

烧结理论进展——

1. 烧结单元模型建立方法之比较

程远方* 果世驹 赖和怡

(北京科技大学材料学院粉末系, 北京 100083)

摘要: 本系列文章系统介绍了重力烧结初始阶段计算机模拟的最近进展。本文为此系列文章的第一部分, 综述了烧结单元模型的建立方法及颈长方程的求解过程。烧结单元颈长方程是压坯烧结模拟的基础, 本文讨论了烧结单元模型研究中的不足之处, 提出了进一步完善的方法。

关键词: 重力烧结; 烧结模型; 颈长方程; 计算机模拟

1 前言

烧结过程是粉末冶金技术的最重要环节之一, 它对材料的微观结构、最终性质起着非常重要的作用。从本质上讲, 粉末颗粒的烧结过程是一个复杂的多因素影响下的物理、化学、物理冶金和物理化学过程。因此要全面深入定量研究材料的烧结过程是十分困难的。但是由于烧结过程在粉末冶金中占据着十分重要的地位, 人们从本世纪 30 年代以来一直对其进行着坚持不懈的研究。一般认为, 从科学的角度对烧结进行理论研究起始于第二次世界大战前后, Frenkel (1945) 第一次把复杂的颗粒系统简化为两球模型, 研究了晶体颗粒的粘性流动, 导出了烧结颈长大速率的动力学方程^[1]。随后 Kuczynski、Kingery、Coble 等运用球-板模型, 建立了烧结初始阶段分别由体积扩散、表面扩散、晶界扩散、蒸发凝聚机制控制的烧结颈长方程。奠定了烧结扩散理论的基础^[2~6]。在随后的几十年里, 不断有人研究这一方面的烧结问题^[8, 10, 13, 15, 18, 19, 23, 24]。近年来, 随着烧结理论

的成熟和计算机技术的迅猛发展, 压坯烧结过程的计算机模拟在国外已成为烧结理论研究的热点之一。模拟研究可以分析颗粒体内部结构的演化过程, 对深化认识烧结过程、优选烧结工艺参数都有着重要的意义。单元烧结模型是颗粒体烧结过程计算机模拟的基础, 本文将系统介绍单元烧结模型研究的进展及存在的问题。

2 单元烧结模型的建立

2.1 颈长方程的解析解

烧结理论的最初研究是从单元模型(球-球、球-板)的无约束烧结开始的。认为物质迁移的原动力是烧结过程中系统表面能的降低。根据物质迁移的路径不同, 物质迁移机制主要有粘性流动、表面扩散、体积扩散、晶界扩散、蒸发凝聚五种。其中产生致密化的机制有粘性流动、晶界扩散和体积扩散。图 1 是两球烧结模型示意图, 两球的半径相等为 a , 由于烧结而形成的接触颈部的半径为 x , 假设烧结颈外侧面为与两球相切的圆

* 程远方, 博士研究生, 目前主要从事烧结理论和烧结过程的计算机模拟工作

收稿日期: 1998-11-24

弧,其半径为 ρ 。

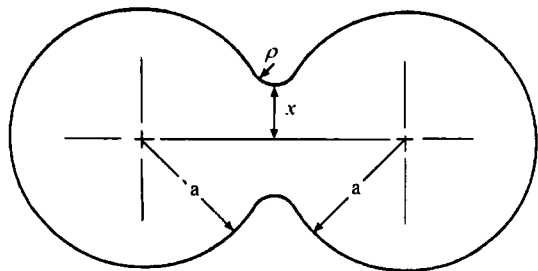


图1 双球烧结模型示意图

Frenkle^[2]认为烧结颈处的表面张力使物质发生粘性流动,得出此机制作用下的颈长方程为:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^2 = K \times \frac{\gamma a}{\eta} \times t \quad (1)$$

Kingery 和 Berg^[5]导出了蒸发凝聚机制控制的颈长方程:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^3 = \frac{3\pi M \gamma_{sv} (M/2\pi R T)^{1/2}}{d^2 R T} \times \frac{P_0}{a^2} \times t \quad (2)$$

Kuczynski^[3]最先对表面扩散机制控制下的颈长方程进行了推导,得:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^7 = \frac{56\gamma\delta^4}{kT} \times \frac{D_s}{a^4} \times t \quad (3)$$

Johnson^[7]推导了晶界扩散机制的颈长方程:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^6 = \frac{96\gamma_{sv}\Omega W}{kT} \times \frac{D_{gb}}{a^4} \times t \quad (4)$$

