

第三十一讲 液相烧结

主讲：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1

液相烧结

- ❖ 凡是有液相参加的烧结都称为液相烧结。
- ❖ 由于粉体中总是含有少量杂质，因而大多数材料在烧结过程中或多或少都会出现一些液相，即使在纯固相体系中，高温下也会出现“接触”熔融的现象。因而纯粹意义上的固相烧结是很难实现的，在材料制备过程中，液相烧结比固相烧结的应用范围更加广泛。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 液相烧结和固相烧结的共同之处在于烧结的推动力都是表面能，烧结过程也是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。
- ❖ 不同点在于：由于流动传质比扩散传质速度快，因而液相烧结通常致密化速率高，可使坯体在比固相烧结低得多的温度下获得致密的烧结体。此外，液相烧结的动力学过程与液相量、液相性质(粘度和表面张力)、液相与固相润湿情况、固相在液相中的溶解度等多种因素密切相关，因此影响液相烧结的因素更加复杂，研究起来非常困难。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

烧结反应

❖ 液相烧结模型

类型	条 件	液 相 数 量	烧 结 模 型	传 质 方 式
	$\theta_{LS} > 90^\circ$	0.01mol% ~	双球	扩散
	$c=0$	0.5mol%		
	$\theta_{LS} < 90^\circ$	少	K ingery	溶解-沉淀
	$c > 0$	多	LSW	溶解-沉淀

θ_{LS} : 固液润湿角 c : 固相在液相中的溶解度

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

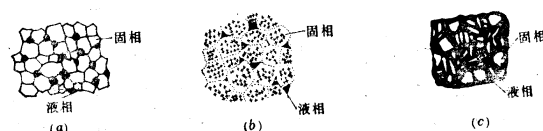
烧结反应

- ❖ K ingery液相烧结模型：在液相量较少时，溶解-沉淀传质过程发生在晶粒接触界面处溶解，通过液相传递扩散到球型晶粒自由表面上沉积。
- ❖ LSW 模型：当坯体内有大量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。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

烧结反应

❖ 液相烧结类型示意图



(a) 固-液不润湿 (b) 固-液润湿，液相量少 (c) 固-液润湿，液相量多

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 传质机理：
- ❖ 1 流动传质
- ❖ (1) 粘性流动：在高温下依靠粘性液体流动而致密化的传质过程。
- ❖ 大多数硅酸盐体的烧结过程是依靠粘性流动实现的。
- ❖ 除了由于在高温下粘性液体出现牛顿型流体的流动而产生传质以外，在固相烧结中晶体内的空位在应力作用下，空位沿着应力方向有规则的流动称为粘性蠕动，这也是流动传质的一种方式。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

对比：

	相同点	区别点
粘性蠕动	在应力作用下，由空位的定向流动而引起。	整排原子沿应力方向移动。
扩散传质		一个质点的迁移

- ❖ 高温下物质的粘性分为两个阶段：
- ❖ 1 相邻颗粒间接触表面增大，接着发生颗粒间粘合作用直至孔隙封闭；
- ❖ 2 封闭气孔的粘性压紧，残留闭气孔逐渐缩小。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 初期动力学方程：(Frankel双球模型)

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

- ❖ η ：液体粘度
- ❖ 由颗粒中心距逼近而引起的收缩：

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta L}{L} = \frac{9\gamma}{4\eta r} t$$

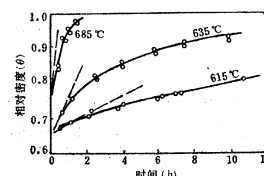
- ❖ 这两个公式仅适用于烧结初期。随着烧结的进行，坯体中的气孔会逐渐缩小为具有半径 r 的封闭气孔，每个气孔内有一个负压力等于 $-2\gamma/r$ ，相当于作用在坯体外面使其致密的一个相等的正压。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 麦肯基推导了带有相同尺寸的孤立气孔的粘性流动坯体内的收缩率关系：

