

影响固相反应的因素

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

1

影响固相反应的因素

1、反应物化学组成的影响

化学组成是影响固相反应的内因，是决定反应方向和速度的重要条件。

从热力学角度看，在一定温度、压力条件下，反应自发能进行的方向是自由焓减少 ($\Delta G < 0$) 的过程，而且的负值愈大，该过程的推动力也愈大，沿该方向反应的几率也大。

从结构角度看，反应物中质点间的作用键愈大，则可动性和反应能力愈小，反之亦然。

其次，在同一反应系统中，固相反应速度还与各反应物间的比例有关。如果颗粒相同的 A 和 B 反应生成物 AB，若改变 A 与 B 比例会改变产物层厚度、反应物表面积和扩散截面积的大小，从而影响反应速度。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量，则产物层厚度变薄，相应的反应速度也增加。

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

2

当反应混合物中加入少量矿化剂（也可能是由存在于原料中的杂质引起的），则常会对反应产生特殊的作用。表2列出少量 NaCl 可使不同颗粒尺寸 Na_2CO_3 与 Fe_2O_3 反应的加速作用。

表：NaCl 对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应的作用

NaCl 添加量 (相对于 Na_2CO_3 的%)	不同颗粒尺寸的 Na_2CO_3 转化率百分率		
	0.06-0.088mm	0.27-0.35mm	0.6-2mm
0	53.2	18.9	9.2
0.8	88.6	36.8	22.9
2.2	38.6	73.8	60.1

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

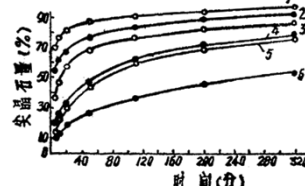
3

2、反应物颗粒及均匀性的影响

颗粒尺寸大小主要是通过以下途径对固相反应起影响的。

1) 物料颗粒尺寸愈小，比表面积愈大，反应界面和扩散截面增加，反应产物层厚度减少，使反应速度增大。

下图表示出不同尺寸的 ZnO 和 Al_2O_3 在 1200°C 时形成速率的影响。



不同尺寸的 ZnO 和 Al_2O_3 在 1200°C 时形成速率的影响

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

4

2) 同一反应物系由于物料尺寸不同，反应速度可能会属于不同动力学范围控制。

例如 CaCO_3 与 MoO_3 反应，当取等分子比成分并在较高温度 (600°C) 下反应时，若 CaCO_3 颗粒大于 MoO_3 ，反应由扩散控制，反应速度主要由随 CaCO_3 颗粒减少而加速。倘若 CaCO_3 与 MoO_3 比值较大， CaCO_3 颗粒度小于 MoO_3 时，由于产物层厚度减薄，扩散阻力很小，则反应将由 MoO_3 升华过程所控制，并随 MoO_3 粒径减少而加剧。

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

5

3、反应温度的影响

温度是影响固相反应速度达到的重要外部条件。一般随温度升高，质点热运动动能增大，反应能力和扩散能力增强。对于化学反应，因其速度常数

$$K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

因此，温度对化学反应的加速作用一般也比对扩散过程为大。

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

6

4、压力和气氛的影响

对不同反应类型，压力的影响也不同。在两相间的反应中，增大压力有助于颗粒的接触面积，加速物质传递过程，使反应速度增加。但对于有液、气相参与达到反应中，扩散过程主要不是通过固体粒子的直接接触实现的。因此提高压力有时并不表现出积极作用，甚至会适得其反。

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

7

5、反应物活性的影响

实践证明，同一物质处于不同结构状态时其反应活性差异甚大。一般说来，晶格能愈高、结构愈完整和稳定的，其反应活性也低。因此，对于难熔氧化物间的反应和烧结往往是困难的。为此通常采用具有高活性的活性固体作为原料。例如 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 反应中，若分别采用轻烧 Al_2O_3 和较高温度煅烧制得的死烧 Al_2O_3 作原料，其反应速度相差近十倍，表明轻烧 Al_2O_3 具有高得多的反应活性。

根据海德华定律，即物质在转变温度附近质点可动性显著增大、晶格松懈和活化的原理，工艺上可以利用多晶转变伴随的晶格重排来活化晶格；或是利用热分解反应和脱水反应形式具有较大比表面和晶格缺陷的初生态或无定形物质等措施提高反应活性。

