

陶瓷坯体烧结行为的动力学软件分析与模拟

J. Opfermann, J. Blumm, W.-D. Emmerich

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstr. 42, D-95100 Selb, Germany

编译: 张红 曾智强

耐驰仪器(上海)有限公司

摘要

使用高温推杆式热膨胀仪测试了氧化铝陶瓷坯体在三种不同升温速率下的烧结行为,并运用综合动力学分析软件对测试结果进行计算。利用这些计算出来的动力学参数可以预测速率控制烧结(RCS)测试模式下陶瓷的烧结行为。将预测得到的温度曲线图与真实的速率控制烧结测试进行比较,结果发现试验数据与动力学预测结果非常吻合。

引言

陶瓷材料的制备方法有很多种,其中最普遍的一种方法是将细的陶瓷粉末与有机粘结剂混合在一起制成各种几何形状的陶瓷坯体,比如说冷等静压法。在后续的制备过程中,有机粘结剂将从陶瓷坯体中烧失。随后,坯体经过高温烧结形成致密的陶瓷。坯体的烧结条件决定了陶瓷成品的最终性能,如致密度、孔隙率等。所谓的烧结条件中最重要的就是烧结过程的温度程序,尤其是升温速率。

推杆式热膨胀仪是测试陶瓷烧结行为最常用的一种仪器。其基本原理是在恒定的升降温条件下测量样品的尺寸随时间或温度的函数关系。Speyer 和 Valentich 已详细阐述了热膨胀分析的方法和基本原理,而 Kaisersberger 和 Kelly 也报道过热膨胀仪在陶瓷领域的应用。热膨胀仪可以测试不同条件下的收缩速率(比如不同的升温速率)。大量的实验表明,对于大多数陶瓷材料而言,若能在烧结过程中采用较低的收缩速率,陶瓷的收缩量和致密化程度将会显著提高。通常较低的收缩速率是通过较低的升温速率来获得的,然而工业生产则要求在烧结过程中使用快速的升温速率,以提高生产效率。速率控制烧结(RCS)热膨胀测试则能同时满足两者的需求,它的升温原理是:在样品没有发生收缩时采用较快的升温速率,而在烧结过程中则采用较慢的升温速率。这时标准的热膨胀原理发生了改变:通过改变烧结过程中的温度程序(升温速率),获得恒定的收缩速率。关于 RCS 测试方法, Palmour III 和 Semar 等人已详细报道过。

RCS 测量模式不但可以得到烧结过程中的温度曲线图,还可以测量收缩速率与致密化程度之间的相关性。不过这一方法的问题是对于每一个新的测试都必须执行每一步烧结速率。这将是一个非常耗时的过程,尤其是测试程序中同时存在升温、降温和恒温段时。本文测试了几种不同升温速率下陶瓷坯体的烧结行为,测试结果用一种高级动力学软件包来分析。这一软件包的基本概念及其应用 Kaisersberger 和 Opfermann 等人已阐述过。用动力学软件分析收缩曲线,计算动力学参数之后,不需要进行更多的测试就可以预测 RCS 模式下的烧结行为。为了证明这一方法的可行性,实验还将软件预测的 RCS 结果同实际测量的 RSC 结果进行了比较。