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

- ❖ θ 为相对密度，该方程可用于粘性流动传质全过程。



虚线：根据Frankel双球模型计算结果
实线：根据麦肯基方程计算结果

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 由粘性流动传质动力学方程可以看出决定烧结速率的三个主要参数为：
- ❖ 颗粒起始粒径：颗粒尺寸从 $10\mu\text{m}$ 减小到 $0.1\mu\text{m}$ 烧结速率提高10倍。
- ❖ 粘度：粘度的控制主要通过控制烧结温度的控制实现，对于典型的钠钙硅酸盐玻璃，温度变化 100°C ，粘度变化约为1000倍。如果坯体烧结速率太低，可以尝试使用液相粘度较低的组分加以改善。
- ❖ 表面张力：表面张力由材料本身性质决定。对于硅酸盐玻璃，其表面张力一般不会因变化而发生很大的改变。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ (2) 塑性流动：当坯体中液相量很少时，高温下流动传质不能看成是纯牛顿型流动，而是属于塑性流动型，即只有当作用力超过一定的屈服值 f 时，流动速率才与作用的剪应力成正比。

- ❖ 因此需要对粘性流动的速率方程进行修改：

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

- ❖ η ：作用力超过 f 时液体的粘度。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

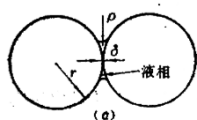
- ❖ 从方程可以看到, θ 值越低, 烧结速率大, 当前式方括号中值为零时, $d\theta/dt$ 为零, 此时的密度就是终点密度。为了提高烧结速率, 应选择较小的 r 、 η 和较大的 γ_s 。
- ❖ 在固态烧结中同样存在塑性流动, 烧结早期表面张力较大, 塑性流动可以靠位错的运动来实现; 烧结后期, 在低应力作用下靠空位自扩散而形成扩散蠕变, 高温下发生蠕变是以位错的滑移或攀移来完成的。
- ❖ 塑性流动机理非常成功的应用在热压烧结的动力学过程。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 2 溶解-沉淀传质过程: 在有固液两相的烧结中, 当固相在液相中具有一定的溶解度时, 这时烧结传质过程就可以通过部分固相溶解而在另一部分固相上沉积, 直至晶粒长大和获得致密的烧结体。
- ❖ 发生溶解-沉淀传质的条件: (1) 显著数量的液相; (2) 固相在液相中有显著的溶解度; (3) 液相能够润湿固相

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 溶解-沉淀传质过程的推动力仍然是颗粒的表面能, 只是由于液相润湿固相, 表面张力以毛细管力的方式使颗粒拉紧。



- ❖ 毛细管力数值为:
- ❖ $\Delta p = 2\gamma_{LV} / r$ r : 为毛细管半径
- ❖ 微米级的颗粒之间约有 $0.1 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 直径的毛细管, 如果其中充满硅酸盐液相, 毛细管压力可达 $12.3 \sim 123 \text{ kg/cm}^2$ 。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 溶解-沉淀传质过程通过以下方式进行:
- ❖ 首先, 随着烧结温度升高, 出现足够的液相, 分散在液相中的固体颗粒在毛细管力的作用下, 颗粒相对移动发生重排, 颗粒的堆积更加紧密;
- ❖ 第二, 被薄的液膜分开的颗粒之间搭桥, 在颗粒点接触处由于存在高的局部应力导致塑性形变和蠕变, 促进颗粒进一步重排;