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

8

第二十八讲 烧 结

主讲人：张骞

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

9

烧结？

通常用烧结收缩、强度、容重、气孔率等物理指标来衡量物料烧结质量的好坏。

宏观定义：一种或多种固体（金属、氧化物、氮化物等）粉末经过成型，在加热到一定温度后开始收缩，在低于熔点温度下变成致密、坚硬的烧结体，这种过程称为烧结。

微观定义：由于固态中分子（或原子）的相互吸引，通过加热，使粉末体产生颗粒粘结，经过物质迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程。

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

烧结的意义

烧结是粉末冶金、陶瓷、耐火材料、超高温材料等部门的一个重要工序。烧结的目的是把粉状物料转变为致密体。这种烧结致密体是一种多晶材料，其显微结构由晶体、玻璃相和气孔组成，烧结过程直接影响显微结构中晶粒尺寸和分布，气孔尺寸和分布以及晶界体积分数等。

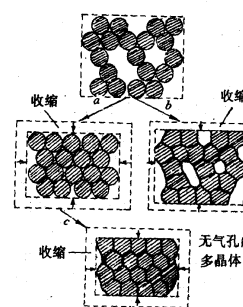
烧结过程可以通过控制晶界移动而抑制晶粒的异常生长或通过控制表面扩散、晶界扩散和晶格扩散而充填气孔，用改变显微结构方法使材料性能改善。

因此，当配方、原料粒度、成型等工序完成以后，烧结是使材料获得预期的显微结构以使材料性能充分发挥的关键工序。

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

11

• 烧结粉末体的宏观变化



粉料成型后形成具有一定外形的坯体，坯体内一般包含百分之几十的气体，而颗粒之间只有点接触

在高温下，颗粒间接触面积扩大，颗粒聚集，颗粒中心距离逼近

逐渐形成晶界，气孔形状变化，体积缩小，从连通的气孔变成各自孤立的气孔并逐渐缩小，最后大部分甚至全部气孔从坯体中排除

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

12

(二) 烧结过程的模型示意图

根据烧结性质随温度的变化，我们可以把烧结过程用图6的模型来表示，以增强我们对烧结过程的感性认识。

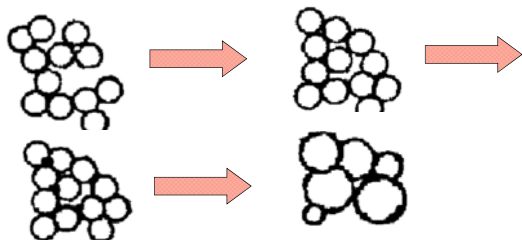
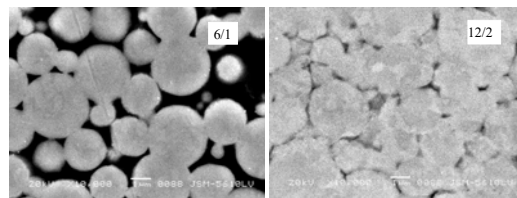