实验过程

测试样品是氧化铝成分大约 80% 的陶瓷坯体。其中有机粘结剂的含量小于 3%。剩下的物质是烧结添加剂,它们有的可以降低烧结温度,有的可以优化样品的烧结行为。

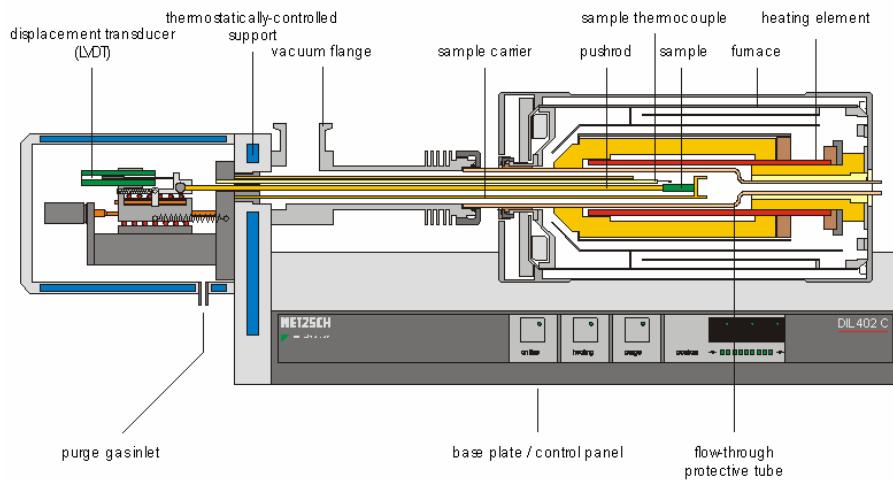


图 1 耐驰热膨胀仪 DIL402 C 结构示意图

样品形状是圆柱体，直径为 4mm。长度约 15mm 的样品供恒定升温速率下测试用。长度为 15.7mm 的样品供 RCS 测试用。所有 RCS 测试均采用相同的样品长度，以介绍其它因素的影响，简化后续试验结果的比较。

陶瓷的烧结行为是在 NETZSCH 402 C 单推杆式热膨胀仪上进行测试的。该仪器的测试温度范围从室温到 1600°C，测试中使用氧化铝样品支架和推杆。图 1 是测量系统的示意图，所有的测试都是在静态空气气氛下进行的。在样品和推杆之间放置薄的氧化铝圆片，以防止样品与测量系统发生粘连。测试条件是以三种不同的升温速率，5K/min, 10K/min, 20K/min 从室温升至大约 1425°C。使用蓝宝石标准样进行校正测试以消除测量系统的影响。当然，校正测试和样品测试是在相同的条件下进行的。

RCS 测试条件是名义上以 10/Kmin 的升温速率从室温升到 1400°C，设定两个不同的烧结速率阈值，在 RCS 软件中选择“开始/停止模式”。这一模式指的是当实际烧结速率超过设定烧结速率时停止加热，而当实际烧结速率低于设定值时加热就开始。RCS 测定得到的平均收缩速率稍高于预设阈值 ($\approx 4\%$)。例如当阈值为 20um/min 时，实际平均收缩速率为 20.9um/min；当阈值为 30um/min 时，实际平均收缩速率为 31.1um/min。RCS 测定使用样品支架校正进行校正。

结果与讨论

图 2 显示的是恒定升温速率下氧化铝坯体收缩曲线，温度范围是 1000~1420°C。实线、虚线和点线分别代表 5K/min、10K/min 和 20K/min 升温速率的热膨胀曲线。在这三条升温速率曲线中，开始烧结的温度大致都在 1200°C 左右。

