

无机材料基础

主讲：李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第13章 无机材料的烧结

本章的学习要求：

- **了解**：烧结的含义、推动力及烧结机制。
- **理解与掌握**：理解烧结的物理过程及影响因素、晶体生长与烧结过程。
- **重点与难点**：理解烧结的物理过程及影响因素基础上解决实际烧结中的问题。



一、烧结的概述

陶瓷(结构陶瓷与功能陶瓷)和粉末冶金方法制备的金属材一般般都经历粉体→成型→烧结的过程，其中烧结是关键，是必不可少的环节。

含义：陶瓷粉料压实体的高温致密化工艺过程。

目的：将粉状物料变成致密或结合牢固的物体。

改变：显微结构 { 晶粒尺寸分布
气孔尺寸分布
晶界体积分数
玻璃相数量与分布 } → 材料性质

应用：陶瓷、耐火材料、粉末冶金、超高温材料；
功能陶瓷：热、声、光、电、磁、生物特性等。
结构陶瓷：耐磨、强度、韧性……



一、烧结的概述

1.1 烧结的定义与含义

烧结的定义： 固体粉料成型体在加热到低于熔点的温度而发生的致密化和强硬化并成为具有一定性能和集合形状的整体过程。

宏观表现： 强度增加、气孔率下降、收缩、致密度提高，变成坚硬的烧结体；

微观表现： 固态中分子(或原子)的相互吸引、进行迁移，使粉末体产生颗粒黏结、再结晶，产生强度和导致致密化。



一、烧结的概述

1.1 烧结的定义与含义

几个概念的辨别

烧成：在多相系统内产生一系列物理和化学变化(如脱水、坯体内气体分解、多相反应和熔融、溶解等)，是在一定的温度范围内烧制成致密体的过程。

烧结：指粉料经加热而致密化的简单物理过程，不包括化学变化。

烧结温度(T_s)和熔点(T_m)关系：

金属粉末： $T_s \approx (0.3 \sim 0.4) T_m$

盐 类： $T_s \approx 0.57 T_m$

硅 酸 盐： $T_s \approx 0.8 \sim 0.9 T_m$



一、烧结的概述

1.1 烧结的定义与含义

烧结与固相反应

相同点：两个过程均在低于材料熔点(或熔融温度)之下进行，并且在过程的自始至终都至少有一相是固态。

不同点：固相反应发生化学反应，固相反应必须至少有两组元参加，如A和B，最后生成化合物AB，AB结构与性能不同于A与B。

烧结可以只有单组元；或者两组元参加，但两组元并不发生化学反应，仅仅是在表面能驱动下，由粉体变成致密体。

实际生产中烧结、固相反应往往是同时穿插进行的。

实际的材料制备过程中的烧结也可能存在反应过程，所以，严格说应用“烧成”表述。

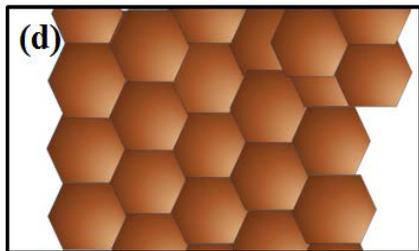
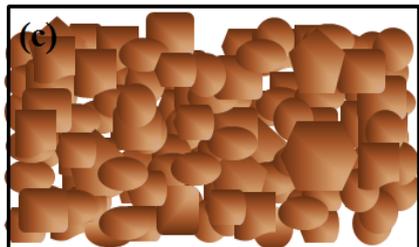
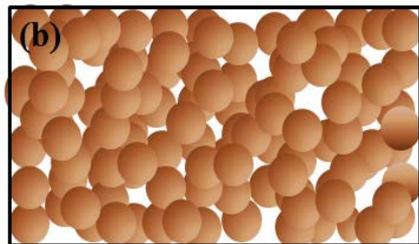
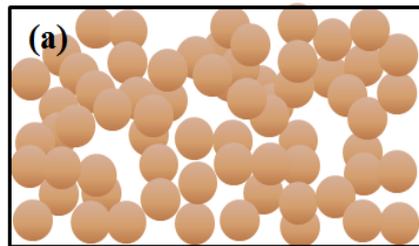


一、烧结的概述

1.2 烧结物理过程

烧结所包含的大致物理过程：

- ① 粉料成型后形成具有一定外形的坯体，颗粒之间只有点接触，坯体内包含气体（约35%~60%）；
- ② 在高温下颗粒间产生重排和键合，接触面积扩大；
- ③ 气孔形状变化，大气孔变小，颗粒间依然以点接触为主；
- ④ 点接触扩大到面接触，形成晶界；发生明显的传质过程，体积缩小；
- ⑤ 传质继续、晶界增多；气孔缩小、变形、排出，或变成孤立的闭孔；
- ⑥ 颗粒晶界移动、粒子长大；气孔逐渐迁移到晶界、扩散、排出，密度提高。



一、烧结的概述

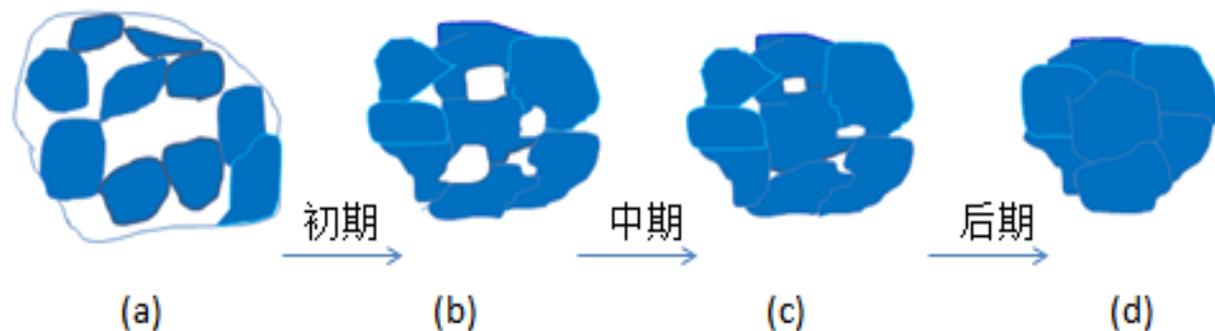
1.2 烧结物理过程

烧结过程可以分为以下三个阶段：

烧结初期：坯体中颗粒重排，接触处产生键合，空隙变形、缩小(即大气孔消失)，固-气总表面积没有变化。

烧结中期：传质开始，粒界增大，空隙进一步变形、缩小，但仍然连通，形如隧道。

烧结后期：传质继续进行，粒子长大，气孔变成孤立闭气孔，制品强度提高。



粉状颗粒成型体的烧结进程示意图



一、烧结的概述

1.2 烧结物理过程

烧结过程推动力

能量差



一般地，粉状物料的表面能大于多晶烧结体的晶界能。粉状物料表面能与多晶烧结体晶界能的能量差即为烧结的推动力。

压力差

如一般 Al_2O_3 粉的表面能约为 $1\text{J}/\text{m}^2$ ，而晶界能为 $0.4\text{J}/\text{m}^2$ 。

空位差

粒度 $1\mu\text{m}$ 的材料烧结时所发生的自由焓降低约 $8.3\text{J}/\text{g}$ ；而一般化学反应前后能量变化 $>200\text{kJ}/\text{mol}$ 。烧结推动力小于相变/化学反应的能量。烧结不能自发进行，必须对粉体加以高温，才能促使粉末体转变为烧结体。



一、烧结的概述

1.2 烧结物理过程

烧结过程推动力

能量差

粉体紧密堆积以后，颗粒间仍有很多细小气孔贯串，在这些弯曲的表面上由于表面张力的作用而造成的压力差为

$$\Delta P = 2\gamma/r$$

其中 γ -粉体表面张力； r -粉末球形半径。

压力差

若为非球形曲面，可用两个主曲率 r_1 和 r_2 表示(杨-拉普斯(Young-Laplace)公式)

$$\Delta P \approx \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

空位差

以上两个公式表明，弯曲表面上的附加压力与球形颗粒(或曲面)曲率半径成反比，与粉料表面张力成正比。

一、烧结的概述

1.2 烧结物理过程

烧结过程推动力是：能量差、压力差、空位差。

能量差

$$\Delta P = 2\gamma/r$$

$$\Delta P \approx \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

压力差

粉料愈细，由曲率引起的烧结动力愈大。

空位差

表面凹凸不平的固体颗粒，其凸处呈正压，凹处呈负压，故存在着使物质自凸处向凹处迁移。



一、烧结的概述

1.2 烧结物理过程

烧结过程推动力是：能量差、压力差、空位差。

能量差

颗粒表面上的空位浓度一般比内部空位浓度为大，二者之差可以由下式描述：

$$\Delta C = \frac{\gamma \delta^3}{\rho RT} C_0$$

压力差

式中： ΔC 为颗粒内部与表面的空位差； γ 为表面能； δ^3 空位体积； ρ 曲率半径； C_0 为平表面的空位浓度。

空位差

这一空位浓度差导致内部质点向表面扩散，推动质点迁移，可以加速烧结。



一、烧结的概述

1.3 烧结的基本类型

按照烧结时是否出现液相，可将烧结分为两类：

- **固相烧结**：是指烧结温度下基本上无液相出现的烧结，如高纯氧化物之间的烧结过程。
- **液相烧结**：是指有液相参与下的烧结，如多组合物系在烧结温度下常有液相出现。