图6 粉状成型体的烧结过程示意图

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

13



a) 烧结前

b) 烧结后

铁粉烧结的SEM照片

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

14

一些概念的异同：

(1) 烧结与烧成

• 烧结

仅仅指粉料经加热而致密化的简单物理过程。

• 烧成

包括各种物理和化学变化：脱水、坯体内气体分解、多相反应、熔融、溶解、烧结等

显然，烧成的含义及包括的范围更宽，一般都发生在多相系统内，烧结仅仅是烧成过程的一个重要部分。

15

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

(2) 烧结与熔融

• 烧结

烧结是在远低于固态物质的熔融温度下进行；
烧结时至少有一组元是处于固态。

• 熔融

熔融时全部组元都转变为液相

烧结和熔融都是由于原子热振动而引起的；

泰曼发现烧结温度 T_s 和熔融温度 T_m 的关系为：

$$\text{金属粉末 } T_s \approx 0.3 \sim 0.4 T_m$$

$$\text{盐类 } T_s \approx 0.57 T_m$$

$$\text{硅酸盐 } T_s \approx 0.8 \sim 0.9 T_m$$

16

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

(3) 烧结与固相反应

• 烧结

可以是只有单组元，也可以是二组元，但两组元之间并不发生化学反应，仅仅是在表面能驱动下，由粉体变成致密体。

• 固相反应

必须至少有两组元参加，并发生化学反应，形成化合物，化合物的结构及性质都不同于两组元。

均在低于材料熔点或熔融温度下进行，过程中自始至终都至少有一相是固态。

实际生产中，烧结、固相反应、熔融往往是同时穿插进行的

17

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

烧结的分类

按照烧结时是否出现液相，可将烧结分为两类：

液相烧结

有液相参与下的烧结，如多组分物系在烧结温度下常有液相出现。

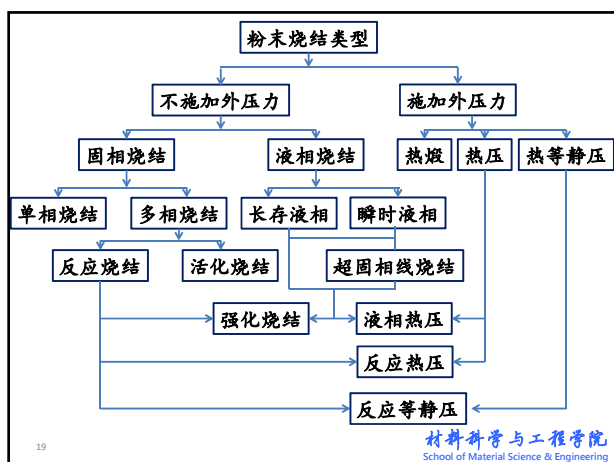
固相烧结

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。

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，放电等离子体烧结，微波烧结等。

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

18



19

第二节 烧结过程及机理

一、烧结过程

首先从烧结体的宏观性质随温度的变化上来认识烧结过程。

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

20

(一) 烧结温度对烧结体性质的影响

图5是新鲜的电解铜粉(用氢还原的), 经高压成型后, 在氢气气氛中于不同温度下烧结2小时, 然后测其宏观性质: 密度、比电导、抗拉强度, 并对温度作图, 以考察温度对烧结进程的影响。

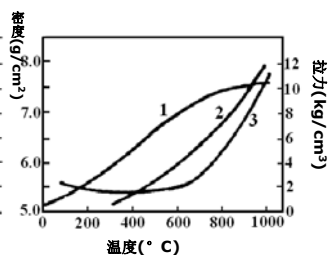


图5 烧结温度对烧结体性质的影响
1—比电导 2—拉力 3—密度

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

21

结果与讨论:

- 1 随烧结温度的升高, 比电导和抗拉强度增加。
- 2 曲线表明, 在颗粒空隙被填充之前(即气孔率显著下降以前), 颗粒接触处就已产生某种键合, 使得电子可以沿着键合的地方传递, 故比电导和抗拉强度增大。
- 3 温度继续升高, 物质开始向空隙传递, 密度增大。当密度达到理论密度的90~95%后, 其增加速度显著减小, 且常规条件下很难达到完全致密。说明坯体中的空隙(气孔)完全排除是很难的。

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

22

烧结过程的三个阶段

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, 密度达到95%以上, 制品强度提高。

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

23

二、烧结推动力

粉体颗粒尺寸很小, 比表面积大, 具有较高的表面能, 即使在加压成型体中, 颗粒间接面积也很小, 总表面积很大而处于较高能量状态。根据最低能量原理, 它将自发地向最低能量状态变化, 使系统的表面能减少。

烧结是一个自发的不可逆过程, 系统表面能降低是推动烧结进行的基本动力。

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

24

表面张力能使凹、凸表面处的蒸气压 P 分别低于和高于平面表面处的蒸气压 P_0 ，并可以用开尔文本公式表达：

$$\text{对于球形表面} \quad \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2M\gamma}{dRT r} \quad (1)$$

对于非球形表面

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{M\gamma}{dRT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2)$$

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。

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

25

如果固体在高温下有较高蒸气压，则可以通过气相导致物质从凸表面向凹表面处传递。此外若以固体表面的空位浓度 C 或固体溶解度 L 分别代替式2中的蒸气压 P ，则对于空位浓度和溶解度也都有类似于式2的关系，并能推动物质的扩散传递。

可见，作为烧结动力的表面张力可以通过流动、扩散和液相或气相传递等方式推动物质的迁移。

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

26

三、烧结机理

(一) 颗粒的粘附作用

(二) 物质的传递

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

27

(一) 颗粒的粘附作用

例子：

把两根新拉制的玻璃纤维相互叠放在一起，然后沿纤维长度方向轻轻地相互拉过，即可发现其运动是粘滞的，两根玻璃纤维会互相粘附一段时间，直到玻璃纤维弯曲时才被拉开，这说明两根玻璃纤维在接触处产生了粘附作用。