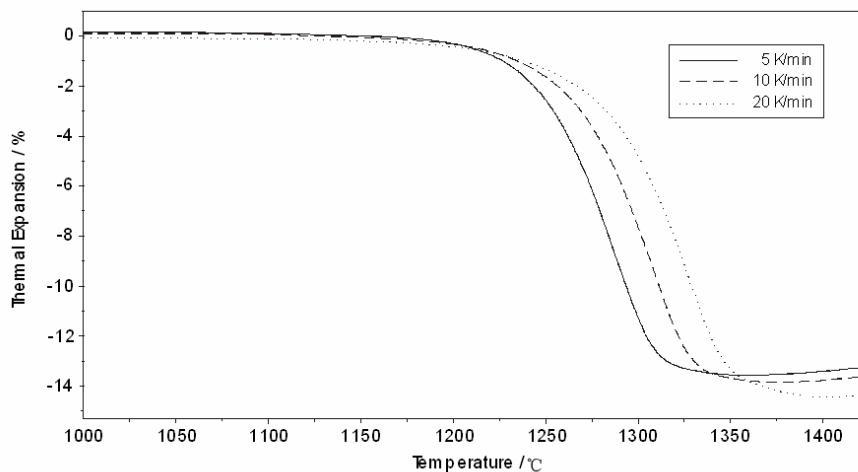


图 2 氧化铝坯体在不同升温速率下的收缩

正如我们所看到的，烧结范围随着升温速率的增加而扩大。对于 5K/min 的测试，烧结结束温度在 1350°C 左右，而 20K/min 的测试，烧结结束温度则在 1400°C 左右。而且，升温速率越高，检测到的收缩率也就越大。这种现象对于氧化铝样品而言是不常见的，可能原因是烧结添加剂的存在导致的。

总的说来，动力学分析是为了研究过程中的反应机理，无论从科学角度还是从技术角度来说都是非常重要的。例如在描述观察到的烧结过程时，动力学分析就是一种十分有效的工具。而且，通过动力学分析得到的数据可以对反应情况进行预测，预测时采用的温度程序甚至可以在测量温度范围之外。为了确保预测结果具有较高的可信度，基本测试时，必须采用足够的温度或时间范围。因为从统计角度看，在基本测试条件（温度、时间）范围内，拟合数据的可信度比较高；而在测试条件范围外，拟合数据的可信度就会下降。

考虑到这一点，动力学分析必须满足下面的要求：计算得到的动力学模型必须适用于不同的升温速率。

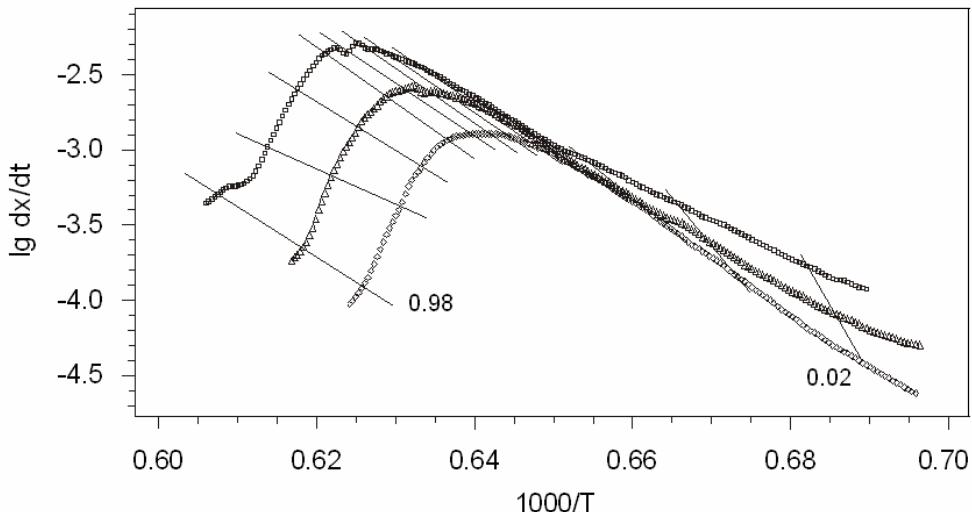


图 3 氧化铝烧结收缩的 Friedmann 分析 (1)

在建立模型时一般可以采用“无模型”拟合模式来得到反应的活化能。图 3 是相应的 Friedmann 分析结果。该图显示相应温度下热膨胀的微分曲线，在微分曲线中出现一宽峰，可能是因为烧结过程中存在竞争反应。这一现象证实了在热膨胀