近年来，在研制特种结构材料和功能材料的同时，产生了一些新型烧结方法。

如**热压烧结**、**电火花烧结**、**热等静压烧结**、**微波烧结**、**反应烧结**、**活化烧结**，等。



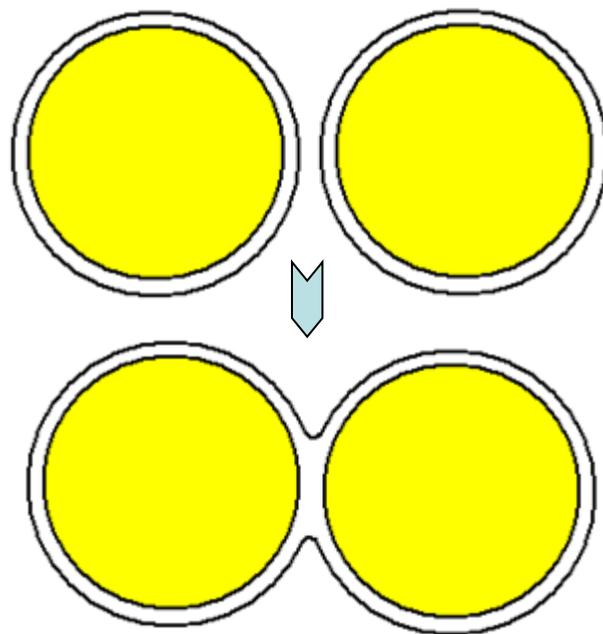
二、 固态烧结的烧结机理

2.1 颗粒的黏附作用

黏附是固体表面的普遍性质，它起因于固体表面力。当两个表面靠近到表面力场作用范围时，即发生键合而黏附。黏附力的大小直接取决于物质的表面能和接触面积，故粉状物料间的黏附作用特别显著。

因此，黏附作用是烧结初始阶段，导致粉体颗粒间产生键合、靠拢和重排，并开始形成接触区的一个原因。

黏附力 → 接触点塑性变形 →
接触面增大 → 黏附力增加



被水膜包裹的两固体球的黏附

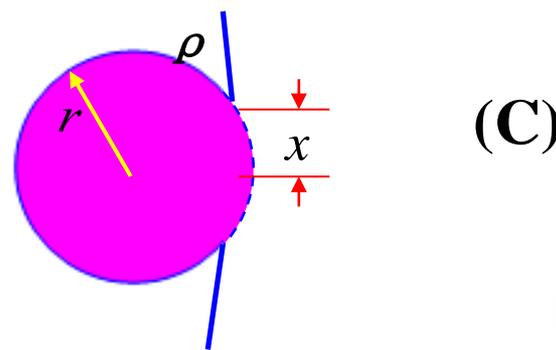
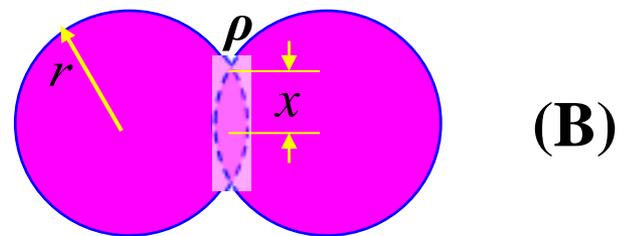
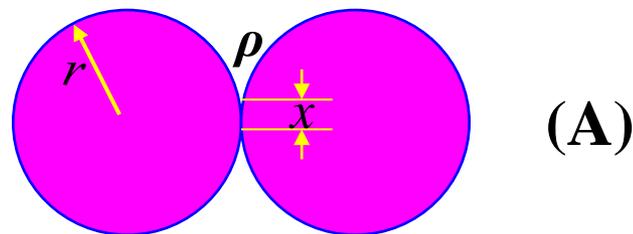
二、 固态烧结的烧结机理

2.1 颗粒的黏附作用

黏附作用模型

- (A)模型：球型颗粒的点接触，烧结过程中中心距离不变。
- (B)模型：球型颗粒的点接触，但是烧结过程中中心距离变小。
- (C)模型：球型颗粒与平面的点接触，烧结过程中中心距离也变小。

随烧结的进行，球形颗粒逐渐变形，因此在烧结中、后期应采用其它模型。



烧结初期的三种
接触模式

二、 固态烧结的烧结机理

2.2 物质的传递

固态烧结完全是固体颗粒之间的高温固结过程，没有液相参与。

固态烧结的主要传质方式有：

- 蒸发-凝聚传质
- 扩散传质
- 流动传质



二、 固态烧结的烧结机理

2.2 物质的传递——蒸发-凝聚传质机理

在高温下蒸气压较大的系统内进行（如氧化铅、氧化铍和氧化铁的烧结时挥发），系统各处的蒸汽压可由开尔文公式给出：

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho R T r} \quad \text{【2-1】}$$

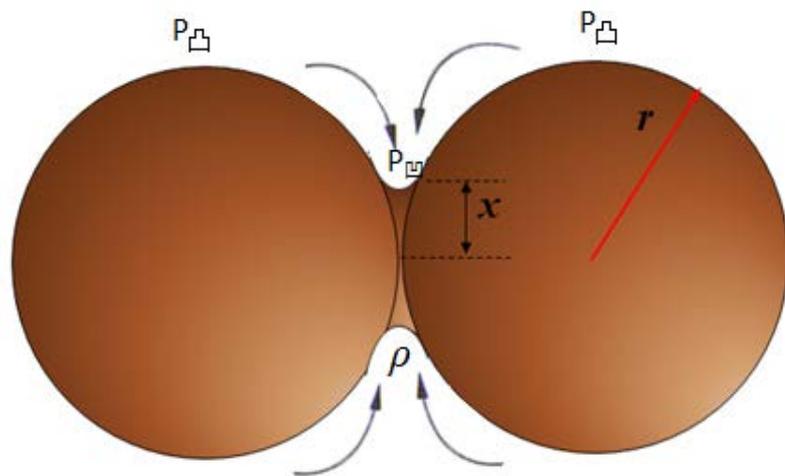
式中， p_0 、 p 分别为平表面的平衡蒸汽压、凸/凹表面的蒸汽压； γ 为比表面能； r 为颗粒半径； ρ 为曲率半径。