Wilson 和 Shewmon^[9]给出了体积扩散机制的颈长方程表达式:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^5 = \frac{40\gamma\Omega}{kT} \times \frac{D_v}{a^3} \times t \quad (5)$$

Kuczynski 把上述颈长方程归纳为同一形式:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = \frac{F(T)}{a^m} t \quad (6)$$

上述方程推导过程的共同特点是认为物

质的迁移处于稳定状态,任何一点物质(空位或点阵原子)的浓度均为平衡浓度;对扩散几何和颈部轮廓进行了简化。尽管如此,这五种机制描述了烧结过程中物质迁移的基本过程,这些模型建立的基本思想和研究方法,已成为认识复杂烧结过程的基础。

许多学者^[11-15]认为,在上述双球模型的推导过程中用与两球相切的圆弧代表烧结颈部的几何轮廓是不合适的,因为这将导致颗粒表面曲率的突变,使化学势沿表面突变。为此他们采用不同方法对上述方程进行了修正。

2.2 颈长方程的差分解

Nicholes 和 Mullins^[11,12]以表面扩散为物质迁移的主导机制,首次用计算机模拟了两球烧结过程颈部轮廓的变化规律。这是第一个用计算机技术进行烧结理论的研究工作。

German^[14]又进一步完善了这一方法。他们利用有限差分法对原子(或空位)的表面扩散过程进行了求解。在计算过程中没有对烧结颈的几何轮廓做任何假设。

图2是两等径球烧结过程中烧结颈轮廓的演化规律。发现在烧结颈部存在凹陷(undercutting),但并没有见到烧结颈部出现凹陷的实验报道。模拟结果同时表明颈长指数 n 随 x/a 的变化而变化,如图3所示。Nicholes 和 Mullins 的结果是当 $x/a=0.05$ 时, $n=5.6$; 当 $x/a=0.7$ 时, $n=8$; 当 $x/a>0.7$ 时, n 值迅速降低至0。

Bross 和 Exner 同时考虑表面扩散和晶界扩散两种迁移机制,建立了颈长模拟模型。晶界扩散导致收缩,即颗粒间对心运动;表面扩散改变表面轮廓,使颈部表面更加光滑。

图4是两个圆柱颗粒颈部区的模拟结果。可以发现,仅考虑表面扩散,得到的只是表面形状的改变(图4a);同时考虑表面扩散和晶界扩散,会出现两颗粒对心运动(图4b)。图中实线是颈部外切圆轮廓的解析解,虚线为计算机模拟的结果。Bross 等认为颈

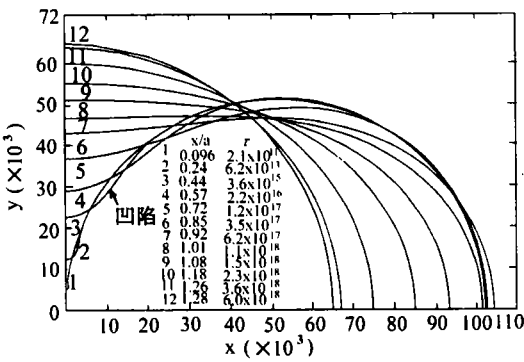


图 2 烧结过程中烧结颈的变化轨迹

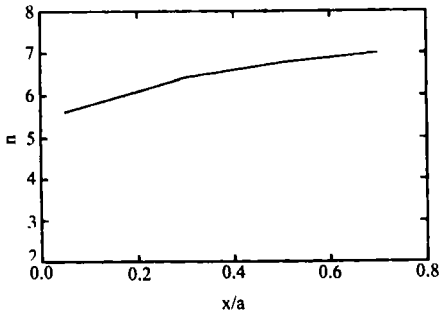
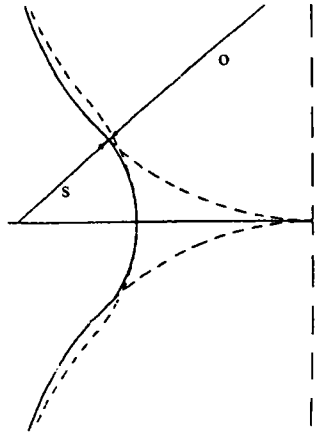