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

28

由此可见，粘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，即发生键合而粘附。粘附力的大小直接取决于物质的表面能和接触面积，故粉状物料间的粘附作用特别显著。

水膜的例子，见图8

因此，粘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。

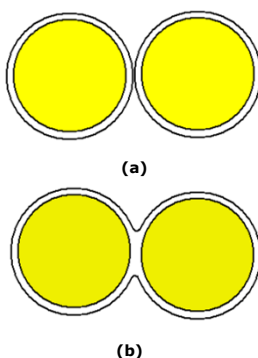


图8被水膜包裹的两固体球的粘附

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

29

(二) 物质的传递

在烧结过程中物质传递的途径是多样的，相应的机理也各不相同。但如上所述，它们都是以表面张力作为动力的。有流动传质、扩散传质、气相传质、溶解—沉淀传质。

1. 流动传质

这是指在表面张力作用下通过变形、流动引起的物质迁移。属于这类机理的有粘性流动和塑性流动。

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

30

粘性流动传质：

若存在着某种外力场，如表面张力作用时，则质点(或空位)就会优先沿此表面张力作用的方向移动，并呈现相应的定向物质流，其迁移量是与表面张力大小成比例的，并服从如下粘性流动的关系：

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

31

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

塑性流动传质：如果表面张力足以使晶体产生位错，这时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。可见塑性流动是位错运动的结果。与粘性流动不同，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(Bingham)型物体的流动规律即，

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

式中， τ 是极限剪切力。

32

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

2. 扩散传质

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。如图7和图8所示，烧结初期由于粘附作用使粒子间的接触界面逐渐扩大并形成具有负曲率的接触区。在颈部由于曲面特性所引起的毛细孔引力 $\Delta p \approx \gamma / \rho$ 。

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

$$C_0 = \frac{n_0}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$$

33

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

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

$$c' = \exp\left[-\frac{\Delta G_f}{kT} + \frac{\gamma \delta^3}{\rho kT}\right]$$

在颈部表面的过剩空位浓度为

$$\frac{c' - c_0}{c_0} = \frac{\Delta c}{c_0} = \exp \frac{\gamma \delta^3}{\rho kT} - 1$$

34

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

一般烧结温度下，

于是

$$\frac{\Delta c}{c_0} \approx \frac{\gamma \delta^3}{kT} \frac{1}{\rho}$$

$$\Delta c = \frac{\gamma \delta^3}{\rho kT} c_0$$

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。

35

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

由于空位扩散既可以沿颗粒表面或界面进行，也可能通过颗粒内部进行，并在颗粒表面或颗粒界面上消失。为了区别，通常分别称为**表面扩散**，**界面扩散**和**体积扩散**。有时在晶体内部缺陷处也可能出现空位，这时则可以通过质点向缺陷处扩散，而该空位迁移到界面上消失，此称为从缺陷开始的扩散。

36

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

3. 气相传质

由于颗粒表面各处的曲率不同，按开尔文公式可知，各处相应的蒸气压大小也不同。故质点容易从高能阶的凸处（如表面）蒸发，然后通过气相传递到低能阶的凹处（如颈部）凝结，使颗粒的接触面增大，颗粒和空隙形状改变而使成型体变成具有一定几何形状和性能的烧结体。这一过程也称蒸发-冷凝。

37

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

4. 溶解—沉淀

在有液相参与的烧结中，若液相能润湿和溶解固相，由于小颗粒的表面能较大其溶解度也就比大颗粒的大。其间存在类似于式3的关系：

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_{SL}M}{\rho RTr}$$

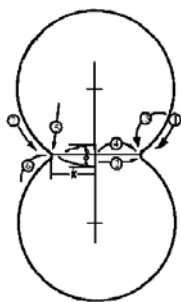
这种通过液相传质的机理称溶解—沉淀机理。

38

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

结果与讨论

烧结的机理是复杂和多样的，但都是以表面张力为动力的。应该指出，对于不同物料和烧结条件，这些过程并不是并重的，往往是某一种或几种机理起主导作用。当条件改变时可能取决于另一种机理。



不同烧结机理的传质途径

39

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