平面： $r = \infty$

凸表面： r 为正值，

凹表面： r 为负值，

所以： $p_{凸} > p_0 > p_{凹}$



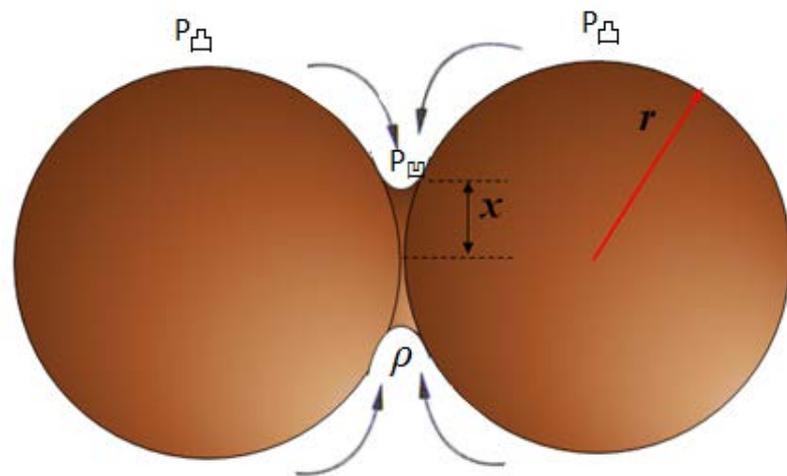
二、 固态烧结的烧结机理

2.2 物质的传递——蒸发-凝聚传质机理

$$P_{\text{凸}} > P_0 > P_{\text{凹}}$$

所以，物质将从蒸气压高的凸形颗粒表面蒸发，通过气相传递而凝聚到蒸气压低的凹形颈部，从而使颈部逐渐被填充、两颗粒接触颈部长大，达到强度增加，实现烧结。

这种传质机制要求系统具有高的蒸气压。
绝大多数氧化物材料高温下的蒸气压很低，所以，蒸发-凝聚的传质机理通常不起主导作用。



二、 固态烧结的烧结机理

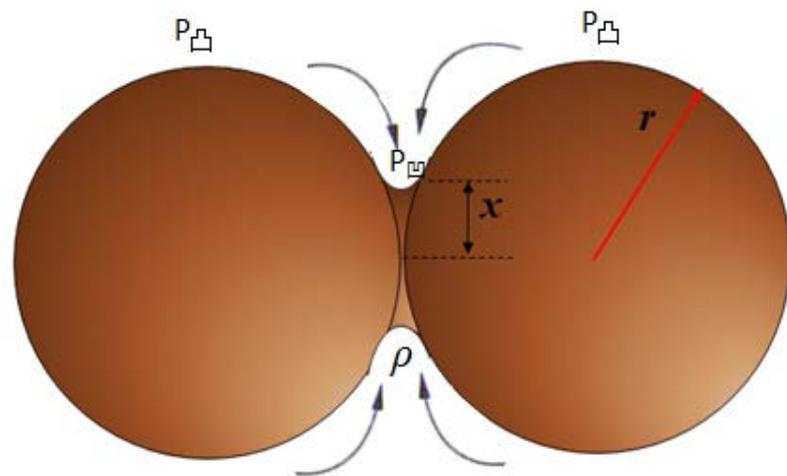
2.2 物质的传递——蒸发-凝聚传质机理

1) 坯体不发生收缩

烧结时颈部区域扩大，球的形状改变为椭圆，气孔形状改变，但球与球之间的中心距不变，也就是在这种传质过程中坯体不发生收缩。

2) 坯体密度不变

气孔形状的变化对坯体一些宏观性质有可观的影响，但不影响坯体密度。



二、 固态烧结的烧结机理

2.3 物质的传递——扩散传质机理

扩散传质是指质点(或空位)借助于浓度梯度推动而迁移的传质过程。

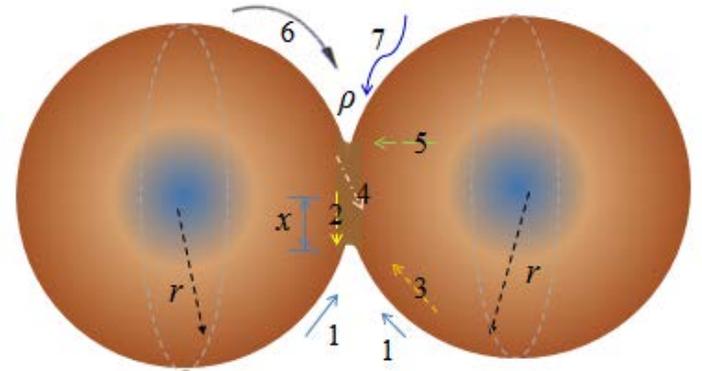
在大多数固体材料中, 由于高温下蒸气压低, 则传质更易通过固态内质点扩散过程来进行。

在颈部由于曲面特性所引起的毛细孔引力 (作用力1)

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\rho} \right) \approx \gamma \frac{1}{\rho}$$

$$(r \gg \rho)$$

【2-3】



固相烧结时的传质途径
1—表面扩散; 2—晶界扩散;
3—物质源是表面的体积扩散;
4—物质源是晶界的体积扩散;
5—物质源是位错的体积扩散;
6—蒸发-凝聚; 7—从颗粒表面
向颈部或从小颗粒向大颗粒的
溶解-沉淀(液相烧结)

作用在“颈”部弯

曲表面的力



中南大学
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

二、 固态烧结的烧结机理

2.3 物质的传递——扩散传质机理

扩散传质是指质点(或空位)借助于浓度梯度推动而迁移的传质过程。

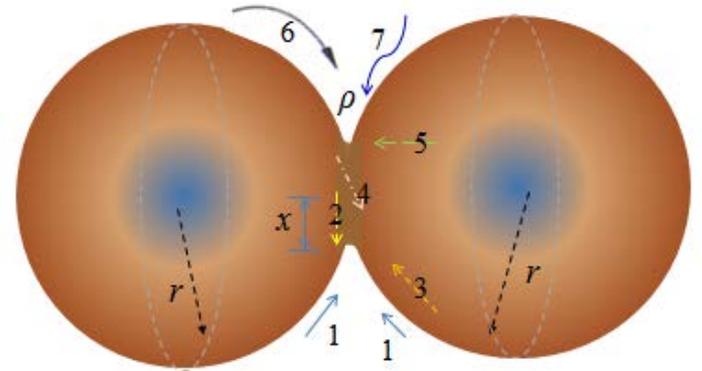
在大多数固体材料中, 由于高温下蒸气压低, 则传质更易通过固态内质点扩散过程来进行。

在颈部由于曲面特性所引起的毛细孔引力 (作用力1)

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\rho} \right) \approx \gamma \frac{1}{\rho}$$

$$(r \gg \rho)$$

【2-3】



固相烧结时的传质途径
1—表面扩散; 2—晶界扩散;
3—物质源是表面的体积扩散;
4—物质源是晶界的体积扩散;
5—物质源是位错的体积扩散;
6—蒸发-凝聚; 7—从颗粒表面
向颈部或从小颗粒向大颗粒的
溶解-沉淀(液相烧结)

作用在“颈”部弯
曲表面的力



二、固态烧结的烧结机理

2.3 物质的传递——扩散传质机理

对于一个不受应力的晶体，其空位浓度 C_0 是取决于温度 T 和形成空位所需的能量 ΔG_f ，即

$$C_0 = \frac{n_0}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad \text{【2-4】}$$

倘若质点(原子或离子)的直径为 δ ，并近似地令空位体积为 δ^3 ，则在颈部区域每形成一个空位时，毛细孔引力所做的功

$$\Delta W = \gamma\delta^3/\rho。$$

故在颈部表面形成一个空位所需的能量应为 $\Delta G_f = -\gamma\delta^3/\rho$ ，相应的空位浓度为

$$C' = \exp\left(\frac{\gamma\delta^3}{\rho kT}\right) \quad \text{【2-5】}$$



二、 固态烧结的烧结机理

2.3 物质的传递——扩散传质机理

在颈部表面的过剩空位浓度 ΔC 为：

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C' - C_0}{C_0} = \exp\left(\frac{\gamma\delta^3}{\rho kT}\right) - 1 \approx \frac{\gamma\delta^3}{\rho kT} \quad \text{【2-6】}$$

则

$$\Delta C = \frac{\gamma\delta^3}{\rho kT} C_0 \quad \text{【2-7】}$$

从式可见，在一定温度下空位浓度差是与表面张力成比例的，因此由扩散机理进行的烧结过程，其推动力也是表面张力。

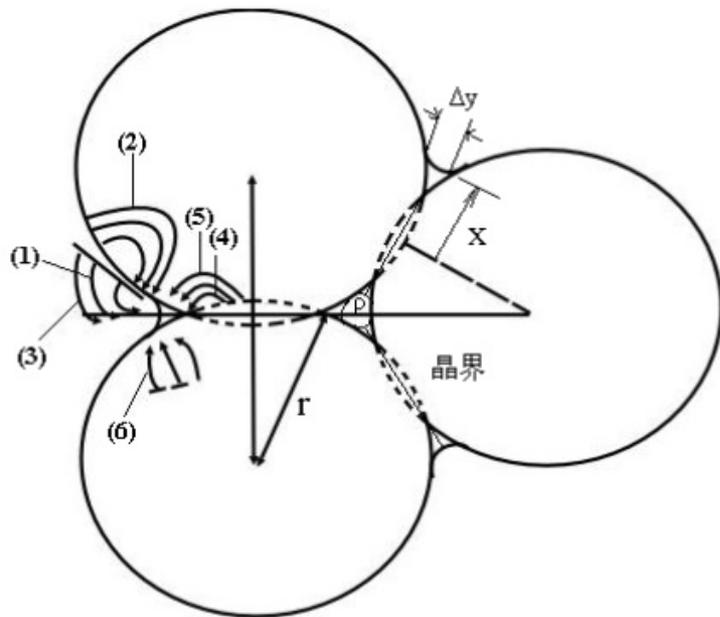


二、 固态烧结的烧结机理

2.3 物质的传递——扩散传质机理

空位扩散可以沿颗粒表面、界面或颗粒内部进行，并在颗粒表面或颗粒间界上消失。

通常分别称为表面扩散、界面扩散和体积扩散。



不同烧结机理的传质途径

- ① 表面扩散
- ② 晶界扩散
- ③ 物质源是表面的体积扩散
- ④ 物质源是晶界的体积扩散
- ⑤ 物质源是位错的体积扩散
- ⑥ 蒸发-凝聚
- ⑦ 从晶粒表面相颈部或从小颗粒颗粒的溶解沉淀

编号	路线	物质来源	物质沉积
1	表面扩散	表面	颈部
2	晶格扩散	表面	颈部
3	气相扩散	表面	颈部
4	晶界扩散	晶界	颈部
5	晶格扩散	晶界	颈部
6	晶格扩散	位错	颈部

三、液相参与的烧结

3.1 序言

液态烧结概念：凡有液相参加的烧结过程称为液态烧结。

纯粹的固态烧结实际上不易实现。因为大多数材料在烧结中都会或多或少地出现液相；即使在没有杂质的纯固相系统中，高温下还会出现“接触”熔融现象。

特点：传质速度快、烧结温度低，致密化速率高，烧结与液相量及性质有关



三、液相参与的烧结

3.1 序言

一种特殊的液相烧结——**活化液相烧结**：也称瞬态液相烧结，即烧结存在液相，但烧结完成后，液相或组成变化或完全消失。

三类情况：

- ① 多种粉体通过一系列化学反应后，有一个或多个中间产物为液相，但最终产物为固相；
- ② 一种粉体，中间阶段存在液相，最后将形成固相；
- ③ 液相烧结时的液相，热处理冷却后，玻璃相晶化。



三、液相参与的烧结

3.1 序言

液态烧结与固态烧结比较

共同点：液相烧结与固态烧结的推动力都是表面能，烧结过程也是由颗粒重排气孔充填和晶粒生长等阶段组成。

不同点：由于流动传质速率比扩散传质快，因而液相烧结致密化速率高，可使坯体在比固态烧结温度低得多的情况下获得致密的烧结体。

液相烧结过程的速率与液相数量、液相性质（黏度和表面张力等）、液相与固相润湿情况、固相在液相中的溶解度等等有密切的关系，影响因素复杂。

液相烧结传质方式：扩散传质、流动传质、溶解-沉淀传质



三、液相参与的烧结

3.2 流动传质之黏性流动传质

烧结过程就是质点迁移的过程。

因为液相的存在，质点的传递可以流动的方式进行。有黏性流动和塑性流动两种传质机理。

黏性流动传质：在液相烧结时，由于高温下黏性液体(熔融体)出现牛顿型流动[注：力的作用]而产生的传质。

在高温下依靠黏性液体流动而致密化是大多数硅酸盐材料烧结的主要传质过程。

特征：定向物质迁移量与作用力(如表面张力)大小成正比。服从黏性流动关系

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{\partial v}{\partial x}$$

【3-1】

剪切应力

黏度系数

流动速度梯度



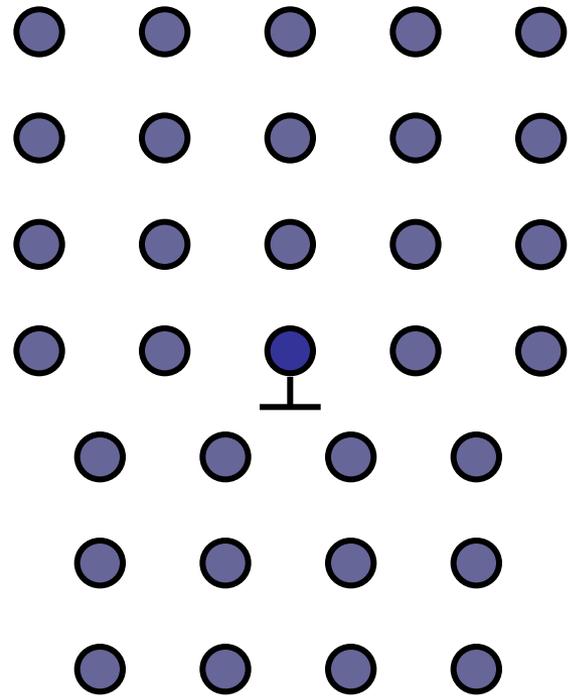
三、液相参与的烧结

3.2 流动传质之黏性流动传质

烧结时黏性蠕变传质起决定性作用的仅是限于路程为 $0.01-0.1\ \mu\text{m}$ 数量级的扩散，通常限于晶界区域或位错区域。

黏性蠕变使空位通过对称晶界上的刃型位错攀移而消失。

位错的攀移指在热缺陷或外力作用下，位错线在垂直其滑移面方向上（或向下）的运动，结果导致晶体中空位或间隙质点的增殖或减少。



正攀移
(半原子面缩短)

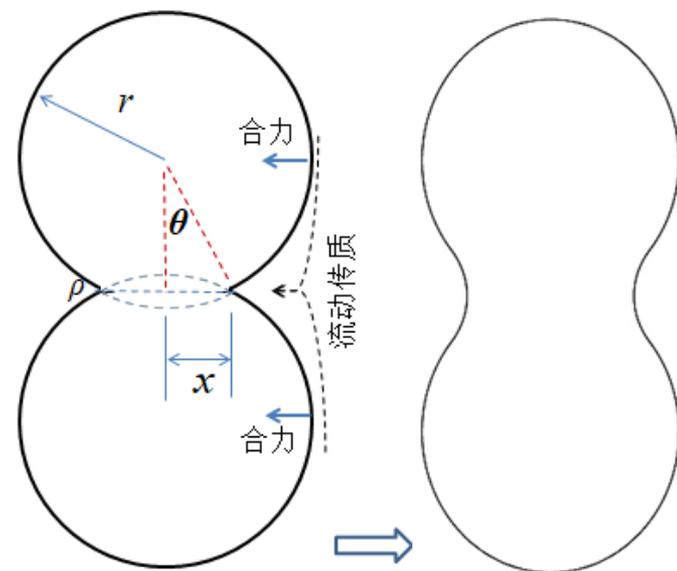
三、液相参与的烧结

3.2 流动传质之黏性流动传质

假如两个颗粒接触，接触曲率半径为 ρ 的颈部有一个负压力，驱动物质黏性流动，结果使颈部填充。从表面积减小的能量变化等于黏性流动消耗的能量考虑，Frenkel 导出颈部增长公式 [3-2]:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\gamma t}{2\eta r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

【3-2】



式中， r 为颗粒半径， x 为颈部半径， η 为液体黏度， γ 为液-气表面张力， t 为烧结时间

三、液相参与的烧结

3.2 流动传质之黏性流动传质

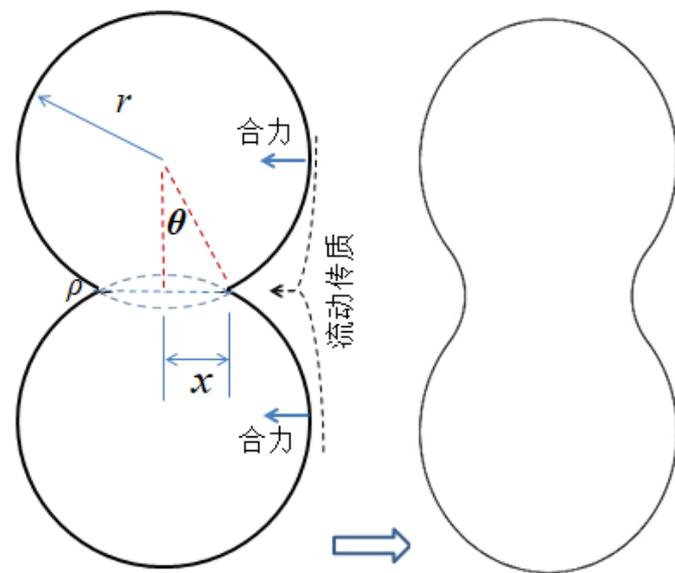
由于颗粒中心距离的逼近而引起的收缩为：

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta L}{L} = \frac{9\gamma}{4\eta r} t \quad \text{【3-3】}$$

这说明收缩率与表面张力成正比、与颗粒半径和液体黏度成反比。这适用于黏性流动初期的状况。

麦肯基(J.K. Mackenzie)推导出带有相等尺寸的颗粒中气孔的坯体黏性流动传质的收缩率关系是为(适合于烧结全过程)

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta r} (1-\theta) \quad \text{【3-4】}$$



三、液相参与的烧结

3.2 流动传质之黏性流动传质

讨论：黏性流动三个主要参数

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta r} (1-\theta) \quad \text{【3-4】}$$

- **颗粒起始粒径**： $r \downarrow \rightarrow$ 烧结速率 \uparrow 。颗粒尺寸从 $10\mu\text{m}$ 减少至 $1\mu\text{m}$ ，烧结速率增大10倍。
- **黏度**： $\eta \downarrow \rightarrow$ 烧结速率 \uparrow 。钠钙硅玻璃，若温度变化 100°C ，黏度约变化1000倍。如果某坯体烧结速率太低，可以采用加入液相黏度较低的组分来提高烧结速率。
- **表面张力**： $\gamma \uparrow \rightarrow$ 烧结速率 \uparrow 。对于常见的硅酸盐玻璃其表面张力不会因组分变化而有很大的改变。



三、液相参与的烧结

3.2 流动传质之塑性流动传质

当坯体中液相含量很少时，高温下流动传质不能看成是纯牛顿型流动。

在烧结早期，表面张力较大，足以使晶体产生位错，流动传质可以靠位错的运动来实现：质点通过整排原子的运动或晶面的滑移来实现物质传递，这种过程称**塑性流动传质**。

可见塑性流动是位错运动的结果。

与黏性流动不同，塑性流动只有当作用力超过固体屈服点时才能产生，其流动服从宾汉型物体的**流动规律**即：

$$\frac{F}{S} - \tau = \eta \frac{\partial v}{\partial x}$$

【3-5】

τ 是极限剪切力



三、液相参与的烧结

3.2 流动传质之塑性流动传质

致密化速率公式：

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta r} (1-\theta) \left[1 - \frac{fr}{\gamma\sqrt{2}} \ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right) \right] \quad \text{【3-6】}$$

讨论：

- (1) 屈服值 $f \uparrow \rightarrow d\theta/dt \downarrow$;
- (2) $f=0$ 时，属黏性流动，是牛顿型；
- (3) 当 $[\] \rightarrow 0$ ， $d\theta/dt \rightarrow 0$ ，此时即为终点密度；
- (4) 为达到致密烧结，应选择最小的 r 、 η 和较大的 γ 。

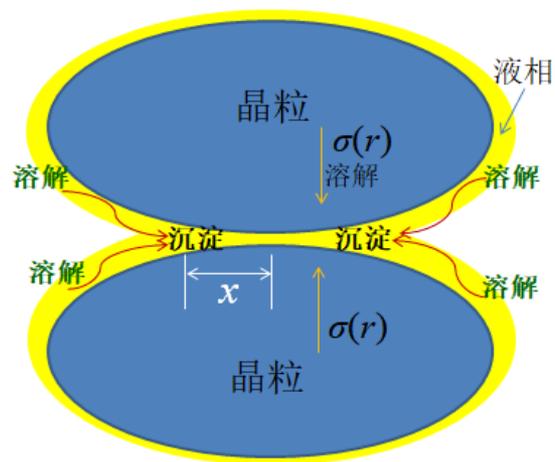


三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

发生溶解-沉淀传质的条件：

- (1) 有显著数量的液相；
- (2) 固相在液相内有显著的可溶性；
- (3) 液体能润湿固相。



溶解—沉淀传质过程的**推动力仍是颗粒的表面能**，只是由于液相润湿固相，每个颗粒之间的空间都组成一系列毛细管，表面张力以毛细管力的方式使颗粒拉紧。

毛细管压力： $\Delta P=2\gamma\cos\theta/r$ (r 为毛细管半径)。

微米级颗粒间约有 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 直径的毛细管，充满液相，毛细管压力达 $1.23\sim 12.3\ \text{MPa}$ 。

可见：毛细管压力所造成的烧结推动力是很大的。

三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式

① 颗粒重排



- 出现足够的液相，在毛细管力作用下发生颗粒相对移动、发生重排，颗粒的堆积趋于紧密。
- 被薄的液膜分开的颗粒之间搭桥，在那些点接触处有高的局部应力导致塑性变形和蠕变，促进颗粒进一步重排。
- 颗粒在毛细管力作用下，通过黏性流动或在一些颗粒间接触点上由于局部应力的作用而进行重新排列，结果得到了更紧密的堆积。

② 溶解-沉积



三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式

① 颗粒重排



线性收缩率与时间大致呈线性关系：

$$\frac{\Delta L}{L} \sim t^{1+x}$$

【3-7】

② 溶解-沉积

$1+x$ ：约大于1，

因为烧结进行时，被包裹的小尺寸气孔减小，毛细管力 \uparrow 。



三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式

① 颗粒重排



影响因素：

[1] 液相数量：直接决定重排对密度的影响。

L少：颗粒重排但不足以消除气孔；L多：颗粒重排并明显降低气孔率。

[2] 其它因素：固-液二面角；固-液润湿性，润湿性差，对致密化不利。

② 溶解-沉积



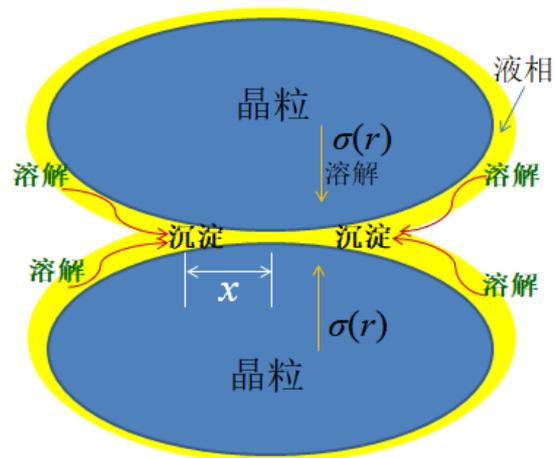
三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式

① 颗粒重排

② 溶解-沉积

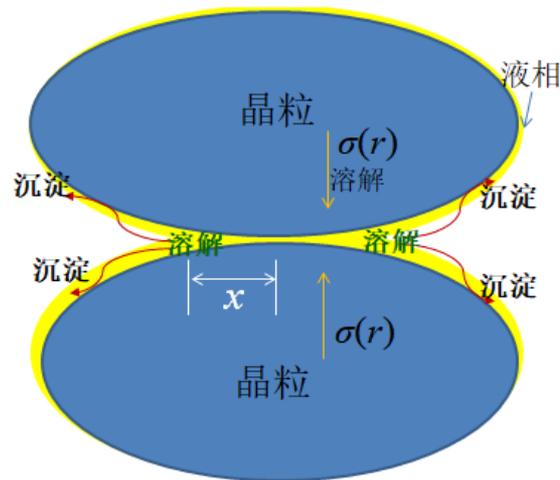


通过溶解-沉淀传质(小颗粒或颗粒接触点处固相溶解, 通过液相传质), 在较大颗粒或颗粒自由表面沉积, 出现晶粒长大和形状变化, 同时颗粒不断重排、排除气孔而致密。

三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式



① 颗粒重排

原理：接触点处和小晶粒的溶解度 $>$ 自由表面或大颗粒 \rightarrow 两个部位产生化学位梯度 \rightarrow 物质迁移。

② 溶解-沉积

液相少：

Kingery模型：溶解-沉淀传质过程在晶粒接触界面处溶解，通过液相传递扩散到晶粒自由表面上沉积。



三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式

① 颗粒重排

② 溶解-沉积

Kingery模型：溶解-沉淀过程中收缩率：

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta \rho}{r} = \left(\frac{K \gamma_{VL} \delta D C_0 V_0}{RT} \right)^{1/3} r^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad \text{【3-8】}$$

$\Delta \rho$ 两颗粒中心距离的收缩；K 常数； γ_{LV} 液气表面张力；D 被溶解物质的扩散系数； δ 颗粒间液膜厚度； C_0 固相在液相中的溶解度； V_0 液相体积分数；r 颗粒起始粒径；t 烧结时间



