



# 第五章 陶瓷烧结

刘敏

材料科学与工程系

地址：合肥微尺度物质科学国家实验室（畴）#15-001

Email: [liumin1106@ustc.edu.cn](mailto:liumin1106@ustc.edu.cn)

Tel: 0551-63607330

# 内容

**教学重点：**材料制备方法、技术的基本原理和工艺关键。

**教学难点：**各种工艺过程技术原理、材料的烧结过程。

# 习题

## 填空

1. 烧结的驱动力是 \_\_\_\_。
2. 陶瓷材料的烧成制度包括\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_。
3. 热压烧结方式除了与常压烧结相同的传质机理外，还具有的两个显著的烧结机理是和\_。

## 名词解释

1. 烧结、固相烧结和液相烧结、热压烧结、等静压烧结、SPS烧结、微波烧结

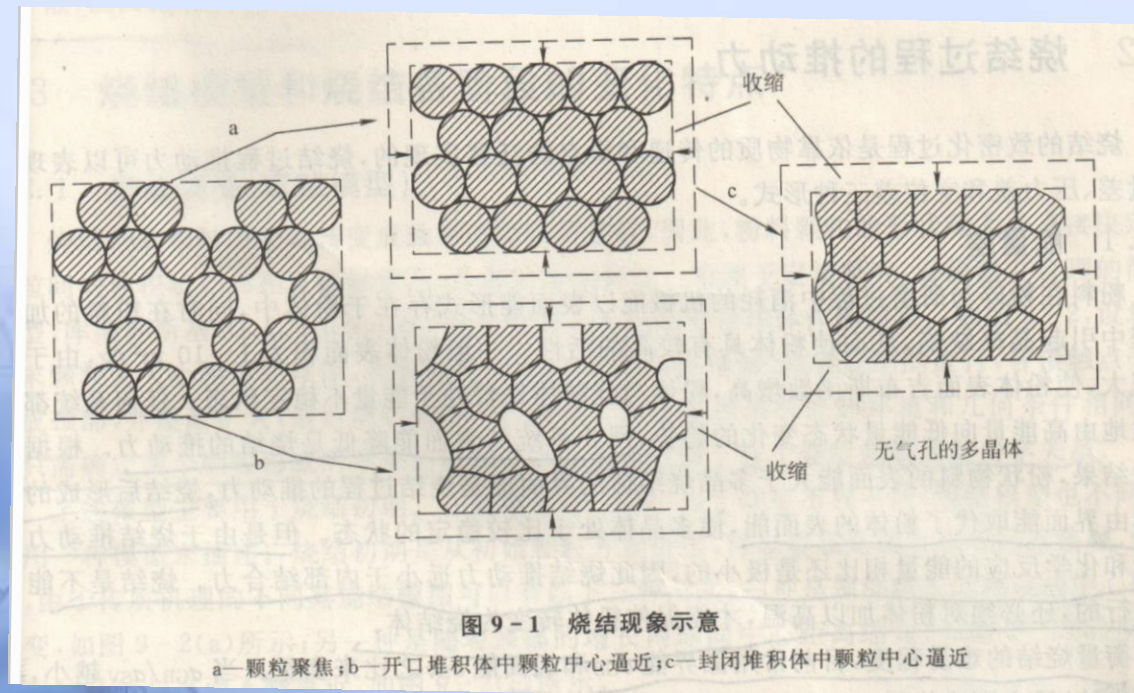
- 1、**简述固相烧结和液相烧结的机理。**
- 2、烧结过程中出现晶粒异常长大现象可能与哪些因素有关？其对烧结是否有利？为什么？应采取什么措施减少晶粒异常长大？
3. 比较下列过程，哪个能使烧结产物的强度增大，而不产生致密化？
4. **固相烧结分为哪几个阶段？各有什么特征？**
5. **简述烧成制度及其制定依据。**
6. 假设在高气相分压的环境中烧结氮化硅，那么可以通过哪些途径提高氮化硅的烧结性能，为什么？
7. 二硼化锆是一种高熔点（约3000℃）的材料，在超高温环境下具有广泛的应用前景，但其不易烧结，结合本章所学内容，在不影响其高温性能的前提下，设计一种可行的烧结制备二硼化锆块体的工艺。



## § 5.1 烧结概念

1 烧结是陶瓷生坯在高温下的致密化过程和现象的总称。

随着温度的上升和时间的延长，固体颗粒相互键联，晶粒长大，空隙(气孔)和晶界渐趋减少，通过物质的传递，其总体积收缩，密度增加，最后成为坚硬的只有某种显微结构的多晶烧结体，这种现象称为**烧结**。  
烧结是减少成型体中气孔，增强颗粒之间结合，提高机械强度的工艺过程。



## § 5.1 烧结概念

### ② 固体粉末烧结的过程和特点

- 坯体烧结后在宏观上的变化是：体积收缩，致密度提高，强度增加。
- 因此烧结程度可以用坯体收缩率、气孔率或体积密度与理论密度之比等来表征。
- 在热力学上，所谓烧结是指系统总能量减少的过程。

## § 5.1 烧结概念

3

### 烧结与烧成的区别

- 1) 烧成包括多种物理和化学变化，例如脱水、气体分解、多相反应、熔融、溶解和烧结等；烧成包括的范围较宽，大都发生在多相系统中。
- 2) 烧结仅是烧成过程的一个重要部分。

4

### 烧结与熔融

熔融：全部组元转为液相

烧结：至少有一个组元处于固态。

烧结温度( $T_s$ )和熔融温度( $T_e$ )的关系如下：

硅酸盐： $T_s \sim (0.8 \sim 0.9) T_e$

简单氧化物： $T_s \sim (0.7 \sim 0.8) T_e$

盐类： $T_s \sim 0.57 T_e$

金属粉末： $T_s \sim (0.3 \sim 0.4) T_e$



# § 5.1 烧结概念

## 5 烧结与固相反应

★相同点：都是在低于 $T_M$ 下进行的，且至少有一相为固相；

★不同点：

a) 固相反应： $A+B \rightarrow AB$

固相反应：化学变化

烧结一般是物理变化，不发生化学反应（反应烧结除外）。

b) 从结晶学观点看，烧结体除可见收缩外，微观晶相组成并未变化，仅仅是晶相显微组织上排列致密和结晶程度更完善。

## § 5.2 烧结驱动力

### 1. 能量差

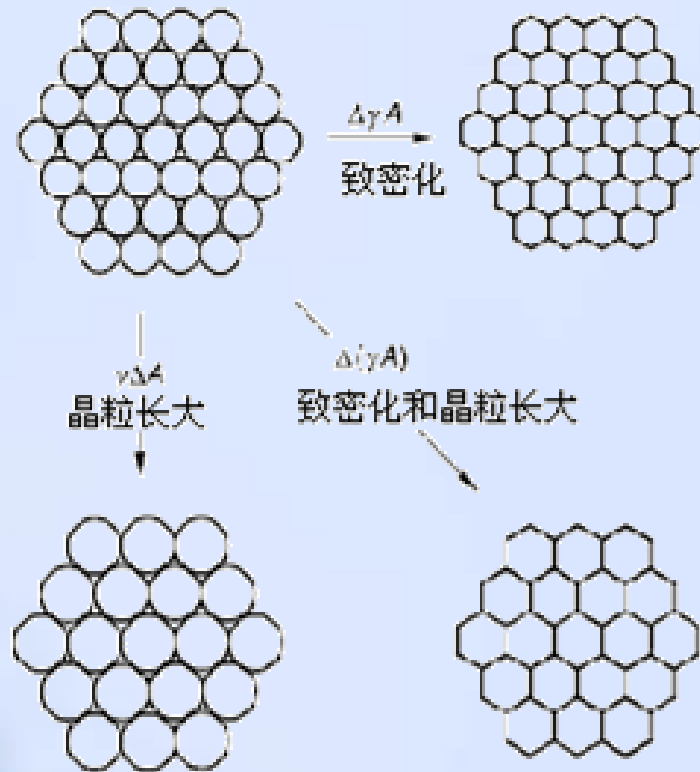
烧结的驱动力就是总界面能的减少。粉末坯体的总界面能表示为 $\gamma_A$ ，其中 $\gamma$ 为界面能； $A$ 为总的比表面积。那么总界面能的减少为：

其中，界面能的变化 $\Delta\gamma$ 是因为样品的致密化，比表面积的变化是由于晶粒的长大。对于固相烧结， $\Delta\gamma$ 主要是固/固界面取代固/气界面。



## § 5.2 烧结驱动力

### 1. 能量差



在烧结驱动力的作用下烧结过程中的基本现象

## § 5.2 烧结驱动力

### 1. 能量

差 系统的表面能降低是烧结的推动力

例：Cu粉， $r=10^{-4}\text{cm}$ ，表面张力 $\gamma=1.5\times 10^3\text{ dyn/cm}$

$$\Delta P=2\gamma/r=3\times 10^7\text{ dyn/cm}^2$$

当烧结，即粉体变成烧结体时，所引起的体系摩尔自由能变化为：

$$\Delta G=V\times \Delta P=4/3\pi r^3\times 3\times 10^7\text{ dyn/cm}^2=2.1\times 10^8\text{ erg/mol}=5\text{ cal/mol}$$

非常小。而相变、化学变化、结晶性能变化引起的自由能变化一般为千cal/mol，烧结推动力远小于内部结合力，

**□ 因此烧结是不能自发进行的。必须加热提供能量才能使烧结发生。**

## § 5.2 烧结驱动力

### 2. 压力差

粉末体紧密堆积后，颗粒间有很多细小气孔通道，在这些弯曲通道的毛细管力的作用而造成压力差为：

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

$\sigma$  – 粉末的表面张力；

$r$  – 球形颗粒粉末的半径。

凸形颗粒的蒸汽压大于凹形颗粒的蒸汽压，使物质由凸处向凹处迁移。  
3. 空位差

颗粒表面的空位浓度和内部空位浓度之差成为空位差。这个浓度差使物质点向表面扩散，从而加速烧结。



## § 5.2 烧结驱动力

### (11) 3) 晶粒生长极限尺寸

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尺寸。当晶界上有夹杂物或细气孔时,晶粒正常生长时的极限尺寸由下式决定:

$$D_1 \approx d/f$$

式中:  $D_1$  —— 极限晶粒直径;

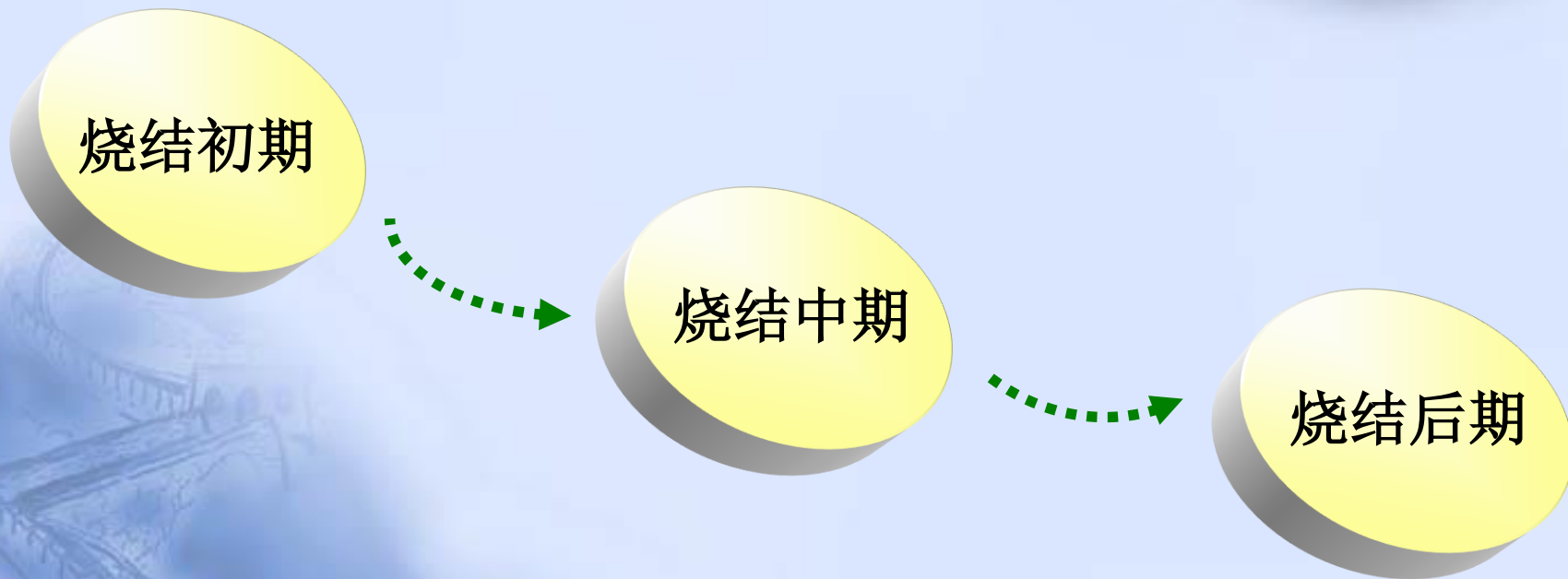
$d$  —— 夹杂物或气孔的平均直径;