测试中升温速率与整体收缩量之间存在一定的关系，这也有力的证明了烧结过程中存在着一定的反应顺序。

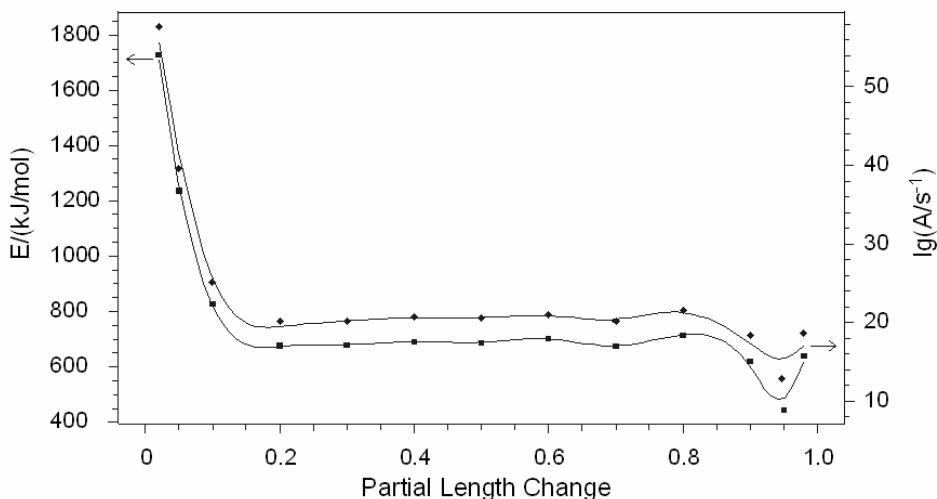
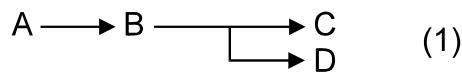


图 4 氧化铝烧结收缩的 Friedmann 分析 (2)

从 Friedmann 分析结果 (图 4) 还可以看出，活化能与部分长度变化 (当前长度变化 / 总长度变化) 之间存在一定关系。曲线表明在烧结过程开始时也就是在部分长度变化数值较低时，活化能的数值相当高。这说明烧结过程是一个多步反应过程，其第一步的活化能非常高。

将这些结果考虑进去，我们尝试用模型 (1) 来进行非线性回归，其中每一步反应都是 n 级反应 (F_n)。



实验结果表明将模型 (1) 中第一步反应分成两步连续反应，模型与测试结果吻合的质量会更高一些，尽管这样的分法并不能真正地观察到。使用这一扩展后的模型，三个实验的测试结果都吻合的很好，而且测试与模拟得到的数据一致表现出了样品的本质性能，即整体收缩量与升温速率之间的相关性 (如图 5 所示)。动力学参数见表一。