三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式

① 颗粒重排

γ_{LV} 、 D 、 δ 、 C_0 为与温度有关的物理量，当
 T 和 r 确定时，[3-8]可简写为

$$\frac{\Delta L}{L} = K' t^{\frac{1}{3}} \quad \text{【3-9】}$$

② 溶解-沉积

即溶解-沉淀传质的烧结致密化速率大致与 t
的 $1/3$ 次方成正比。



三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式

① 颗粒重排

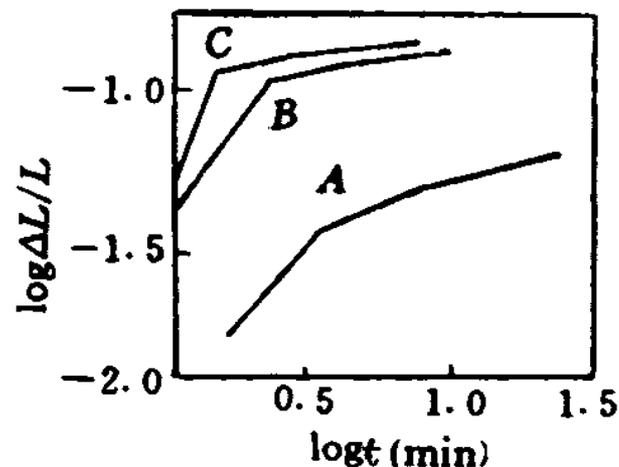
影响因素：

时间、颗粒的起始粒度、溶解度、润湿性、液相数量、烧结温度。

② 溶解-沉积



例：MgO + 2wt%
高岭土在1730°C
下的烧结情况：



A = 3 μm, B = 1 μm, C = 0.52 μm

三、液相参与的烧结

3.3 物质的传递——溶解-沉淀传质机理

溶解-沉淀传质的进行方式

① 颗粒重排

② 溶解-沉积



液相多：

LSW模型：小晶粒溶解到大晶粒处沉淀。

当坯体内有较多液相而且晶粒大小不等时，由于晶粒间曲率差导致使小晶粒溶解，通过液相传质到大晶粒上沉积。



四、晶粒生长与二次再结晶

4.1 几个概念

晶粒生长：无应变的材料在热处理时，平衡晶粒尺寸在不改变其分布的情况下，连续增大的过程。

推动力：晶界两边物质吉布斯自由能之差

晶粒生长方式：晶界移动

初次再结晶：在已发生塑性变形的基质中出现新生的无应变晶粒的成核和长大过程。

推动力：塑性应变能

步骤：成核+长大

二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时成核长大的过程。

推动力：大晶粒晶面与小晶粒晶面相比有较低的表面

晶粒生长与二次再结晶过程往往与烧结中、后期的传质过程是同时进行的。



四、晶粒生长与二次再结晶

4.2 初次再结晶

初次再结晶常发生在金属中。一些软性的无机非金属材料 (NaCl、CaF₂等), 由于较易发生塑性变形, 也会发生初次再结晶过程。

另外, 由于无机非金属材料烧结前都要破碎研磨成粉料, 这时颗粒内常有残余应变, 烧结时也会出现初次再结晶现象。

初次再结晶的推动力是基质塑性变形所增加的能量。

一般储存在变形基质中的能量约为0.5~1 cal/g的数量级, 虽然数值较熔融热小得多, 但却足够提供晶界移动和晶粒长大所需的能量。

初次再结晶也包括两个步骤: **成核和长大**。

晶粒长大通常需要一个**诱导期**, 它相当于不稳定的核胚长大成稳定晶核所需要的时间。



四、晶粒生长与二次再结晶

4.2 初次再结晶

成核速率：

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{RT}\right)$$

T升高，诱导期 t_0 减小

晶粒长大的实质是质点通过晶界的扩散跃迁。只要晶体长大而不是相互碰撞，是恒定的。所以，晶体长大速率：

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_u}{RT}\right)$$



四、晶粒生长与二次再结晶

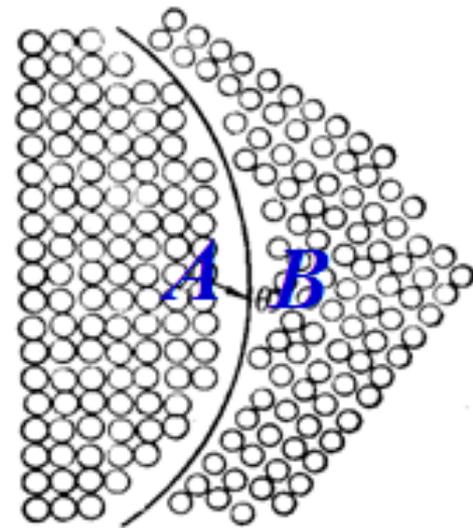
4.3 晶粒生长——界面能与晶界移动

晶粒生长：细晶粒物料在高温和表面能作用下，形成多晶体，此多晶体的晶粒的增长速率均匀，并将晶粒中的气体完全排除。

曲率较大的A点自由焓高于曲率小的B点。
A区原子有向能量低的位置跃迁的自发趋势。
当A点原子到达B点并释放出 ΔG 的能量后就稳定在B晶粒内。

跃迁不断发生，晶界向着A晶粒曲率中心不断推移。B晶粒长大而A晶粒缩小，直至晶界平直化，界面两侧自由焓相等为止。

由此可见晶粒生长是晶界移动的结果，而不是简单的晶粒之间的黏结。



四、晶粒生长与二次再结晶

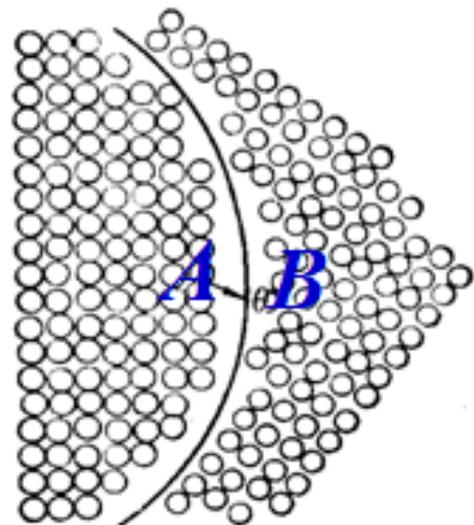
4.3 晶粒生长——晶界移动的速率

晶粒界面移动的速率(具体推导过程参见自编教材):

$$u = \frac{RT}{Nh} \lambda \left[\frac{\gamma \bar{V}}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \exp \frac{\Delta S^*}{R} \left(- \frac{\Delta H^*}{RT} \right) \quad [4-1]$$