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 第三, 由于较小的颗粒或颗粒点接触处溶解, 通过液相传质, 在较大的颗粒或颗粒的自由表面上沉积从而出现晶粒长大和晶粒形状的变化, 同时颗粒不断进行重排而致密化; 最后, 如果固液不完全润湿, 此时形成的固体骨架的再结晶和晶粒长大。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 根据传质的不同阶段:
- ❖ (1) 颗粒重排: 这个阶段可以粗略的认为致密化速率是与粘性流动相应, 线收缩与时间大致呈线形关系:

$$\Delta L / L \propto t^{1+x}$$

- ❖ 式中 $1+x$ 的含义是约大于1, 这时考虑到在烧结进行时, 被包裹的小气孔尺寸减小, 作为烧结推动力的毛细管压力增大, 因此略大于1。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 颗粒重排对于坯体致密度的影响取决于液相数量，当液相数量仅足够在覆盖颗粒表面从而在颗粒表面形成一薄层时，颗粒重排使堆积密度提高，但不足以消除气孔。当液相数量超过颗粒边界薄层变形所需的量时，在颗粒重排完成后，固体颗粒约占总体积的60-70%，多余液相可以进一步通过流动传质、溶解-沉淀传质进一步填充气孔。这一阶段通过重排与气孔填充可使收缩率达到总收缩率的60%以上。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ (2) 溶解-沉淀传质：溶解-沉淀传质根据液相量的不同可以有K ingy模型(颗粒在接触点处溶解，自由表面上沉积)或LSW 模型(小晶粒溶解，在大晶粒处沉积)，其原理都是由于颗粒接触点或小晶粒在液相中的溶解度大于自由表面或大晶粒处，在体系中形成化学势梯度 $\Delta\mu$ ， $\Delta\mu = RT \ln a/a_0$ ， a 为凸面或小晶粒表面离子活度； a_0 为平面或大晶粒表面离子活度。
- ❖ 化学势梯度使物质发生迁移，通过液相传递而导致晶粒生长和坯体致密化。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ K ingy推导出溶解-沉淀过程收缩率为：

$$\Delta L / L = \Delta y / r = \left(\frac{K \gamma_{LV} \delta D c_0 V_0}{RT} \right)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3}$$

- ❖ Δy ：中心距收缩距离； K ：常数， γ_{LV} ：液-气相表面张力； D ：被溶解物质在液相中的扩散系数； δ ：颗粒间液膜厚度； c_0 ：固相在液相中溶解度； V_0 ：液相体积； r ：颗粒起始粒度； t ：烧结时间

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ γ_{LV} 、 D 、 δ 、 c_0 、 V_0 均是与温度相关的物理量，因此但烧结温度和起始粒度一定时：

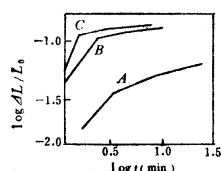
$$\Delta L / L = K t^{1/3}$$

- ❖ 颈部生长速率关系为：

$$x / r = K r^{-2/3} t^{1/6}$$

- ❖ 可以看出溶解-沉淀致密化速率大约与时间 $t^{1/3}$ 成正比。影响溶解-沉淀传质的因素还包括：颗粒起始粒度、粉末特性(溶解度、润湿性等)、液相数量、烧结温度等。
- ❖ 由于固相在液相中的溶解度、扩散系数以及固液润湿性等因素，目前几乎没有确切数据可以利用，因此液相烧结的研究比固相烧结更加复杂。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



MgO+2% 高岭土在
1730°C 烧结情况
MgO 粒度：
A=3μm B=1μm C=0.5μm

- ❖ 从MgO的烧结曲线上可以明显的看到传质的三个阶段，开始阶段为线性，斜率约为1，符合颗粒重排过程方程，第二阶段直线斜率约为1/3，符合溶解-沉淀传质方程，最后阶段曲线趋于水平，坯体接近终点密度。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 在烧结最后阶段，在高温反应中产生的气泡被包入液相形成封闭气孔，只有依靠扩散传质填充气孔，如果气孔内气体不溶入液相，那么随着温度升高，气孔内气压增高并最终抵消了表面张力的作用，此时烧结就终止了。
- ❖ 在溶解-沉淀传质过程中，初始粒度对促进烧结有显著的作用。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 对于LSW 模型，其与K ington模型在烧结速率上的差异为：

$$(dv/dt)_{\text{Kington}} : (dv/dt)_{\text{LSW}} = \delta/h : 1$$

- ❖ δ ：颗粒间液膜厚度，一般估计在 $10^{-3}\mu\text{m}$ ； h ：两颗粒中心相互接近程度， h 随烧结很快就能达到并超过 $1\mu\text{m}$ 。
- ❖ 因此，LSW 烧结机理有着比K ington烧结机理大几个数量级的烧结速率。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

