

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

陶瓷材料之主導燒結曲線及其製程研究

Master Sintering Curve of Ceramic Materials and Its Processing Study

計畫編號：NSC 89-2116-M-002-019

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：鄧茂華 國立台灣大學地質科學系

e-mail: mhteng@ccms.ntu.edu.tw

一、中文摘要

本計畫成功的將主導燒結曲線模型繁雜的計算過程寫成一個具有簡單使用者界面的電腦程式。燒結實驗數據可以直接輸入程式來自動建立主導燒結曲線，並且由程式的來找出最佳燒結途徑，以及預測整個燒結過程中之變化。我們不僅改進了原始模型預測之精確度，而且從數種陶瓷材料燒結實驗所得到的結果也證實此模型所預測的結果相當精確。

關鍵詞：燒結模型、電腦程式、陶瓷、電腦模擬、預測。

Abstract

Master sintering curve (MSC) model, which circumvents the complicated particle geometric assumptions, is capable of predicting the density of a sintered ceramic compact for a given ceramic powder and green-body process, regardless of its sintering temperature or rate. However, to develop the desired MSC from sintering data involves complicated and repeated calculations that may take several hours and may still result in some mistakes. We wrote a computer program (in *Excel VBA*) to facilitate the development of MSC, by which we can easily transform the initial sintering data into MSC in minutes without any mistakes. We also improved the prediction accuracy of the model by

modifying the MSC to be a S-shape curve, rather than the polynomial in the original work.

Keywords: sintering model, computer program, ceramic powder, simulation, prediction.

二、緣由與目的

「燒結」是一個非常複雜的材料製程，其中所牽涉的因素特別多，如材料特性、擴散機制、升溫速率、時間長短、顆粒的大小與幾何型態等，都會影響到最後燒結成品的密度與性質。

自從 1940 年代初燒結的擴散理論被提出來以後^[1]，許多的科學家都在努力的想用明確的數學模型來描述燒結的過程，更重要的是希望能預測燒結的結果。但是因為前述的燒結變數複雜，使得要找到一個可以用來說明燒結全程的數學描述幾乎不可能。歷年來所發展出來的重要燒結模型絕大多數都是針對燒結製程中的某一個階段：初期、中期或晚期^[2-11]。

既然無法找到一個適用於整個燒結製程的通用模型，1980 年代後期方向就變成將不可能得知的一些變數整合成一特性函數的方式來發展模型^[12-14]。其中也包括主持人參與的「全期燒結模型」(Combined Stage Sintering Model)^[12,15]，此模型將材料型態與樣本製備等所牽涉的不可知因素整合為一 Γ 函數。只要先得出任一燒結製程的 Γ 函數，所有其後類似的燒結都不會超出模型的預測。其主要導出之公式如下：

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{g\Omega}{kT} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_b dD_b}{G^4} \right) \quad (1)$$

其中—

L = 標本的線性長度。

t = 燒結時間。

γ = 表面能(surface energy)。

Ω = 原子體積(atomic volume)。

k = 波茲曼 (Boltzmann) 常數。

T = 絕對溫度。

G = 平均顆粒直徑。

D_v = 體積擴散係數 (volume diffusion coefficient)。

D_b = 晶界擴散係數 (grain boundary diffusion coefficient)。

δ = 晶界厚度 (width of the grain boundary)。

Γ_v, Γ_b = 分別代表在體積擴散和晶界擴散下的幾何比例參數函數。

此模型的缺點是缺乏直接相關的物理意義，雖然能解決實際的燒結問題，但使用者不能透過模型的預測而增進對燒結本質的瞭解。此外計算也太繁難，使用起來非常困難。

主導燒結曲線模型[15,16]則是在全期燒結模型的基礎上，發展出來的最新模型。它將全期燒結模型的最重要結果公式（見式(1)）分解成獨立的兩部份—材料特性與燒結歷史，從而將物理意義突顯出來—

$$\Phi(r) = \Theta(t, T(t)) \quad (2)$$

其中—

$\Phi(\rho)$ = 代表材料微構造，而且是個只與密度(ρ)有關的函數。

$\Theta(t, T(t))$ = 代表燒結歷史，只與時間(t)有關的函數。

所得到的主導燒結曲線（即 ρ 對 $\Theta(t, T(t))$ 之自然對數的關係曲線）因此也與燒結的歷史無關，而且同一種粉末製備與材料都具有其特性主導燒結曲線。

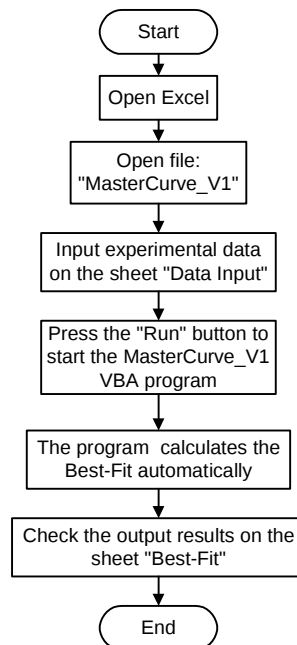
本計畫設計一系列的陶瓷燒結實驗來驗證理論模型預測的可行性與誤差，並且發展出一套主導燒結曲線模型的電腦程式輔助工具來幫助使用者運用此模型。

三、結果與討論

（一）程式部分

本程式是寫成 *Microsoft Excel* 內建之 *Visual Basic for Application* 之巨集程式語言，充分利用 *Excel* 所提供之強大計算功能。使用者在使用時非常方便（見圖一），只需要輸入至少三組基本的燒結數據，程式即會在幾分鐘內自動求出最低平均殘差平方和與最佳主導燒結曲線。

基本上此程式是根據 Su and Johnson [15] 的原始模型寫的，但有一項重大的改進。原始模型採用高階多項式來擬合成主導燒結曲線，所以預測之結果會有上下振動的情況，這明顯與實況不符。我們將主導燒結曲線重新定義成一條 S 形狀的曲線，不僅解決了這個問題，而且增加了預測的解析度。



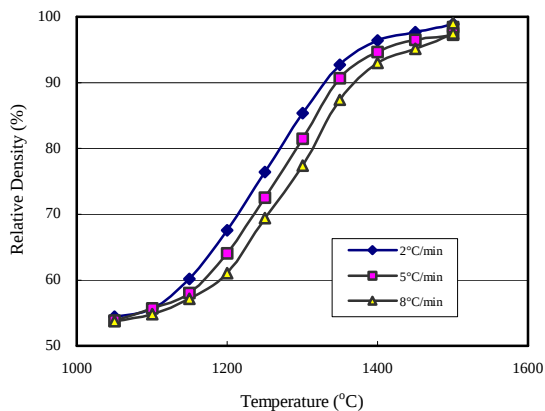
圖一、本研究所發展出來的主導燒結曲線模型軟體之使用者流程圖。

（二）陶瓷燒結實驗與預測部分

為了驗證用此模型來預測燒結演變的

可行性，我們做了包括氧化鋁、氧化鋅、二氧化鈦、氧化鋯等常見陶瓷之燒結實驗，得到了可以用來測試的實驗數據。其中的氧化鋯具有較特別的研究意義，因為純氧化鋯在燒製過程中不穩定，因此常摻入第二相氧化物（如氧化釷）來穩定其結構，稱之為安定化氧化鋯。主導燒結曲線模型是否能應用到兩相（或多成分）物質是個很重要而有趣的問題。

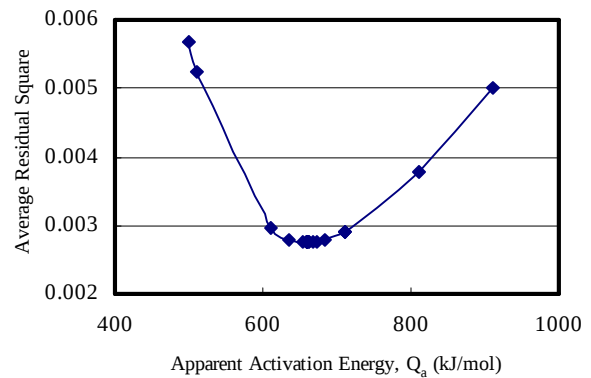
本文就以安定化氧化鋯的燒結與預測結果為例，來說明使用此模型的簡單過程。圖二是所使用的部分安定氧化鋯之原始燒結數據，圖中顯示出相對密度隨溫度的變化。將此數據輸入程式中預先建立好的表中，再按下自動運算鈕，就會在幾分鐘內得到三項結果，分別出現在不同的活頁簿內。



圖二、部分安定氧化鋯之原始燒結數據，顯示出相對密度隨溫度的變化。

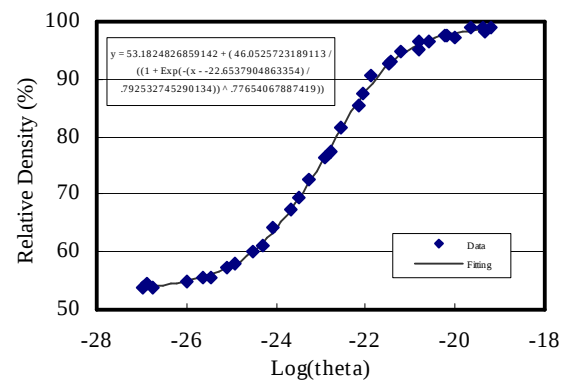
程式首先自動算出如圖三所顯示的最低平均殘差平方和與相對應的最佳視活化能（約 660 kJ/mol）。由此數值再得到安定化氧化鋯之主導燒結曲線（見圖四）。