晶粒生长速率随温度成指数规律增加。

温度升高和曲率半径愈小，晶界向其曲率中心移动的速率也愈快。

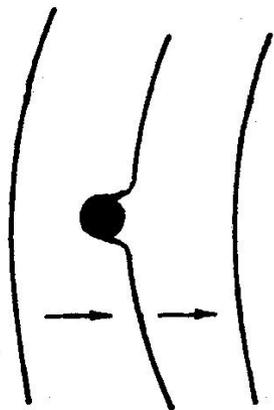


四、晶粒生长与二次再结晶

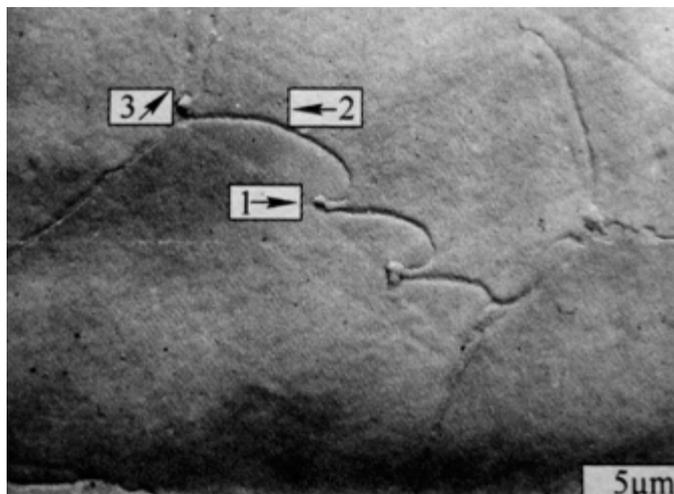
4.3 晶粒生长——第二相(杂质或气孔)对晶粒生长的影响

晶界上的第二相夹杂物(杂质)，它们在烧结温度下不与主晶相形成液相，则将阻碍晶界移动。

- (1) 晶界能较小时，晶粒正常生长停止；
- (2) 晶界具一定能量时，晶界带动第二相继续移动；
- (3) 晶界能量大，晶界越过第二相，将其包裹在内。



界面通过夹杂物时
形状变化



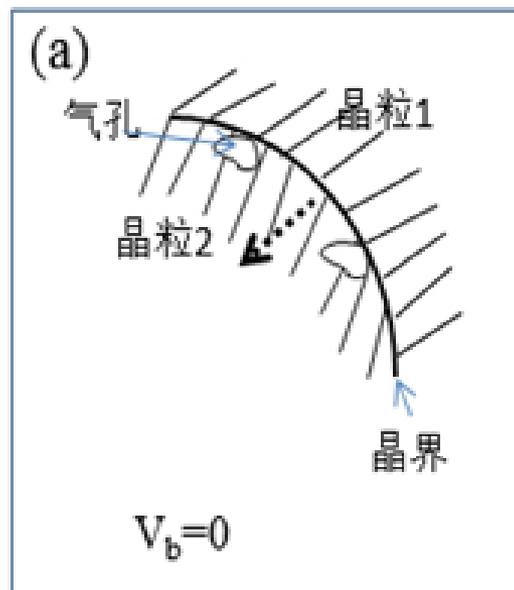
四、晶粒生长与二次再结晶

4.3 晶粒生长——第二相(杂质或气孔)对晶粒生长的影响

气孔往往位于晶界上或三个晶粒交汇点上。

气孔在晶界上是随晶界移动还是阻止晶界移动，这与晶界曲率有关，也与气孔直径、数量、气孔作为空位源向晶界扩散的速度、包围气孔的晶粒数等因素有关。

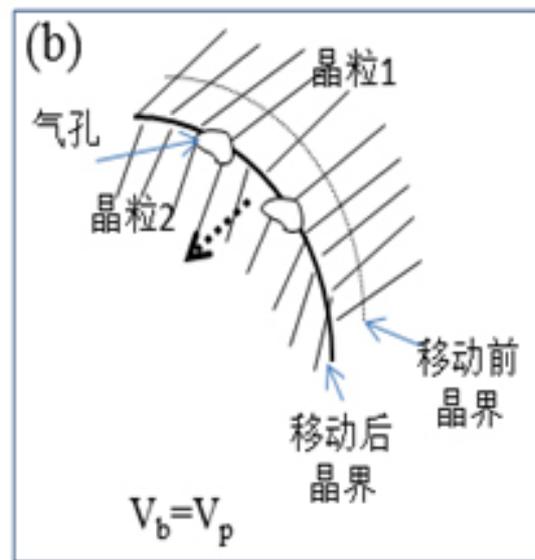
(1) 在烧结初期，晶界上气孔数目很多，气孔阻止晶界移动，因而晶界移动速率： $V_b=0$ ；



四、晶粒生长与二次再结晶

4.3 晶粒生长——第二相(杂质或气孔)对晶粒生长的影响

(2) 烧结中、后期，温度控制适当，气孔逐渐减少。出现 $V_b = V_p$ (晶界移动速率)，此时晶界带动气孔以正常速度移动，使气孔保持在晶界上，气孔可以利用晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失；

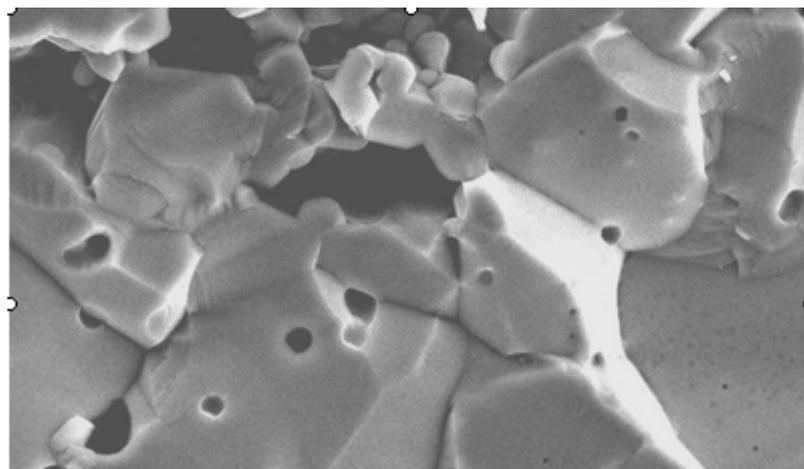
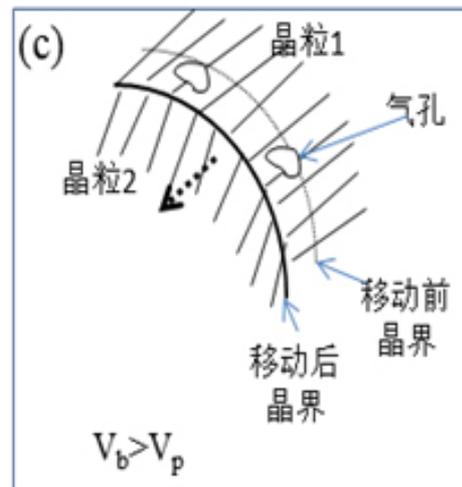


四、晶粒生长与二次再结晶

4.3 晶粒生长——第二相(杂质或气孔)对晶粒生长的影响

(3) $V_b > V_p$, 气孔被包入晶粒内部。

当 $V_b = V_p$ 时, 烧结体应适当保温, 如果再继续升高温度, 由于晶界移动速率随温度而呈指数增加, 必然导致 $V_b \gg V_p$, 晶界越过气孔而向曲率中心移动, 一旦气孔包入晶体内部, 只能通过体积扩散来排除, 这很困难。



四、晶粒生长与二次再结晶

4.3 晶粒生长——晶界液相对晶粒生长的影响

少量液相可以起到抑制晶粒长大的作用。但当坯体中有大量液相时，可以促进晶粒生长和出现二次再结晶。

例如 95%Al₂O₃ 中加入少量石英、黏土，使之产生少量硅酸盐液相，阻止晶粒异常生长。

Question: 陶瓷体理论密度与实际密度存在差异的原因?

- (1) 存在因素：气孔不能完全排除。烧T升高，气孔逐渐缩小，气孔内压增大，当等于 $2\gamma/r$ 时，烧结停止。但温度继续升高，引起膨胀，对烧结不利。
- (2) 采取措施：气氛烧结、真空烧结、热压烧结等。



四、晶粒生长与二次再结晶

4.3 晶粒生长——晶界液相对晶粒生长的影响

在晶粒正常生长过程中，由于夹杂物对晶界移动的牵制而使晶粒大小不能超过某一极限尺寸。晶粒正常生长时的极限尺寸 D_l 由下式决定：

$$D_l \propto d/f$$

d ：夹杂物或气孔的平均直径； f ：夹杂物或气孔的体积分数

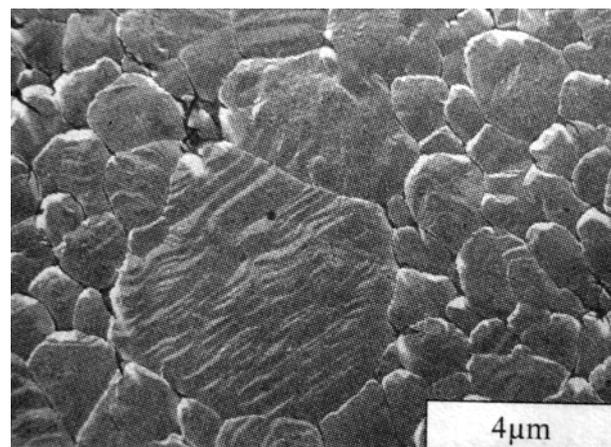
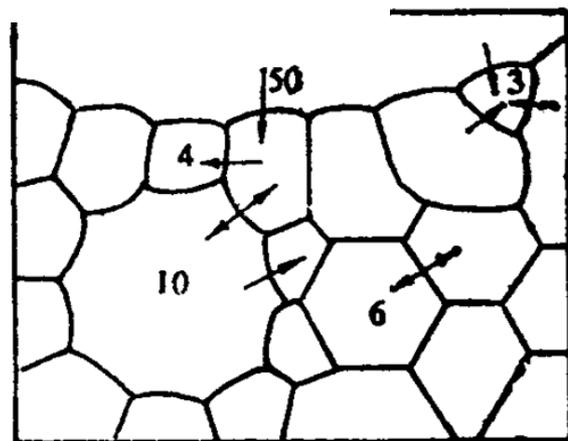


四、晶粒生长与二次再结晶

4.4 二次再结晶

二次再结晶：细晶消耗、成核长大形成少数巨大晶粒的过程。

当正常的晶粒生长停止以后，均匀基相中的某些稍大的晶粒(如图)的边界比邻近小晶粒的边界多，且晶界呈负曲率也较大，以致于晶界可以越过气孔或夹杂物而进一步向邻近小晶粒曲率中心推进，而使大晶粒成为二次再结晶的核心、不断吞并周围小晶粒而迅速长大，直至与邻近大晶粒接触为止。



