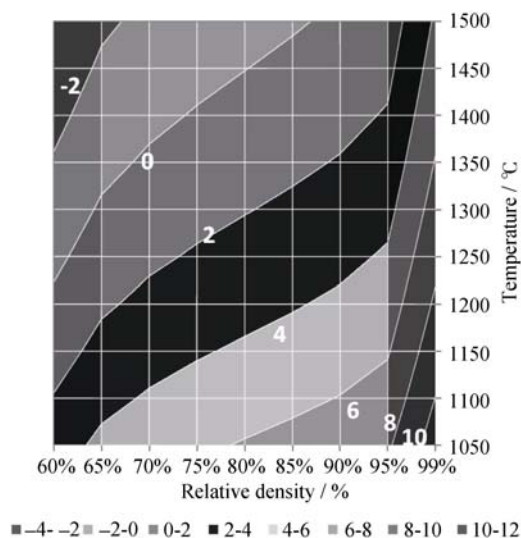


图 6  $\text{ZrO}_2$  控制烧结曲线预测烧结时间的曲面图

Fig. 6 Surface plots of MSC predictions for  $\text{ZrO}_2$

## 2.2 控制烧结曲线的扩展(EMSCE 程序)

虽然 MSC 是一个非常有用的工具, 能够预测烧结体的最终致密的时间, 但不能预测从开始到结束的整个烧结过程。为了突破 MSC 的局限, 研究者尝试利用 MSC 所得的数据进一步模拟整个烧结过程, 不仅预测最终密度, 还要预测整个烧结模型, 从而进一步节省时间。

由 MSC 可以得出 5 个参数, 用来计算  $\lg(\theta)$ , 如式(7)所示, 再用  $\lg(\theta)$  算出  $\theta$ 。

$$\lg(\theta) = \lg(\theta_0) - \text{bln}\left[\left(\frac{a}{\rho - \rho_0}\right)^{1/c} - 1\right] \quad (7)$$

公式(8)代表恒温加热速率下的 MSC, 但在一定加热速率下预测密度的积分没有封闭解。在等式中,  $c$  是加热速率(K/s),  $T$  是绝对温度,  $T_0$  是烧结未开始时的温度。

$$\theta \equiv \frac{1}{c} \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT \quad (8)$$

控制烧结曲线的扩展源自于解该方程。解的第一步先让积分换元, 令  $K=Q/R$ ,  $u=K/T$ 。经过这样的变化后, 再把加热速率  $c$  乘到等式右边, 得到式(9)。

$$\theta \cdot c \equiv \int_{K/T}^{K/T_0} \frac{1}{u} e^{-u} du \quad (9)$$

为了获得好的模拟效果, 必须做一些假设:  $T > T_0$ ,  $K/T \sim 50$ ,  $K/T_0 \sim 60$ 。并且需要运用 EMSCE 程序<sup>[11]</sup>来解积分中  $T$  的值。积分可以再被改写为公式(10), 令  $a=K/T_0$ ,  $x=K/T$ 。EMSCE 程序会读取  $y$  和  $a$  的值, 然后解出  $x$ ,  $T$  可由程序得出的  $x$  算出。

$$y \equiv \int_x^a \frac{1}{t} e^{-t} dt \quad (10)$$

EMSCE 程序在不同加热速率下运行(2、5、 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 即通过不同的  $c$  值, 计算出不同加热速率下的  $T$ , 最终得到相对密度与温度的关系, 如图 7 中加热速率为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的模拟结果所示, 实验数据和模拟数据虽然有一定误差, 但整体趋势仍有很强的一致性。MSC 的扩展展现了整个烧结过程中温度与相对密度的关系。MSC 只能从给定的保温时间与温度中获得一个最终密度, 并且多组升温速率的曲线只能与一条曲线相拟合, 所以这些数据本质上来说是不能区分的。但在 MSC 的扩展中, 每个给定的加热速率下都有对应的烧结曲线。