$f$  —— 夹杂物或气孔的体积分数。

$D_1$  在烧结过程中是随  $d$  和  $f$  的改变而变化的。在烧结初期,坯体内有许多小而多的气孔,因而  $f$  相当大。此时晶粒的起始尺寸  $D_0 > D_1$ , 此时晶粒不会长大。随着烧结进行,小气孔不断沿晶界聚集或排除,  $d$  的数值不断增大,  $f$  不断减小,  $D_1$  也随之增大。当  $D_1 > D_0$ , 晶粒开始均匀生长。烧结后期,当烧结达到气孔的体积分数为 10% 时,晶粒生长停止了,此时  $D_1 = 10d$ 。这也是普通烧结中终点密度低于理论密度的原因。为了阻止晶粒过分长大,就要使掺杂物或气孔的直径要小,而体积分数要大。

## § 5.3 烧结过程

一般烧结过程，总伴随着气孔率的降低，颗粒总表面积减少，表面自由能减少及与其相联系的晶粒长大等变化，可根据其变化特点来划分烧结阶段。





## § 5.3 烧结过程

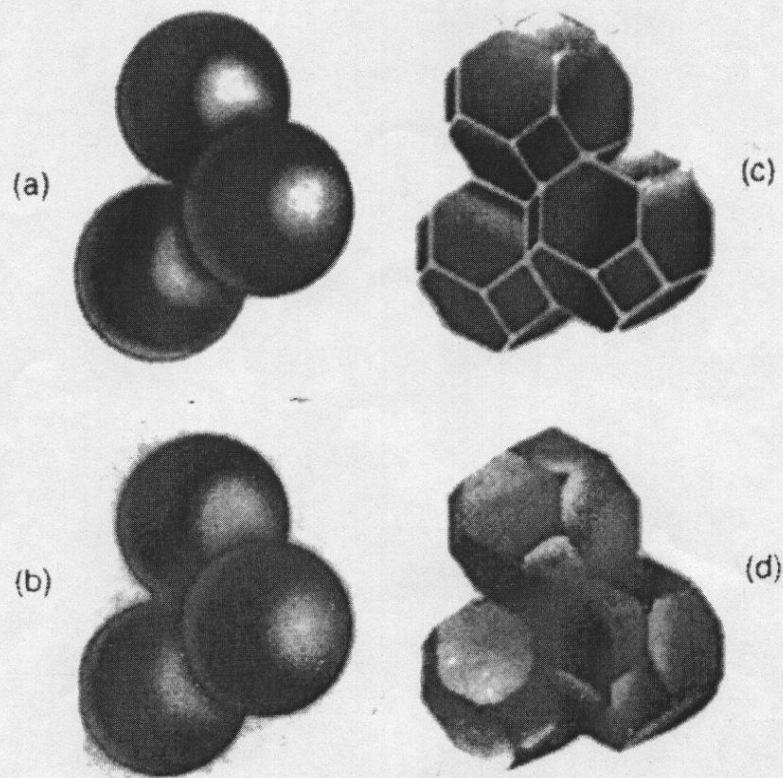
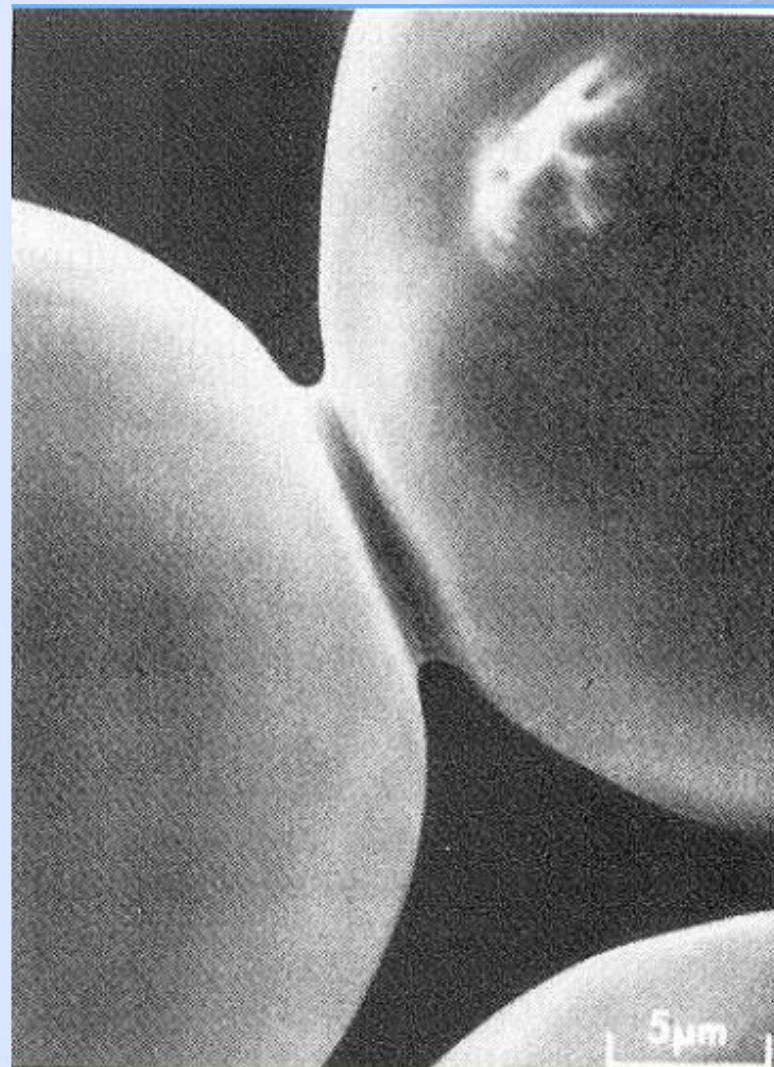


图 5-12 烧结三个阶段的理想化模型： a 烧结初期， b 烧结初期后期，  
c 烧结中期， d 烧结后期

Fig. 5-12 Idealized models for the three stages of sintering: (a) Initial stage,  
(b) Near the end of the initial stage, (c) Intermediate stage,  
(d) Final stage

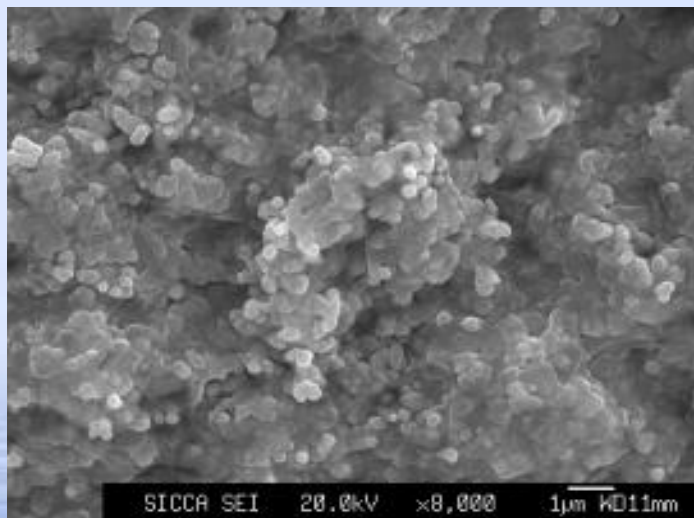




## § 5.3 烧结过程

### 烧结初期

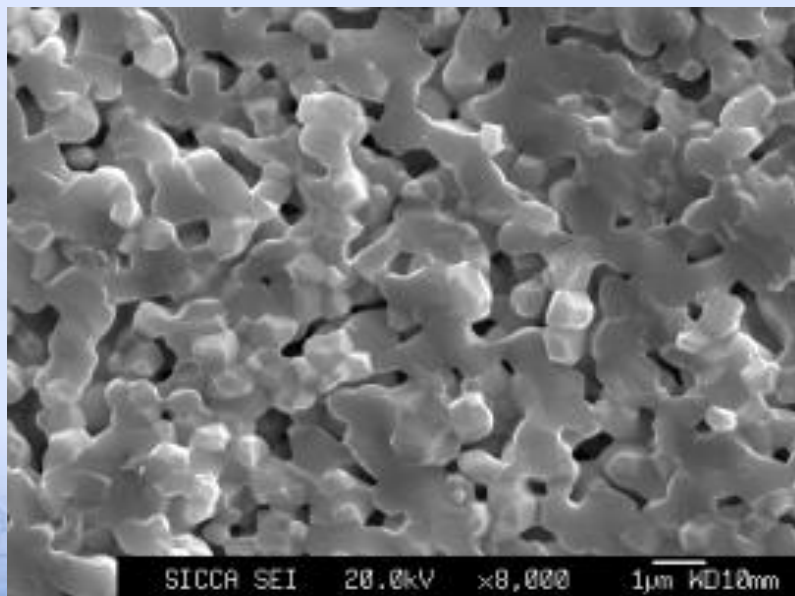
- 主要表现为素坯中颗粒间颈部形成以及颈部快速生长，素坯收缩率为0-5%。
- 通常陶瓷粉末压块的素坯，初始密度大约为理论密度的50-60%，经过烧结初期后，密度可达65%，并产生3-5%的线收缩。
- 气孔形状不规则



## § 5.3 烧结过程

### 烧结中期

- 颗粒间颈部进一步长大，颗粒变形较大
- 气孔形状：气孔由不规则逐渐变成3个颗粒包围的、近似圆柱形的气孔（开口气孔）。
- 随着晶粒长大，气孔发生迁移，最终**形成闭口气孔**。
- 密度**达到理论致密度的90-95%**

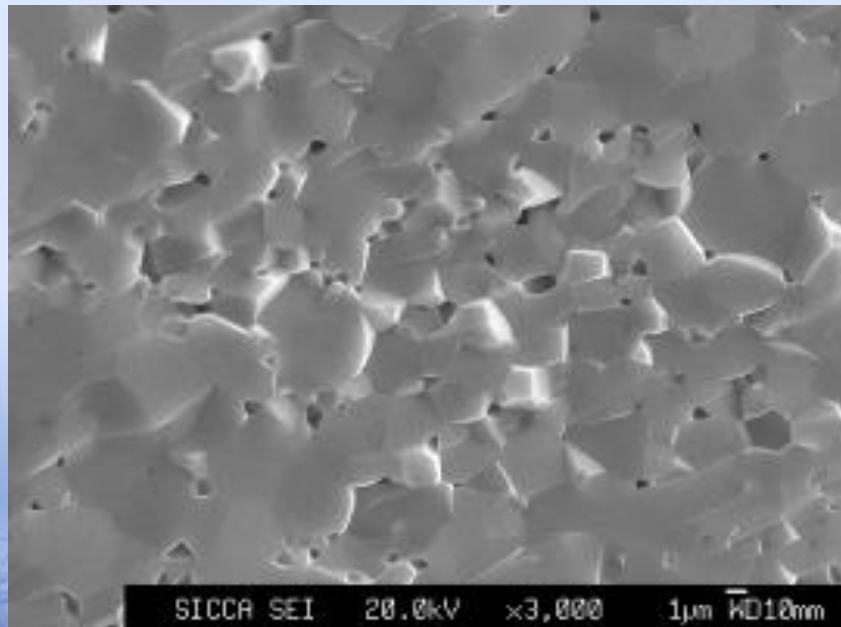


- 90%的致密化主要发生在烧结中期；
- 为提高致密度，在闭气孔形成之前，应适当

## § 5.3 烧结过程

烧结  
末期

- 封闭气孔形成，近似球形
- 达到理论致密度的**95%以上**
- 三叉晶界处有少量近似球形的小气孔





## § 5.3 烧结过程

### 小结

- 初期:
  - 1) 颗粒重排, 颗粒之间接触面积增大, 晶界形成;
  - 2) 致密度达到**60-65%**
- 中期:
  - 1) 气孔变为圆形;
  - 2) 开口气孔变为闭气孔;
  - 3) 致密度达到**90-95%**
- 后期:
  - 1) 气孔尺寸变小;
  - 2) 仅在三叉晶界处有少量气孔;
  - 3) 致密度达到**95%以上**。

# 烧结机理：复杂问题 简单化

- 前提：以十分简单的两颗圆球模型为基础的
- 烧结机理：只能用于定型分析，不能定量预测。

实际上烧结过程中物质传递现象颇为复杂，不可能用一种机理来说明一切烧结现象，多数学者认为，在烧结过程中可能有几种传质机理在起作用。但在一定条件下，某种机理占主导作用，条件改变起主导作用的机理有可能随之改变。

## § 5.4 烧结分类及比较

固相烧结：在烧结过程中不产生液相而通过传质使烧结体致密化的过程。

液相烧结：凡有液相参加的烧结，都成为液相烧结。

- 共同点： 1) 推动力都是表面能降低； 2) 烧结过程都是颗粒重排，气孔填充和晶粒生长等阶段组成。
- 不同点： 1) 由于流动传质比扩散传质快，液相烧结的致密化速率更快，烧结温度更低； 2) 液相烧结的速率与液相的表面张力及粘度、液相数量、液相与固相的湿润情况，固相在液相中的溶解度等有密切关系。



## § 5.5 固相烧结及传质方式

- 1) 蒸发—凝聚
- 2) 扩散（表面扩散、晶界扩散、体积扩散）

## § 5.5 固相烧结及传质方式

### 1、蒸发—凝聚(产生原因：蒸气压力差)

适用范围：

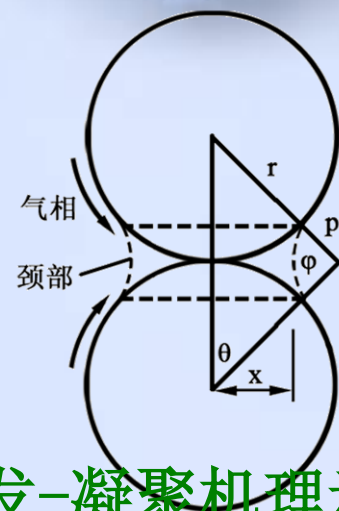
- 1) 只有高蒸气压的物质烧结时才有此机理，如 NaCl，氧化铁，氧化铍，氧化铅，**达到 $10^{-4}$ — $10^{-5}$ bar才行。**
- 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：1200°C，蒸气压为 $10^{-46}$ bar，不行
- 3) 硅酸盐材料的烧结中不易出现这种传质方式。

# § 5.5 固相烧结及传质方式

## 1、蒸发和凝聚

在一弯曲表面，如球状颗粒的任一部分（球冠）、两颗粒间的颈部、陶瓷生坯中的气孔等，在表面张力作用下，将产生一个曲面压力 $p$ ，设球状颗粒的曲率半径为 $r$ ，表面张力为 $\sigma$ ，则得：

$$p = \frac{2\sigma}{r}$$



蒸发-凝聚机理示意图

从上式可以看出，曲率半径愈小，则 $p$ 愈大。（两球间距不变）时即表面为平面时， $p=0$ ；对于凸曲面， $p$ 为正，表示该曲面上的蒸气压高于平面；对于凹曲面， $p$ 为负，表示蒸气压小于平面。



## § 5.5 固相烧结及传质方式

### 1、蒸发—凝聚(产生原因：蒸气压力差)

- 物质将从蒸汽压高的凸面颗粒表面蒸发，通过气相传质，凝聚在蒸汽压低的凹形颈部。
- 升高温度对烧结有利
- 粉末的起始粒度小（半径小于50  $\mu\text{m}$ ），对烧结有利。

### 蒸发—凝聚传质特点：

- 1) 烧结时颈部长大，粒子变椭圆，气孔形状改变；
- 2) 双球之间中心距不变

## § 5.5 固相烧结及传质方式

### 2、扩散传质

在大多数固体材料中（如氧化铝），由于高温蒸汽压低，在烧结过程中虽然存在蒸发—凝聚过程，但其数量是微不足道的，传质主要是通过扩散传质来进行的。

扩散传质是质点（或空位）借助于浓度梯度推动而迁移的过程。晶体中往往有许多缺陷，当缺陷出现浓度梯度时，它就会由浓度大的地方向浓度小的地方作定向扩散。若缺陷是填隙离子，则离子的扩散方向和缺陷的扩散方向一致；若缺陷是空位，则离子的扩散方向与缺陷的扩散方向相反。晶体中的空位越多，离子迁移就越容易。离子的扩散和空位的扩散都是物质的传递过程，研究扩散引起的烧结。——一般可用空位扩散的概念来描述。

## § 5.5 固相烧结及传质方式

### 2、扩散传质

对于不受应力作用的晶体，其空位浓度 $C_o$ 取决于温度 $T$ 和形成空位所需的能量 $\Delta G_f$ ，即：

$$C_o = \frac{n_o}{N} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$$

倘若质点（原子或离子）的直径为 $\delta$ ，并近似地令空位体积为 $\delta^3$ ，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：

$$C' \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT} + \frac{\gamma\delta^3}{\rho kT}\right)$$



## § 5.5 固相烧结及传质方式

### 2、扩散传质

颈部表面的过剩空位浓度为：

$$\frac{C' - C_0}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0} \propto \exp \frac{\gamma \delta^3}{\rho k T}$$

一般烧结温度下  $\gamma \delta^3 \ll \rho RT$ ，于是上式简化为

$$\frac{\Delta C}{C_0} \approx \gamma \delta^3 / kT \quad \text{则：}$$

$$\Delta C \propto \frac{\gamma \delta^3}{\rho k T} C_0$$

## § 5.5 固相烧结及传质方式

### 2、扩散传质

在这个空位浓度差推动下，空位从颈部表面不断地向颗粒的其他部位扩散，而固体质点则颈部逆向扩散。这时，颈部表面起着空位源作用。

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

## § 5.5 固相烧结及传质方式

### 2、扩散传质

影响扩散传质的因素比较多，如材料组成、材料的颗粒度，温度、气氛、显微结构、晶格缺陷等，其中最主要的是温度和组成，在陶瓷材料中阴离子和阳离子两者的扩散系数都必须考虑在内，一般由扩散较慢的离子控制整个烧结速率。加入添加物，增加空位数目，也会因扩散速率变化而影响烧结速率。

YAG透明陶瓷烧结：真空-----氧离子扩散控制

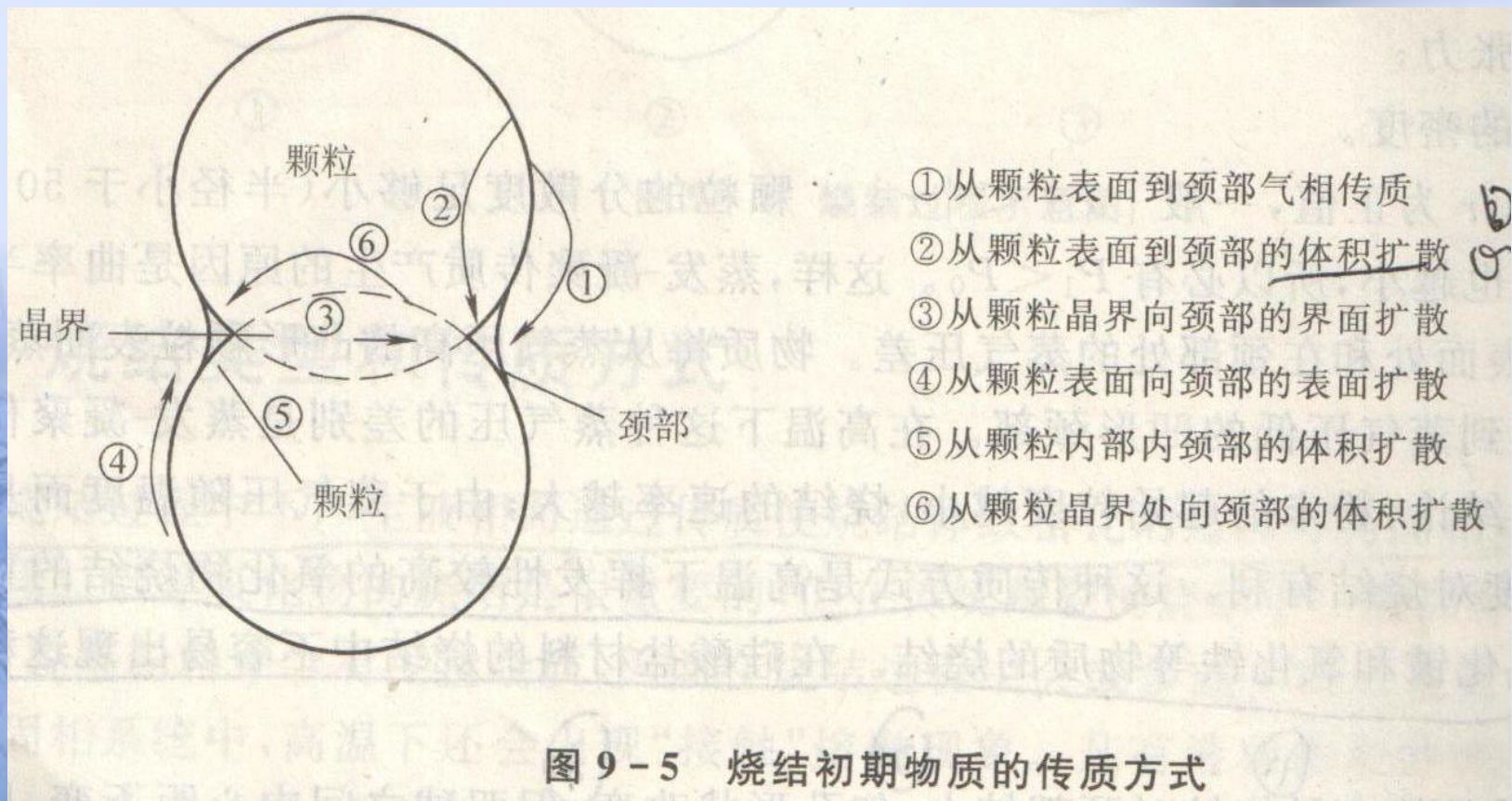
$Y_2O_3$  透明陶瓷烧结：氢气氛-----氧离子扩散控制



# § 5.5 固相烧结及传质方式

## 2、扩散传质

□ 分为表面扩散、体积扩散、界面扩散



# § 5.5 固相烧结及传质方式

## 2、扩散传质

(a) 表面扩散：**活化能低**，多发生在烧结初期，会产生：表面光滑，脖颈长大，或着说粒子结合点增大，气孔形状改变，变圆，但没有体积收缩，所以，对致密度没有贡献。

表面扩散开始温度比体积扩散开始温度低，如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积扩散开始温度(熔点的一半)；表面开始温度为 $330^\circ\text{C}(0.26T_{\text{熔}})$

在以表面扩散为主的烧结初期，影响烧结的因素：

- 1) 烧结时间
- 2) 原料的起始粒度：粒度越小，扩散越易进行
- 3) 温度：升高温度，扩散系数增大，加快烧结的进行



# § 5.5 固相烧结及传质方式

## 2、扩散传质

### (b) 晶界扩散及体积扩散

烧结中后期，晶界扩散快，扩散程短，气孔易在此消失（原子排列不规则）。

式中  $D_{gb}$  为原子的晶界扩散系数， $\delta_{gb}$  为晶界宽度。式(4-12)也可用多晶陶瓷材料的相对密度  $\rho$  与晶粒尺寸  $G$  的方程式表示：

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{4}{3} \left( \frac{D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega}{\rho (1-\rho)^{1/2} G^4 kT} \right) \quad (4-13)$$

式(4-13)表明，烧结中期若晶界扩散导致烧结致密化，则致密化速率与晶粒尺寸的4次方成反比。



# § 5.5 固相烧结及传质方式

## 2、扩散传质

### (b) 晶界扩散及体积扩散

体积扩散活化能高，靠位错进行，晶格扩散

Coble 推导出多晶材料在后期通过晶格扩散的致密化或气孔率减小的动力学模型为：

$$P = \frac{6\pi}{\sqrt{2}} \left( \frac{D_l \gamma_{sv} \Omega}{l_p^3 kT} \right) (t_f - t) \quad (4-16)$$

式中  $P$  为时间  $t$  时的孔隙率； $D_l$  为晶格扩散系数； $\gamma_{sv}$  是固气界面表面能； $\Omega$  是原子体积； $l_p$  是十四面体的边长，近似等于晶粒尺寸； $k$  是波尔兹曼常数； $T$  是绝对温度； $t_f$  是气孔消失时的时间。式(4-16)对于多晶材料的气孔率由 2% 降为零的后期扩散烧结是适用的。

## § 5.5 固相烧结及传质方式 总结

### 传质机理

(a) 蒸发—凝聚（高蒸气压物质）

(b) 表面扩散，低温时

晶界扩散 中后期，

收缩达90%

体积扩散

## § 5.5 固相烧结及传质方式 总结

### 塑性流动

塑性流动传质过程在纯固相烧结中同样也存在，可以认为晶体在高温、高压作用下产生流动是由于晶体晶面的滑移，即**晶格间产生位错**，而这种滑移只有超过某一应力值才开始。



## § 5.6 液相烧结及传质机制

液相烧结（Liquid Phase Sintering，简称为LPS）是指在烧结包含多种粉末的坯体中，烧结温度至少高于其中的一种粉末的熔融温度，从而在烧结过程中而出现液相的烧结过程。

□ 优点：

1) 提高烧结驱动力。

2) 可制备具有控制的微观结构和优化性能的陶瓷复合材料

□ 缺点：

但液相在冷却后通常以晶界玻璃相的形式冷却下来，质从陶瓷的塑性流变学性能如高温蠕变和蠕变特性。传质

## § 5.6 液相烧结及传质机制

### 1、流动传质

#### (a) 粘性流动

- ① 牛顿型流体流动：物质“软化”，从凸处向凹处流动，硅酸盐类中许多有这种传质，如陶瓷玻璃等
- ② 粘性蠕动：固相烧结中，晶体内的晶格空位在应力作用下，沿应力方向有规则的流动，称为粘性蠕动---也是粘性流动机理。

# 牛顿型流体

- 牛顿流体是指在任意小的外力作用下即能流动的流体，并且流动的速度梯度(D)与所加的切应力( $\tau$ )的大小成正比，这种流体就叫做牛顿流体。牛顿流体的流变方程是：

$$\tau = \eta D$$

式中： $\tau$ —所加的剪切应力； $D$ —流动速度梯度； $\eta$ —不依赖于切变速度的常数，叫做黏性系数，简称为黏度

- 为区别起见，人们将剪应力与剪切应变率之间满足线性关系的流体称为牛顿流体，而把不满足线性关系的流体称为非牛顿流体。

剪切：在一对相距很近大小相同、指向相反的横向外力 $F$ 作用下，直杆的主要变形是横截面沿外力作用方向发生相对错动。这种变形形式成为剪切。能够使杆件产生剪切变形的力称为剪力。发生剪切变形的截面称为剪切面。



## § 5.6 液相烧结及传质机制

### 1(a)、流动传质--粘性流动

烧结速率可表示为:

$$\frac{\Delta l}{l} = k \left( \frac{\gamma}{\eta r} \right) t$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta r} (1 - \theta)$$

$\theta$ : 相对密度

$\eta$ : 液体粘度

$r$ : 颗粒的起始粒径

$\gamma$ : 表面张力

决定致密化的主要参量: 小的起始粒径、相对小的粘度、较大的表面张力, 相对小的起始致密度

# 表面张力定义

- 表面**张力**，是液体表面层由于分子引力不均衡而产生的沿表面作用于任一界线上的张力。通常，由于环境不同，处于界面的分子与处于相本体内的分子所受力是不同的。在水内部的一个水分子受到周围水分子的作用力的合力为**0**，但在表面的一个水分子却不如此。因上层空间气相分子对它的吸引力小于内部液相分子对它的吸引力，所以该分子所受合力不等于零，其**合力方向垂直指向液体内部**，结果导致液体表面具有自动缩小的趋势，这种收缩力称为表面张力。表面张力(**surface tension**)是物质的特性，其大小与温度和界面两相物质的性质有关。

## § 5.6 液相烧结及传质机制

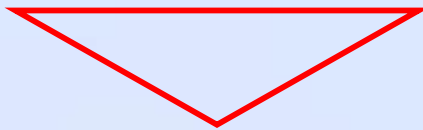
### 1、流动传质--粘性流动

决定黏性流动烧结致密化速率主要有三个参数：

颗粒起始粒径

粘度

表面张力



原料的起始粒度与液相粘度这两项主要参数是互相配合的，它们不是孤立地起作用，而是相互影响的。



## § 5.6 液相烧结及传质机制

### 1、流动传质--粘性流动

为了使液相和固相颗粒结合更好，液相粘度不能太高，若太高，可用加入添加剂降低粘度及改善固-液相之间的润湿能力。但**粘度**也不能太低，以免颗粒直径较大时，**重力过大而产生重力流动变形**。也就是说。颗粒应限制在某一适当范围内，使表面张力的作用大于重力的作用，所以在液相烧结中，必须采用细颗粒原料且原料粒度必须合理分布。

## § 5.6 液相烧结及传质机制

### (1b) 塑性流动

**塑性流动：**当一种流体受到外力作用时，并不立即开始流动。只有在所加外力大到某一程度时才开始流动。流体开始流动所需的最小切应力被称为屈服值。此类流体被称为属于非牛顿流体的**塑性流体**。

在高温下坯体中液相含量降低，而固相含量增加，这时烧结传质不能看成是牛顿型流体，而是属于塑性流动的流体，过程的推动力仍然是表面能。尽可能小的颗粒、粘度及较大的表面能。

在固-液两相系统中，液相量占多数且液相粘度较低时，烧结传质以粘流性流动为主，而当固相量占多数或粘度较高时则以塑性流动为主。实际上，烧结时除有不同固相、液相外，还有气孔存在，因此比实际情况要复杂的多。

## § 5.6 液相烧结及传质机制

### (1b) 塑性流动

前提：烧结后期或纯固相烧结时都会有塑性流动，即当烧结应力超过屈服值 $f$

时塑性流动的速度与下列公式：（剪切应力 $\tau$ 与黏性流动的烧结速率公式：

$$\frac{\Delta l}{l} = k \left( \frac{\gamma}{\eta r} \right) t$$

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

$$\frac{\Delta l}{l} = k \left( \frac{\gamma}{\eta r} \right) t$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta r} (1-\theta)$$

□屈服值 $f$ 大时，烧结速率小。

□ $f=0$ ，即为黏性流动

$\Theta$ ：相对密度

$\eta$ ：液体粘度

$r$ ：颗粒的起始粒径

$\gamma$ ：表面张力



## § 5.6 液相烧结及传质机制

### 2、溶解—析出（溶解度差）

在烧结时固、液两相之间发生如下传质过程：固相分散于液相中，并通过液相的毛细管作用在颈部重新排列，成为更紧密的堆积物；细小颗粒（其溶解度较高）以及一般颗粒的表面凸起部分溶解进入液相，并通过液相移到粗颗粒表面（这里溶解度较低）而沉淀下来。

## § 5.6 液相烧结及传质机制

### 2、溶解—析出（溶解度差）

这种传质过程发生条件：

- 有足量的液相生成；
- 液相能润湿固相；
- 固相在液相中有适当的溶解度。

其间存在这样的关系：

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\gamma_{SL}M}{\rho RT r}$$

式中 $C$ 、 $C_0$ ——小颗粒和普通颗粒的溶解度；

$r$ ——小颗粒半径；

$\gamma_{SL}$ ——固-液相界面张力。

## § 5.6 液相烧结及传质机制

### 2、溶解-析出（溶解度差）

由上式可见，溶解度随颗粒半径减少而增大，故**小颗粒将优先地溶解**，并通过液相不断向周围扩散，使液相中该位置的浓度随之增加，当达到较大颗粒的饱和浓度时，就会在其表面沉淀析出这就使粒界不断推移，大小颗粒间空隙不断被充填从而导致烧结和致密化。这种通过液相传质的机理称溶解-析出机理。



## § 5.6 液相烧结及传质机制

### 2、溶解—析出（溶解度差）

溶解—沉淀传质过程的**推动力是细颗粒间液相对毛细管压力**。

而传质过程是以下列方式进行的：

**第一**，随着烧结温度提高，出现足够量液相。固相颗粒分散在液相中，在液相毛细管的作用下，颗粒相对移动，发生重新排列，得到一个更紧密的堆积，结果提高了坯体的密度。这一阶段的收缩量与总收缩的比取决于液相的数量。当液相数大于35%（体积）时，这一阶段是完成坯体收缩的主要阶段，其收缩率相当于总收缩率的60%左右。

## § 5.6 液相烧结及传质机制

### 2、溶解—析出（溶解度差）

**第二**，薄膜的液膜分开的颗粒之间搭桥，在接触部位有高的局部应力导致塑性变形和蠕变。这样促进颗粒进一步重排；

**第三**，通过液相的重结晶过程，这一阶段特点是细小颗粒的和固体颗粒表面凸起部分的溶解，通过液相转移并在粗颗粒表面上析出。在颗粒生长和形状改变的同时，使坯体进一步致密化。颗粒之间有液相存在时颗粒互相压紧，颗粒间在压力作用下又提高了固体物质在液相中的溶解度。

## 5.6 晶粒生长和粗化

一般在大量液相中，球形颗粒的晶粒生长由下式给出：

$$(r_s)^n - (r_s^0)^n = kt$$

式中， $r_s$ 为在时间 $t$ 时的晶粒平均半径， $r_s^0$ 为在时间为0时的晶粒平均半径， $k$ 为晶粒生长速率常数。半径（或晶料尺寸）指数 $n$ 取决于晶粒生长机理； $n=3$ 和 $n=2$ 分别为扩散控制和相界面反应控制。



# § 5.7 传质机制 比较

## 烧结中的物质传输机理

物质扩散机理		材料部位	接触部位	相关参数
1. 晶格扩散		晶界	颈部	晶格扩散系数, $D_l$
2. 晶界扩散		晶界	颈部	晶界扩散系数, $D_b$
3. 表面扩散		晶粒表面	颈部	表面扩散系数, $D_s$
4. 晶格扩散		晶粒表面	颈部	晶格扩散系数 $D_l$
6. 晶格扩散		晶粒内部	颈部	晶格扩散系数, $D_l$
6. 粘性流动		整体晶粒	颈部	粘度, $\eta$ 、粉体颗粒大小
7. 塑性流动		整体晶粒	颈部	粘度, $\eta$ 、粉体颗粒大小、屈服值
8. 溶解-析出				溶解度,粘度、界面张力、粉体颗粒大小
9. 气相传输	蒸发-凝聚	晶粒表面	颈部	蒸汽压差, $\Delta p$
	气相扩散	晶粒表面	颈部	气相扩散率, $D_g$



# § 5.7 传质机制 比较

表 9-1 传质产生的原因、条件、特点等综合比较

质方式	蒸发-凝聚传质	扩散传质	流动传质	溶解-沉淀传质
原因	压力差 $\Delta P$	空位浓度差 $\Delta c$	应力-应变	溶解度 $\Delta C$
条件	$\Delta P = 10 \sim 1 \text{ Pa}$ $R < 10 \mu\text{m}$	空位浓度 $\Delta c > n_0/N$ $r < 5 \mu\text{m}$	黏性流动 $\eta$ 小 塑性流动 $\tau > f$	1. 可观的液相量 2. 固相在液相中溶解度大 3. 固-液润湿
特点	1. 凸面蒸发, 凹面凝聚 2. $\Delta L/L = 0$	1. 空位与结构基元相对扩散 2. 中心距缩短	1. 流动同时引起颗粒重排 2. $\Delta L/L \propto t$ 致密化速率最高	1. 接触点溶解到平面上沉积; 小晶粒处溶解到大晶粒沉积 2. 传质同时又是晶粒生长过程
工艺控制	温度(蒸气压) 粒度	温度(扩散系数) 粒度	黏度 粒度 界面张力 (屈服值)	黏度 温度(溶解度) 粒度 液相数量 界面张力