二次再结晶的推动力是大晶粒(低表面能)与邻近小曲率半径晶粒(高表面能)的表面能之差。

四、晶粒生长与二次再结晶

4.4 二次再结晶

晶粒生长与二次再结晶的区别

- 晶粒生长：坯体内晶粒尺寸均匀地生长，服从 $D_l \propto d/f$ ；而二次再结晶是个别晶粒异常生长，不服从上式。
- 晶粒生长是平均尺寸增长，不存在晶核，界面处于平衡状态，界面上无应力；
二次再结晶：大晶粒的面上有应力存在，或大、小晶粒间存在界面能差。
- 晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处；二次再结晶时气孔往往被包裹到晶粒内部。



四、晶粒生长与二次再结晶

4.4 二次再结晶

二次再结晶影响因素

- 原始粒度不均匀、晶粒晶界数(界面能);
- 工艺因素: 原始粒度不均匀、烧结温度偏高和烧结速率太快
- 坯体成型压力不均;
- 局部有不均匀液相等。

采取措施:

- 控制温度(抑制晶界移动速率);
- 起始粉料: 粒度细而均匀;
- 加入少量晶界移动抑制剂。如MgO加入 Al_2O_3 中可制成达到理论密度的制品。



五、影响烧结的因素

原始粉料的粒度

外加剂

烧结温度和保温时间

盐的种类与煅烧条件

烧结气氛

成型压力

烧结外压力

在烧结中，细颗粒由于会增加烧结的推动力，缩短原子扩散距离和提高颗粒在液相中的溶解度，有助于烧结过程。

从防止二次再结晶考虑，起始粒径必须细而均匀，如果细颗粒内有少量大颗粒存在，则易发生晶粒异常生长而不利烧结。



五、影响烧结的因素

原始粉料的粒度

外加剂

烧结温度和保温时间

盐的种类与煅烧条件

烧结气氛

成型压力

烧结外压力

在固相烧结中，少量外加剂(烧结助剂)可促进烧结。

- 外加剂与烧结主体形成固溶体(导致晶格畸变，缺陷增加，便于结构基元移动)；
- 外加剂与烧结主体形成液相(液相中扩散传质阻力小，流动传质速度快)；
- 外加剂与烧结主体形成化合物(抑制晶界移动速率，充分排除气孔)；
- 外加剂阻止多晶转变(防止体积效应)；
- 外加剂起扩大烧结范围的作用(改变液相性质)。

外加剂的种类和用量常由试验确定



五、影响烧结的因素

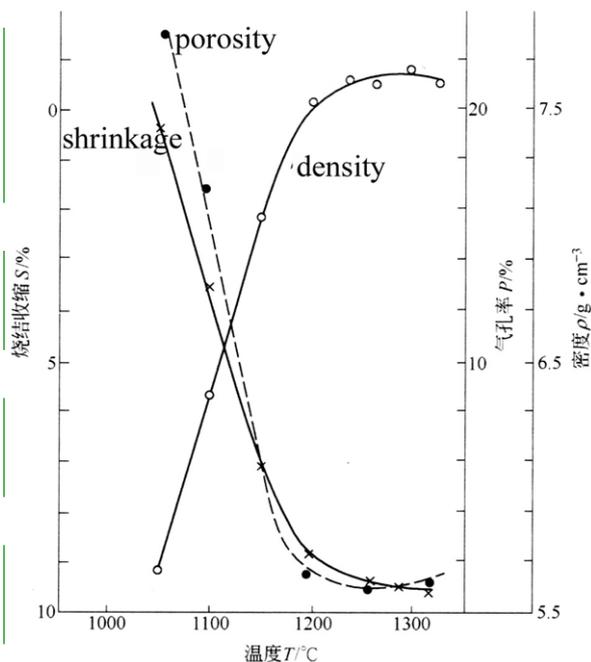
原始粉料的粒度

外加剂

烧结温度和保温时间

□ 提高温度有利于烧结：有利于固相扩散和溶解沉淀传质；温度提高可增加液相量，降低液相黏度；特种烧结，温度提高可降低屈服值，提高化学反应速度。

□ 保温应高/低温时间短、中高温时间长；高温以体积扩散为主，低温以表面扩散为主。



五、影响烧结的因素

原始粉料的粒度

外加剂

烧结温度和保温时间

盐的种类与煅烧条件

烧结气氛

成型压力

烧结外压力

□ 盐类的种类、分解温度和时间将影响烧结氧化物的结构缺陷和内部应变，从而影响烧结速率与性能。

碱式碳酸镁、醋酸镁、草酸镁、氢氧化镁制得的MgO，其烧结体可以分别达到理论密度的93%-82%，而由氯化镁、硝酸镁、硫酸镁等制得的MgO，在同样条件下烧结，仅能达到理论密度的66%-50%。



五、影响烧结的因素

原始粉料的粒度

外加剂

烧结温度和保温时间

盐的种类与煅烧条件

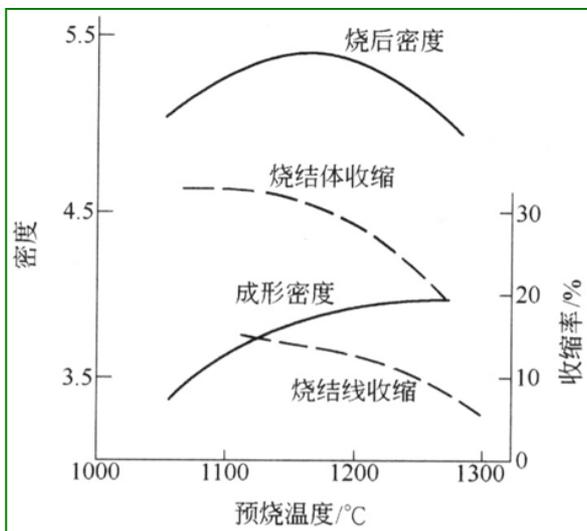
烧结气氛

成型压力

烧结外压力

煅烧获得的MgO性质进行比较:

用能够生成粒度小、晶格常数较大、微晶较小、结构松弛的MgO的原料盐来获得活性MgO，其烧结性良好；反之，用生成结晶性较高，粒度大的MgO的原料盐来制备MgO，其烧结性差。



烧结密度与合成预烧温度有关



五、影响烧结的因素

原始粉料的粒度

外加剂

烧结温度和保温时间

盐的种类与煅烧条件

烧结气氛

成型压力

烧结外压力

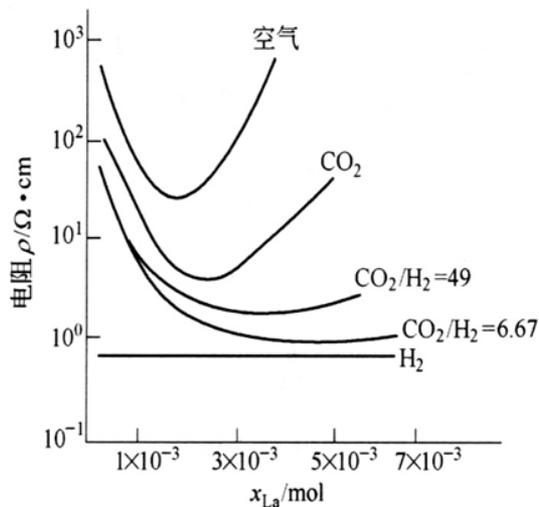
烧结气氛一般分为氧化、还原、中性（和特殊气氛）

化学作用

阴离子扩散控制的烧结，应选择还原气氛；阳离子扩散控制的烧结，应选择氧化气氛。

物理作用

气氛原子尺寸越小越利于烧结后期的扩散和溶解；样品中含易挥发物质时，应控制一定分压的同组成气氛



烧结气氛对
 $BaTiO_3$ 电阻率的影响



五、影响烧结的因素

原始粉料的粒度

外加剂

烧结温度和保温时间

盐的种类与煨烧条件

烧结气氛

成型压力

烧结外压力

粉料成型时必须加一定的压力，除了使其有一定形状和一定强度外，同时也给烧结创造颗粒间紧密接触的条件，使其烧结时扩散阻力减小。

一般地说，成型压力愈大，颗粒间接触愈紧密对烧结愈有利。但过大压力可能导致坯体分层、开裂。



五、影响烧结的因素

原始粉料的粒度

外加剂

烧结温度和保温时间

盐的种类与煨烧条件

烧结气氛

成型压力

烧结外压力

提供额外推动力产生黏性、塑性流动传质，有助于烧结。

热压烧结是一种单向加压的压力烧结方法，其原理非常简单。程简单地说是高温下的干压成型，即只需使模具并施以一定的压力连同样品一同加热。

高温等静压烧结

等离子体烧结(SPS)

爆炸烧结是利用炸药爆炸产生的瞬间巨大冲击力和由此产生的瞬间高温使材料被压实烧结的一种致密化方式。