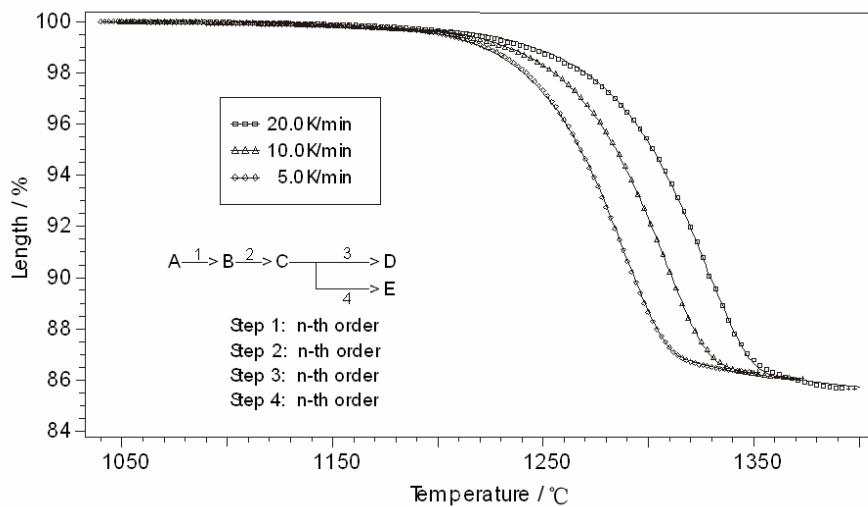


图 5 氧化铝烧结收缩的动力学分析

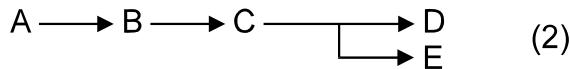


表 1 动力学参数

#	Parameter*	Value
1	$\lg A_1/s^{-1}$	40.211
2	$E_1/(kJ/mol)$	1149.239
3	React. order 1	2.000 const.
4	$\lg A_2/s^{-1}$	48.363
5	$E_2/(kJ/mol)$	1446.068
6	React. order 2	4.000 const.
7	$\lg A_3/s^{-1}$	19.506
8	$E_3/(kJ/mol)$	664.544
9	React. order 3	0.693
10	$\lg A_4/s^{-1}$	20.431
11	$E_4/(kJ/mol)$	695.228
12	React. order 4	0.611
13	Foll.React.1	3.187E-03
14	Foll.React.2	1.035E-02
15	Comp.React.3	4.123E-04
16	Comp.React.4	0.2734

$^*\lg A_n/s^{-1}$ = n 级反应指前因子的对数值

$E_n/(kJ/mol)$ = n 级反应的活化能

React. order n = n 级反应的反应级数

Foll.React.1 = 收缩过程中连续反应 1

Foll.React.2 = 收缩过程中连续反应 2

Comp.React.3 = 收缩过程中竞争反应 3, 如果反应完全遵循这一步骤

Comp.React.4 = 收缩过程中竞争反应 4, 如果反应完全遵循这一步骤

这一程序的关键在于多变量的非线性回归过程运算, 它是由混合式的 Marguarde - Levenberg 过程计算得来的, 而用于这一迭代计算的初始值便是“无模型”模式下计算得到的活化能。我们还可以通过设定次级条件, 将计算结果限制在较为合理的范围内, 例如将反应过程中的第一步、第二步反应的动力学参数设为常数。

实验结果中非常有趣的是最初的两步反应其活化能非常高($E_1, E_2 > 1000 \text{ kJ/mol}$), 决定着烧结过程的起始点, 但是它们对整体收缩量而言贡献很小 ($\approx 4.8\%$); 真正的收缩量是由竞争反应 3 和 4 决定的, 而它们的活化能却相当低 ($E_3, E_4 < 700 \text{ kJ/mol}$)。将烧结过程分解为一系列单步过程, 这一结果同其它文献的报道相符的。

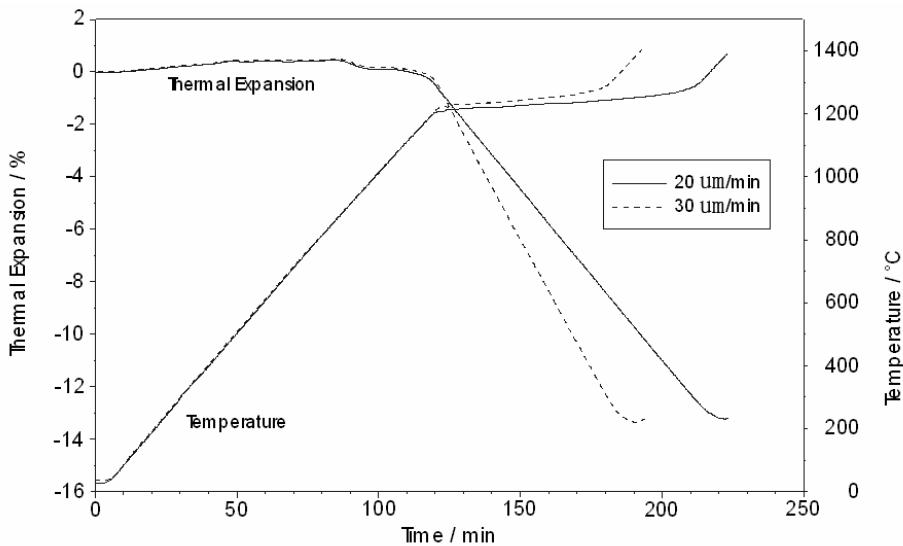


图 6 不同收缩速率下的 RCS 测量曲线

RCS 实验结果如图 6 所示, 实线、虚线分别表示所设阈值为 20、30 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的 RCS 实验曲线。结果表明, 在这两次实验的烧结范围内, 温度曲线和热膨胀曲线都比较相似。热膨胀性质稍微有些不同, 可能是因为两个样品中材料不均一引起的。当温度高于 1200°C 时曲线发生了变化: 当烧结速率超过设定烧结速率时仪器停止加热, 而当烧结速率低于设定值时又开始加热。结果, 温度曲线改变了, 样品的收缩速率成为一个常数。另外, 请注意阈值为 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的测试曲线, 由于所设阈值较小, 即设定的样品收缩速率较小, 导致在烧结过程中平均升温速率变慢, 烧结温度也相对较低, 而且烧结时间延长了。这个结果是符合陶瓷烧结的一般规律的。

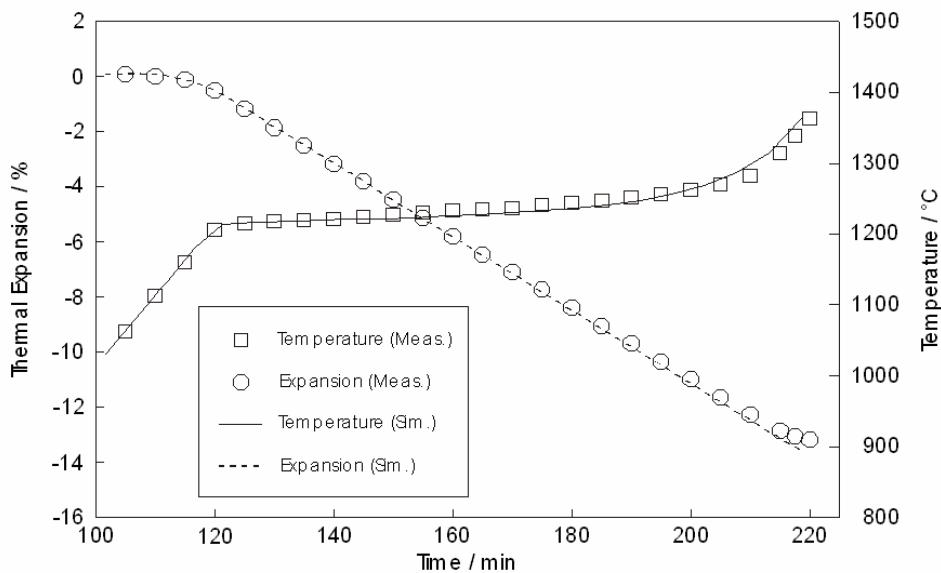
图 7 收缩速率为 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ 时, 动力学软件模拟曲线与实测曲线的比较

图 7 是阈值为 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的 RCS 测试数据和动力学软件预测数据的比较结果, 测量得到的收缩速率 (0.133%/min) 作为模拟用的输入值。正如我们所看到的, 实测线性长度变化 (圆圈) 与模拟曲线 (虚线) 吻合很好, 实测温度曲线 (正方形) 和计算值 (实线) 也很一致。仅仅是在时间范围超过 210min 也就是烧结过程结束时出现了微小的偏离, 在大部分的烧结范

围内测量和预测的温度相差不超过 6°C。

测量数据与动力学软件预测数据之间的差异可以这样解释：RCS 测试采用开始/停止模式，这一模式产生的温度程序在烧结过程中并不是均衡升温的，然而动力学软件在烧结过程中是以逐步恒定升温速率进行计算的，因此测试结果与预测值之间肯定会出现一些偏离。

结 论

使用一种高级动力学软件来分析氧化铝坯体的烧结行为。利用动力学模型计算所得参数可以预测 RCS 条件下的烧结行为。与真实 RCS 测试相比较证明这一方法是可靠的。

参考文献 (略)