图 3 颈长指数随 x/a 的变化

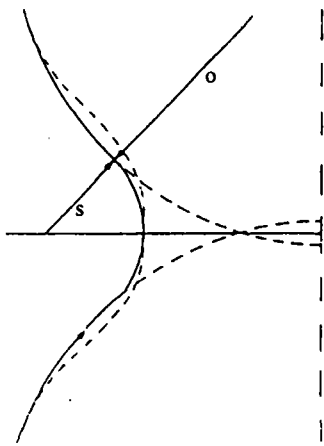
部凹陷的出现,使颗粒表面的曲率连续变化。这样,物质扩散的影响区会远远超过外切圆模型的情况,使相邻烧结颈之间相互影响。该研究的缺点是没有定量给出颈长方程。

2.3 颈长方程的有限元解

颗粒烧结的原动力来源于颗粒原表面和烧结颈表面的表面张力差。在这种表面张力作用下,势必使颗粒内部产生应力。颗粒内部应力决定着颗粒内部空位的分布规律。同时也是确定各种扩散边界的依据。Ross 等人^[18,19]利用有限元法研究了烧结球粘性流动的规律,并把这种方法称为动态模型。研究表明,随烧结时间的延长,烧结颈的曲率半径在不断变化,颈长指数 n 是烧结颈半径 x 的函数,如图 5 所示。可以看出,在烧结中期,烧结颈半径 x/a 随时间的增加而迅速增加,在烧结后期由于曲率的降低烧结颈长大非常缓慢。



(a)



(b)

图 4 Bross 两个圆柱颗粒烧结颈长大过程

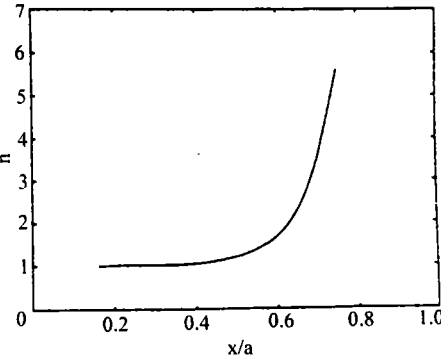


图 5 FEM 法确定的粘性流动烧结颈长指数

2.4 主导机制和综合作用

颈长主导机制的问题在烧结理论中一直争论了二、三十年(1949年~1979年)。六十年代之前,主要根据颈长指数进行判断。后来发现此方法不可靠^[20]。另一种判定方法是速率对比法,Seigle 定义参数 $X = \rho/a$ (颈部凹表面曲率半径和颗粒半径之比),用下式估计体积扩散和晶界扩散的主次作用^[21]。

$$\frac{\dot{X}}{\dot{X}_{gb}} = \frac{1}{3\pi} \times \frac{aX^{5-a}D_v}{bD_{gb}} \approx \frac{1}{2} \times 10^7 aX^2 \frac{D_v}{D_{gb}} \quad (7)$$

当 $a = 3$, 如果上式小于 1, 则认为晶界扩散起主要作用。Johnson 利用此方法进一步比较了表面扩散和晶界扩散的主次、体积扩散和表面扩散的主次^[22]。

许多学者认为实际颗粒在烧结过程中多种机制同时起作用^[7,8,15,23]。Johnson 给出了在体积扩散、晶界扩散和表面扩散综合作用下烧结初期的定量表达式。他不仅考虑了颈长,而且考虑了两颗粒对心接近的速度^[7]。Ashby 用烧结图形象地展示了不同烧结时间、不同材质的粉末,在不同温度下的主导迁

移机制^[8]。他将烧结初期不同颈长速率方程两两配对组成联立方程组,方程组的解代表两种机制起等同作用的状态。将全部解连成线,即可以在 $\lg(x/a) - T/T_m$ 坐标系下,构成烧结处于不同扩散机制的状态图。图 6 是粒度为 $180\mu\text{m}$ 银颗粒的烧结图,方框为 Kuczynski 的实验数据(温度 $500 \sim 800^\circ\text{C}$, 时间 $1 \sim 9\text{h}$)。烧结温度由低到高,烧结时间在 1h 以上(图中由左向右、由中部向上部发展),银球烧结颈长由晶界扩散机制向体积扩散机制转变。在短的时间内(小于 1h),随温度由低到高(图中下部,由左向右发展),主导机制由晶界扩散向表面扩散转变。在同一温度下,例如 800°C 左右,烧结控制机制随烧结时间的延长由表面扩散向体积扩散转变。

Hwang(1991)进一步研究了多机制共同作用的烧结问题。认为表面扩散、蒸发凝聚、表面附近的体积扩散只改变颗粒的形状,晶界扩散、晶界附近的体积扩散不仅改变颗粒的形状,而且使颗粒发生对心运动。图 7 是直径为 $108\mu\text{m}$ 的铜颗粒在 1050°C 烧结时的颈长规律。可以看出表面扩散是主要颈长机制,而蒸发凝聚机制所起的作用最小。

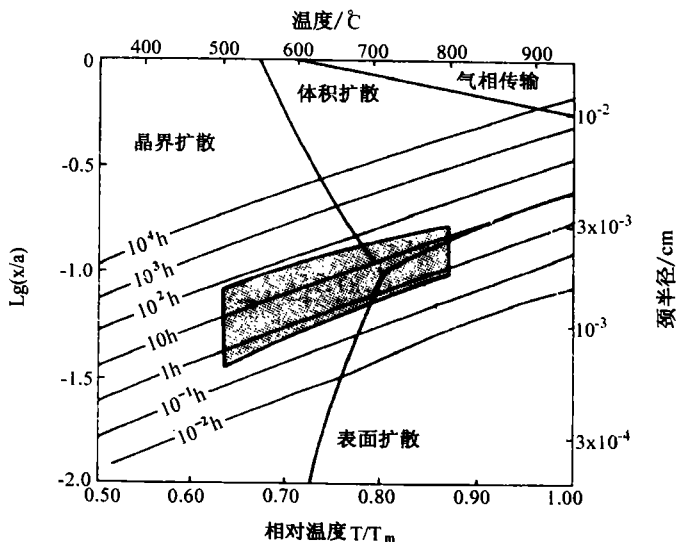
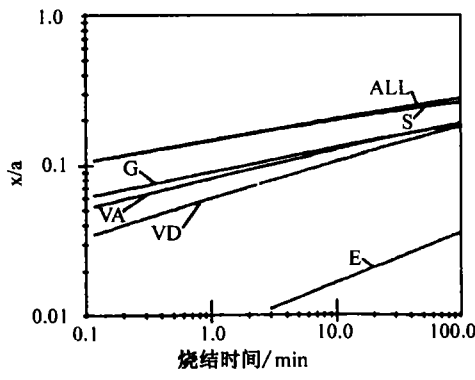


图 6 银颗粒的烧结图 ($a = 180\mu\text{m}$)



ALL—综合机制 E—蒸发凝聚
G—晶界扩散 S—表面扩散
VA—表面附近的体积扩散
VD—晶界附近的体积扩散

图 7 不同烧结机制对铜粉颈长规律的作用

与 Ashby 烧结图的结论一致。同时可以看出,多种机制的共同作用不等于单一机制作用之和,这是由于在烧结过程中颈部表面不断变化的结果。

3 讨论

从上面的分析可以看出,经过许多学者的共同努力,对烧结过程中物质迁移机制的认识是清楚的。但对烧结单元模型的定量描述还不够完善,存在着许多模糊的认识,现讨论如下。首先,在颈长方程的建立过程中,存在的问题是扩散几何和颈部轮廓的确立仍有很大的主观性,使得不同学者的研究结果存在差异^[3,5,6,7,10]。比较完善的方法是先对烧结单元进行力场和空位浓度场分析,据此再对不同烧结机制控制下的烧结过程进行分析,求出每一种烧结机制控制下的颈长方程。虽然一些学者在此方面做了一些有益的探讨,如 Ross^[18]利用有限元法分析了粘性流动机制控制下的烧结过程,但没有明确给出具体的颈长方程表达式;Bross^[15]利用有限差分法分析了表面扩散和晶界扩散控制下的烧结过程,同样没有给出具体的颈长方程。由于体积扩散的复杂性还很少有人对此进行过细

致的分析^[16]。许多数值计算的结果均表明颈长指数在烧结过程中不是常数^[11,13,15,18],而是随着 x/a 的变化而变化。但还没有见到颈长指数 n 与 x/a 的定量表达式。由于烧结过程的计算机模拟需要具体的颈长方程,因此利用现代计算手段建立更加合理的颈长方程已势在必行。

其次,在实验验证方面,许多学者用压坯实验数据直接验证烧结模型颈长方程和确定主导机制^[8,15,23],这种方法有些不妥。因为在实际压坯的烧结过程中不仅存在多种机制,而且还存在着约束反力,这一反力可能导致新的烧结机制的产生。在将来的文章里将深入地讨论这一问题。因此,验证烧结单元模型的最好办法是进行单元模型实验。而压坯实验的结果可用于验证压坯计算机烧结模拟结果。

另外,压坯一般由具有一定粒度分布的颗粒组成,因此建立非等径两球烧结模型更具有普遍意义,而这方面的文章却很少见^[24]。有必要对此进行系统的研究,为压坯烧结过程的计算机模拟提供更为方便的模型。

4 结论

烧结单元模型研究已经具有几十年的历史,许多著名学者在此领域进行了大量的研究工作,取得了令人瞩目的成果,为深化认识烧结过程和烧结过程的计算机模拟奠定了基础。但是在此领域至今仍需要做进一步的工作,以期给出更加精确和符合实际的烧结理论模型。

符号说明:

- | | |
|-------------|---------------------|
| r —烧结颈半径; | n —颈长指数; |
| a —颗粒半径; | ρ —烧结颈曲率半径; |
| d —颗粒密度; | γ —表面张力; |
| m —系数; | γ_{sv} —表面能; |

η - 粘性系数;
 δ - 晶格常数;
 R - 气体常数;
 T - 绝对温度;
 P_0 - 平表面的平衡蒸汽压;
 D_s - 表面扩散系数;
 D_{gb} - 晶界扩散系数;
 D_v - 体积扩散系数;
 W - 晶界厚度;
 Ω - 原子体积;
 M - 分子重量;
 X - 烧结颈曲率半径与颗粒半径之比;
 \dot{X} - X 对时间的导数;
 \dot{X}_{gb} - 晶界扩散时的时间导数;
 t - 烧结时间;
 x - 接触径部的半径;
 τ - 当量烧结时间;
 $F(T)$ - 绝对温度 T 的函数。

参考文献

- 1 Frenkel, J. J. Phys, 1945, 9, 385.
- 2 Kingery, W. D. J. Appl. Phys, 1959, 30: 301.
- 3 Kuczynski, G. C. Met. Trans, AIME, 1949, 185: 169.
- 4 Kuczynski G. C. J. Appl. Phys, 1950, 21: 612.
- 5 Kingery W. D. and Berg, M. J. Appl. Phys, 1955, 26: 1205.
- 6 Coble, R. L. J. Am. Ceram. Soc, 1958, 41: 55.
- 7 D. L. Johnson. J. Appl. Phys, 1969, 40: 192.
- 8 M. F. Ashby. Acta Metall, 1974, 22: 257.
- 9 T. L. Wilson, P. G. Shewmon. Trans. AIME 1966, 236: 48.
- 10 Coblenz W. S. et al. Materials Science Monograph, ed. G. C. Kuczynski, 1980, 13: 141.
- 11 F. A. Nicholes and W. W. Mullins. J. Appl. Phys, 1965, 36: 1826.
- 12 W. W. Mullins. J. Appl. Phys, 1957, 28: 333.
- 13 R. M. German, J. F. Lathrop. J. Mater. Sci, 1978, 13: 921 ~ 929.
- 14 R. M. German, Materials Science Monographs, Ed. M. M. Pistic, 1979, 4.
- 15 P. Bross, H. E. Exner. Acta Metall, 1979, 27: 1013.
- 16 R. T. King. Oak Ridge National Laboratory, ORNL - TM - 2014, 1968.
- 17 F. A. Nichols. Scripta METALLURGICA, 1980, 14: 951 ~ 954.
- 18 J. W. Ross, W. A. Miller, and G. C. Weatherly. J. Appl. Phys, 1981, 52: 3884.
- 19 Linus U. J. T. Ogbuji. Sci. Sintering, 11986, 10: 21.
- 20 Rockland, J. G. R. Acta Metall, 1967, 15: 277.
- 21 Seigle L. L. Progress in Powder Metallurgy. Metal Powder Industries Federation, New York, 1964, 20.
- 22 Johnson D. L. and Clarke T. M. Acta Metall, 1964, 12: 1173.
- 23 K. S. Hwang, R. M. German, F. V. Lenel, pmi 1991, 23(2).
- 24 J. M. Ting, R. Y. Lin. J. Mater. Sci, 1994, 29: 1867 ~ 1872.
- 25 F. B. Swinkels and M. F. Ashby. Acta Metall, 1981, 29: 259 ~ 281.

THEORETICAL MODELLING PROGRESS—— 1. THE COMPARISON OF THE UNIT MODEL FOR THE FIRST STAGE OF GRAVITY SINTERING

Cheng Yuanfang Guo Shiju Lai Heyi

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: Computer simulation of the first stage of gravity sintering has achieved many substantial progress. In this paper, the first of a series of papers, we reviewed the methods to conduct the unit model which is the basis of compact sintering simulation and procedures to derive the neck growth equation. The disadvantages of different models were discussed.

Key words: gravity sintering; sintering model; neck growth equation; computer simulation