## 3 结论

使用自主研发的原位测量仪观察烧结过程中

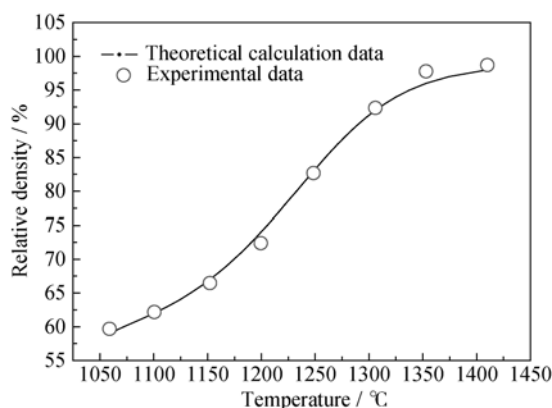


图 7 实验数据与模拟数据的拟合图

Fig. 7 Fitting plot of experimental and theoretical calculation data

$\text{ZrO}_2$  的收缩过程, 并借助软件 Image-Pro Plus 6.0 算出样品具体尺寸的变化。利用实验数据建立了控制烧结曲线, 计算出烧结活化能  $Q$ , 其值为 685.7 kJ/mol。通过烧结时间曲面图可以预测一定密度下所需的烧结时间, 得到 MSC 拟合曲线, 由下式表达:

$$\rho = 56.76 + \frac{42.27}{[1 + \exp(-\frac{\lg \theta - (-23.38)}{0.6556})]^{0.4496}} \quad (6)$$

准确地预测了在不同烧结速率下的收缩量与最终相对密度, 可以节省烧结过程中的时间和成本。并对 MSC 模型进行扩展, 通过 EMSCE 程序模拟出整个烧结过程中温度和相对密度的关系, 与实验结果有高度的一致性。

### 参考文献:

- [1] SU H, JOHNSON D L. Master sintering curve: a practical approach to sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(12): 3211–3217.
- [2] UPADHYAYA G S. Some issues in sintering science and technology. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **67**: 1–5.
- [3] KUCZYNSKI G C. Self-diffusion in sintering of metallic particles. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.*, 1949, **185**(2): 169–178.
- [4] HANSEN J D, RUSIN R P, TENG M H. Combined-stage sintering model. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(5): 1129–1135.
- [5] SU H, JOHNSON D L. Sintering of alumina in microwave-induced oxygen plasma. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(12): 3199–3210.
- [6] SHAO WEI-QUAN, CHEN SHA-OU, LI DA, *et al.* Prediction and control of microstructure evolution for sub-microscale  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  during low-heating-rate sintering based on the master sintering curve theory. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(1): 201–204.
- [7] POUCHLY V, MACA K. Master sintering curve—a practical approach for its construction. *Sci. Sintering*, 2010, **42**(1): 25–32.
- [8] POUCHLY V, MACA K. Master sintering curves of two different alumina powder compacts. *Processing and Application of Ceramics*, 2012, **3**(4): 177–180.
- [9] RAYNER A J, CLEMMER R, CORBIN S F. Determination of the activation energy and master sintering curve for nio/ysz composite solid oxide fuel cell anodes. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(4): 1060–1065.
- [10] CHEN ZHI-ZHAO, GHATU S, JAMES S. Master sintering curves for  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_2\text{-SiC}$  composite processed by spark plasma sintering. *Journal of Nuclear Materials*. 2014, **454**(1/2/3): 427–433.
- [11] NAKAO K, ISHIMOTO T, KOYAMA M. Sintering simulation for porous material by integrating molecular dynamics and master sintering curve. *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, **118**(29): 15766–15772.
- [12] TENG MAO-HUA, LAI YI-CHUAN, CHEN YING-TIEN. A computer program of master sintering curve model to accurately predict sintering results. *Western Pacific Earth Sciences*, 2002, **2**(2): 171–180.
- [13] TAMMY M M. Extension of The Master Sintering Curve for Constant Heating Rate Modeling. Georgia: Georgia Institute of Technology, 2008.