此程式所做最重要的第三項工作就是對燒結結果的預測（表一）。以安定化氧化鋯為例，我們可以清楚看出來燒結到不同密度所需要的時間，由此可知在 1200°C 以下燒結是完全不可行，因為需要的時間太長。當然程式預測在 1500°C 只需要 8 分鐘就可以燒到 98% 相對密度也並不完全正確，因為此預測尚未考慮升溫所需要的時間。



圖三、程式根據圖二之數據自動計算之最低平均殘差平方和與相對應的最佳視活化能。

在得到此程式所預測的結果後，我們又進行了安定化氧化鋁之部分驗證實驗，發現與預測的結果相當符合，誤差不會超過百分之一。若考慮到燒結是個相當複雜的製程，能控制在此誤差範圍內可算是相當令人滿意的結果。



圖四、安定化氧化鋯之主導燒結曲線。

表一、程式根據圖四之主導燒結曲線所做燒結時間（秒）的預測。

Temp (°C)	Relative density				
	80%	85%	90%	95%	98%
1000	3.4E+07	8.5E+07	2.5E+08	1.4E+09	1.5E+10
1100	3.9E+05	9.7E+05	2.9E+06	1.6E+07	1.7E+08
1200	8.3E+03	2.1E+04	6.2E+04	3.4E+05	3.7E+06
1300	2.9E+02	7.2E+02	2.1E+03	1.2E+04	1.3E+05
1400	1.5E+01	3.7E+01	1.1E+02	6.1E+02	6.6E+03
1500	1.1E+00	2.7E+00	8.1E+00	4.4E+01	4.8E+02

四、計畫成果自評

本計畫在一年內順利完成主導燒結曲線應用軟體工具的研發，以及相關用來驗證之陶瓷燒結實驗，雖然其中所牽涉到的詳細部份非常複雜，但都被一一克服，最後的結果令人滿意。此外針對主導燒結曲線之預測所設計的數種陶瓷燒結實驗結果也證實此模型確實可行。

五、參考文獻

- [1] G. C. Kuczynski (1949) "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles," *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.*, **185**[2], p.169-78.
- [2] W. D. Kingery and M. Berg (1955) "Study of Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion," *J. Appl. Phys.*, **26**[10], p.1205-12.
- [3] R. L. Coble (1961) "Sintering of Crystalline Solids I: Intermediate and Final Stage Diffusion Models," *J. Appl. Phys.*, **32**[5], p.787-92.
- [4] D. L. Johnson (1969) "New Methods of Obtaining Volume, Grain-boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data," *J. Appl. Phys.*, **40**[1], p.192-200.
- [5] G. N. Hassold, I. W. Chen, and D. J. Srolovitz (1990) "Computer-Simulation of Final-Stage Sintering: 1. Model, Kinetics, and Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[10], p.2857-64.
- [6] I. W. Chen, G. N. Hassold, and D. J. Srolovitz (1990) "Computer-Simulation of Final-Stage Sintering: 2. Influence of Initial Pore-Size," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[10], p.2865-72.
- [7] W. J. Soppe, G. J. M. Janssen, B. C. Bonekamp, L. A. Correia, and H. J. Veringa (1994) "A Computer-Simulation Method for sintering in 3-Dimensional Powder Compacts," *J. Mater. Sci.*, **29**, p.754-61.
- [8] M. F. Ashby (1974) "A First Report on Sintering Diagrams," *Acta Metall.*, **22**[3], p.275-89.
- [9] R. T. DeHoff (1984) "A Cell Model for Microstructural Evolution during Sintering," in *Materials Science Research, V.16: Sintering and Heterogeneous Catalysis*, edited by G. C. Kuczynski, A. E. Miller, and G. A. Sargent, p.23-34, Plenum Press, New York.
- [10] D. L. Johnson (1990) "Comment on Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[8], p.2576-78.
- [11] D. L. Johnson (1989) "Ultra-Rapid Sintering of Ceramics," in *Science of Sintering, New Directions for Materials Processing and Microstructural Control*, edited by D. P. Uskokovic, H. Palmour (III), and R. M. Spriggs, p.497, Plenum Press, New York.
- [12] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M. H. Teng, and D. L. Johnson (1992) "Combined Stage Sintering Model," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**[5], p.1129-35.
- [13] J. Wang and R. Raj (1990) "Estimate of the Activation Energy for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina and Alumina Doped with Zirconia or Titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[5], p.1172-75.
- [14] M. Y. Chu, M. N. Rahaman, L. C. DeJonghe, and R. J. Brook (1991) "Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[6], p.1217-25.
- [15] H. Su and D.L. Johnson (1996) "Master Sintering Curve: a Practical Approach to Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**[12], p.3211-17.
- [16] H. Su and D.L. Johnson (1997) "A Practical Approach to Sintering," *The American Ceramic Society Bulletin*, **76**[2], p.72-76.