各种传质机理的比较

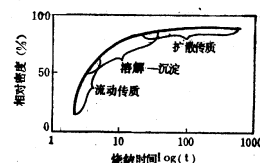
- ❖ 在实际的烧结过程中，上述四种传质机理可以单独或几种传质过程同时进行，但每种传质过程的产生都有其特定条件。
- ❖ 从上面对固态烧结和有液相参与的烧结过程传质机理的讨论中可以看出，烧结是一个非常复杂的过程。我们的讨论仅限于纯固相或纯液相烧结，并假定在高温下不发生固相反应，纯固相烧结中不出现液相，另外对烧结动力学的分析采用了十分简化的双球模型，对于纯固相烧结的氧化物材料或纯液相烧结的玻璃料而言，情况还比较接近。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 然而在实际的材料制备过程中，问题常常要复杂得多，以固相烧结而论，实际上经常是几种可能的传质机理在互相起作用，有时是一种机理起主导作用，有时则是几种机理同时出现。
- ❖ 要掌握和控制烧结过程，必须对烧结全过程的各方面：原料、粒度、粒度分布、成型条件、烧结气氛、温度、烧结时间、添加剂等有充分了解。
- ❖ 烧结条件的改变也会导致传质机理的改变。
- ❖ 例1：BeO 的烧结，在干燥气氛中，主要通过扩散传质，然而当气氛中有比较高的水蒸气压时，则通过蒸发-凝聚的方式。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 例：长石质瓷或滑石质瓷都是有液相参与的烧结，随着烧结的进行，几种传质过程交替发生。



液相烧结的致密化过程

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 例：TiO₂在真空条件的烧结复合体扩散传质，氧空位的扩散为控制因素。但在空气或湿H₂气氛下烧结，则符合塑性流动传质。主要是由于大量空位产生位错，从而导致塑性流动。
- ❖ 事实上，空位扩散和晶体内的塑性流动并不是没有联系的，塑性流动是位错运动的结果，而位错的运动同样可能会导致点缺陷的消失。而处于晶界上的气孔，在剪应力的作用下也可以通过两个晶粒的相对滑移，在晶界上吸收来自气孔表面的空位从而使得气孔消除，因此这两个机理可以在某种程度上协调起来。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

❖ 各种传质机理产生原因、条件、特点

传质	蒸发-凝聚	扩散	流动	溶解-沉淀
原因	压力差 Δp	空位浓度差 Δc	应力-应变	溶解度差 Δc
条件	$\Delta p > 10^{-4} \sim 10^{-5}$ bar $r < 10\mu\text{m}$	空位浓度 $\Delta c > n_0/N$ $r < 10\mu\text{m}$	粘性流动 η 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 $\Delta L/L \ll 1$ ，致密化速率高	1 接触点或微小晶粒溶解，在平面或大晶粒上沉积 2 传质同时又是经历晶粒生长过程
公式				
工艺控制	温度(蒸气压)、 粒度	温度(扩散系数)、 粒度	粘度、粒度	粘度、温度(溶解度)、 粘度、液相数量

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 库钦斯基综合各种烧结过程后，得到烧结的典型方程为： $\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{F(T)}{r^m} t$
- ❖ $F(T)$ 为温度的函数，在不同烧结机制中包含不同的物理常数，如扩散系数、蒸气压、比表面能等等。各种烧结机制的区别在于 m 和 n 值的不同。

传质方式	粘性流动	蒸发-凝聚	体积扩散	晶界扩散	表面扩散
m	1	1	3	2	3
n	2	3	5	5	7

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering