

ZrO₂ 纳米级粉体烧结初期致密化过程

曾燮榕 杨 峥 陈大明 康沫狂

(西北工业大学材料系, 西安, 710072)

MECHANISMS AND KINETICS OF THE INITIAL STAGE OF SINTERING OF ZrO₂ NANOMETER POWDER

Zeng Xierong, Yang Zheng, Chen Daming, Kang Mokuang

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072)

摘 要 纳米粉体在烧结初期有 2 个明显不同的烧结动力学特征阶段: 第 1 阶段粒子间界面扩散引起的纳米粒子重排的扩散蠕变是烧结致密化的主要机理, 动力学关系表现为线收缩率与时间呈直线关系, 纳米粉体的高烧结性就源于这个阶段; 第 2 阶段的烧结动力学关系则可以用传统的晶界扩散传质致密化理论来解释。

关键词 二氧化锆 纳米粉体 烧结

中图分类号 V254.2

Abstract The mechanisms and kinetics of the initial period of sintering of ZrO₂ nanometer powder studied by measuring the sintering shrinkage of powder compacts are divided into different stages. In the first stage, the sintering kinetic is written as $\Delta L/L_0 = kt$, and the boundary diffusional creep, due to the boundary diffusion and the rearrangement of primary particles in compact, is the main factor affecting the sintering and sintering densification. The microstructure of the compact is characterized by the existence of a high coordination number of small pores. In the second stage, the sintering of compact is controlled by the grain boundary diffusion. An equation of the sintering kinetic of this stage can be expressed as $\Delta L/L_0 = kt^{1/3}$.

Key words ZrO₂ nanometer powder sintering

纳米粉体具有普通粉体所不具备的烧结活性, 这除了归因于粒子大小的因素外(前者的粒径一般为后者的 $1/10^3$), 对于它们的烧结行为是否相同, 尤其是普通粉体的烧结机理是否适合于纳米粉体, 则缺乏足够的认识。Ready^[1]指出, 粒径为 10nm 的 ZrO₂ 粉体烧结致密化过程主要取决于烧结初期, 烧结体密度在烧结开始的数分钟内就已接近烧结最终密度, 随后的保温对致密化影响并不大。文献[2]认为, 纳米粉体与普通粉体在烧结初期的主要差异表现在动力学关系不同, 纳米粉体的致密化速率远远高于普通粉体, 但致密化过程都是受扩散传质控制。本文通过对 Y₂O₃-ZrO₂ 纳米粉体烧结行为的研究, 根据纳米粉体烧结初期动力学关系, 认识并提出与之相对应的烧结机理。

1 实验过程

实验用 ZrO₂-2.5mol%Y₂O₃ 纳米粉体是以 YCl₃ 和 ZrOCl₂ · 8H₂O 为原料由水溶胶法

1995-07-20 日收到, 1996-01-05 日收到修改稿

制备^[3]。经透射电镜、X射线衍射峰宽化法等方法测定,粉体粒子粒径为8nm;由沉降法测定的粉体团聚颗粒尺寸为0.42L_m;同时,经由压汞法得到的团聚体团聚强度为46MPa。

素坯由粉体在400MPa压力下等静压成型,于不同温度进行常压烧结。为减小温差及加热不均匀的影响,坯体尺寸为 $\phi 5 \times 7$ mm。在等温烧结过程中,烧结体尺寸变化由热膨胀仪进行实时测量。随后烧结体经过均片、等离子减薄等制样过程,对组织进行了透射电镜观察分析。

2 结果与分析

2.1 烧结初期的动力学特征

ZrO₂ 纳米粉体压制的坯体烧结过程中样品线收缩率 $\ln(L/L_0)$ 与时间 $\ln t$ 的相关性如图1所示。图1表明, $\ln(L/L_0)$ 与 $\ln t$ 的线性关系具有两段特征,即由烧结开始时斜率为1的直线,随保温时间延长而转变为斜率为1/3的直线。烧结温度不同,不改变这种规律,说明在整个烧结初期,坯体的烧结过程可分为2个阶段,这两个阶段具有完全不同的烧结动力学关系和烧结机理。同时,从图中直线折点的位置变化表明,烧结温度的升高,由起始第1阶段($n=1$)过渡到第2阶段($n=1/3$)的线收缩率增大,烧结时间缩短。

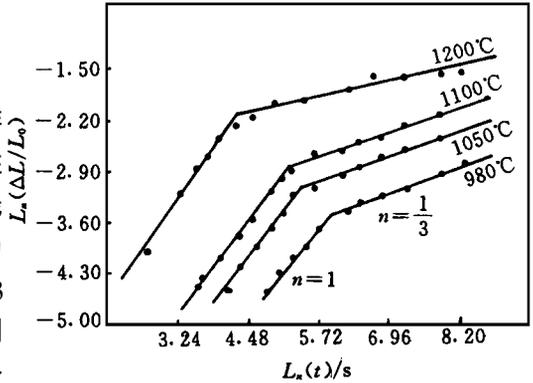


图1 线收缩率 $\ln(L/L_0)$ 与时间 $\ln t$ 的关系

2.2 烧结初期的致密化过程

实验采用的 ZrO₂-2.5Y₂O₃ 纳米粉体形貌见图2。由测定的粉体各项数据表明,粉体具有良好的分散性,团聚颗粒为软团聚体,在素坯加压成型时,团聚体结构被压碎,粉粒之间在压力作用下重排。因此认为,素坯烧结是在一级颗粒(纳米粒子)之间进行的。

图1所示,在烧结初期的第1阶段,烧结动力学关系可表示为

$$L/L_0 = Kt \quad (1)$$

即线收缩率 L/L_0 正比于时间 t 。根据普通粉体以扩散传质为主的固相烧结模型^[4],初期烧结的动力学关系为

$$L/L_0 \propto t^{1/n} \quad (2)$$

对于不同的扩散传质机理,式(2)中指数 n 取值在2.5~5之间变化。显然,实验所得结果明显区别于普通粉体的烧结动力学,同时也说明纳米粉体在该阶段的烧结机理有其自身的特点,与传统的烧结理论不同。

通常,纳米粉体粒子比普通粉体小3个数量级,但界面扩散系数是普通材料的10³倍^[5]。当纳米素坯烧结时,快速的扩散传质引起粒子间平衡被破坏,细小的纳米粒子因此可能移动

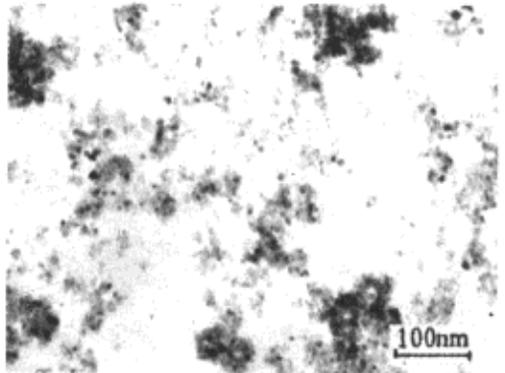


图2 ZrO₂-2.5Y₂O₃纳米粉体形貌(TEM)

或转动,其结果导致粒子间的重新排列和烧结体的致密化。根据 Coble 理论^[6],受晶界扩散控制的蠕变速率由下式决定

$$\dot{\epsilon} = B_2 R_8 D D_b / d^3 k T \quad (3)$$

式中: B_2, k 为常数; 8 为原子体积; d 为平均晶粒尺寸; D_b 为界面扩散系数; D 为界面厚度; T 为温度; R 为蠕变驱动力。当烧结过程无外力作用时,驱动力 R 为

$$R = C / d \quad (4)$$

式中: C 为表面能。上式表明,纳米粒子烧结时的驱动力为普通粉体的 10^3 倍。

在烧结驱动力作用下,烧结体的蠕变速率可以线收缩速率表示,即

$$\dot{\epsilon} = d(L/L_0) / dt \quad (5)$$

将式(4),式(5)代入式(3)并积分得

$$L/L_0 = \frac{B_2 C_8 D D_b}{d^4 k T} t \quad (6)$$

L/L_0 与 t 呈直线关系,与实验结果(式(1))相一致。

以上的分析表明,纳米粉体在烧结的第1阶段,通过快速的界面扩散,使纳米粒子间相互作用失去平衡,诱发粒子沿界面相对滑动而重排的扩散蠕变过程,促进了粒子间的相互紧密接触,烧结体中大气孔消失,体积收缩和坯体的致密化。此时烧结体显微组织特点为,晶粒由球形向多面体转化,以增大大粒子表面接触,减小总的自由表面能;大气孔被大量高配位数的微小气孔所取代(图3)。

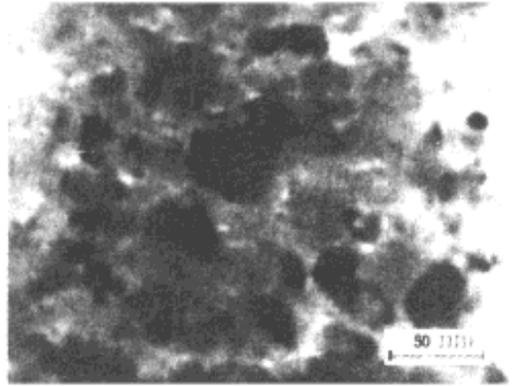


图3 坯体经1100 / 60s 烧结后的微观组织(TEM)

在第2阶段,烧结动力学关系可表示为

$$L/L_0 = K t^{1/3} \quad (7)$$

表明该阶段具有普通粉体烧结动力学特征,即晶界扩散传质控制坯体致密化过程^[4]。烧结体在第1阶段烧结达一定程度后,随晶粒的长大,晶粒的相互运动已不可能,扩散蠕变控制的致密化过程停止,烧结进入第2阶段。此时,烧结体为小晶粒、晶界占有较大体积比例的结构,这就为晶界扩散传质提供了路径。因此,晶界扩散在该阶段烧结过程中起主导作用(即晶界扩散传质机理的动力学关系为 L/L_0 , 正比于 $t^{1/3}$ ^[4])。

3 结 论

纳米粉体在烧结初期(线收缩率 $L/L_0 < 5\%$)的烧结动力学可分为2个完全不同的阶段。在烧结起始的第1阶段,线收缩率 L/L_0 与烧结时间 t 呈正比关系,具有远高于普通粉体的致密化速率。其烧结机理表现为在表面能驱动力作用下,纳米粒子相互滑动和重排的界面扩散蠕变致密化过程。当第1阶段烧结达到一定程度,晶粒不能移动时,烧结第2阶段开始,在该阶段中烧结机理和动力学关系符合传统的烧结理论,即坯体的致密化受晶界扩散传质控制。

参 考 文 献

- 1 Readey M J, Heuer A H. Processing and sintering of ultrafine MgO-ZrO₂ and [MgO, Y₂O₃]-ZrO₂ powders. J Am Ceram Soc, 1990, 6(73): 1499—1503
- 2 徐跃萍, 郭景坤. 超微粉体烧结初期动力学模型. 硅酸盐学报, 1993, 1(21): 29
- 3 曾燮榕, 杨峥等. 溶胶法合成 ZrO₂(Y₂O₃) 纳米晶超微粉研究. 西北工业大学学报, 1995, 3(13): 355—358
- 4 崔国文. 缺陷扩散与烧结. 北京: 清华大学出版社, 1990, 145—154
- 5 Karch J, Birringer R, Gleiter H. Ceramics ductile at low temperature. Nature, 1987, 10(330): 556—558
- 6 Coble R L, Gupta T K. Intermediate stage in sintering. In: Kuczynski G C, Hooton N A, Gibbon C F, et al. Sintering and Related Phenomena. New York: Gordon and Breach, 1967, 423

新书动态

《飞机结构抗疲劳断裂强化工艺手册》 《飞机结构抗疲劳断裂强化设计手册》出版

飞机结构抗疲劳断裂强化技术是在不改变结构形式、材料, 不增加结构重量的前提下, 经过对结构的重要部位和关键部位的强化工艺处理后稳定的提高结构疲劳寿命一倍以上。强化技术手册全套分为《飞机结构抗疲劳断裂强化工艺手册》和《飞机结构抗疲劳断裂强化设计手册》两册, 均由中国航空科学技术研究院编著, 航空工业出版社出版, 激光照排, 70克胶版纸印刷, 16开本, 布纹封面, 美观大方, 现已出版。

《飞机结构抗疲劳断裂强化工艺手册》全书共分六章: 第1章概论; 第2章孔壁冷挤压强化; 第3章干涉配合铆接; 第4章干涉配合螺栓; 第5章喷丸强化; 第6章强化工艺工程应用实例。书中提供了强化工艺的延寿机理、专用设备及工具、工艺过程、强化工艺参数及质量控制的规定。《手册》编审委员会主任委员朱伯贤, 副主任委员王公镛、王俊扬、许德, 主编肖思银, 副主编余公藩、罗安民, 主审张国梁, 副主审刘年刚。

《飞机结构抗疲劳断裂强化设计手册》全书共分章: 第1章强化设计技术总论; 第2章强化下的残余应力分析; 第3章强化下的裂纹形成寿命分析; 第4章强化下裂纹扩展寿命分析; 第5章强化技术在图纸上的标注方法; 第6章强化下常幅疲劳试验数据集及曲线; 第7章强化下谱载疲劳试验数据集及曲线; 附录试验数据处理计算机程序。《手册》为设计应用提供了较全面的设计数据。编审委员会主任委员张耀, 副主任委员王公镛、王俊扬、林梦鹤、吴富民, 主编罗安民, 副主编肖思银, 主审吴富民, 副主审林梦鹤、王俊扬。

本手册是我国第一套较全面、系统的强化工艺和强化设计的手册, 它是从事航空航天产品生产、修理、结构设计和强度分析工程技术人员, 提高结构寿命必备的工程实用手册; 亦可为航空航天高等院校及中等专业学校师生的参考书; 还可供从事汽车、拖拉机、坦克、舰船等结构研制工程技术人员参考。

《飞机结构抗疲劳断裂强化工艺手册》全书约20万字, 每册定价20元; 《飞机结构抗疲劳断裂强化设计手册》全书约50万字, 每册定价50元。需购买的单位和个人请来函或来电话索取订单或办理邮购手续。由于印数有限, 望各单位抓紧办理, 售完为止。

通讯地址: 北京市学院路37号西小楼《航空学报》杂志社发行组, 邮政编码: 100083,
电话: 62017247或62017322, 联系人: 潘国勋

(李铁柏)