

第三十讲 再结晶和晶粒长大

主讲：张骞

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

第三节 再结晶和晶粒长大

- 在烧结中，坯体多数是晶态粉状材料压制而成，随烧结进行，坯体颗粒间发生再结晶和晶粒长大，使坯体强度提高。所以在烧结进程中，高温下还同时进行着两个过程，再结晶和晶粒长大。尤其是在烧结后期，这两个和烧结并行的高温动力学过程是绝绝对不能忽视的，它直接影响着烧结体的显微结构(如晶粒大小，气孔分布)和强度等性质。

2

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

几个基本概念

- 晶粒生长**是指无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下，连续增大的过程。
- 二次再结晶**(又称晶粒异常生长或晶粒不连续生长)是少数巨大晶粒在细晶消耗时成核长大的过程。
- 晶粒生长与二次再结晶过程往往与烧结中、后期的传质同时进行。

3

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

- 与二次再结晶相对应的**初次再结晶**是指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。这个过程的推动力是基质塑性变形所增加的能量，该能量虽然很小，但足以使晶界发生移动以及晶粒长大。
- 初次再结晶在金属中比较重要，在硅酸盐材料的热加工时塑性变形较小。

4

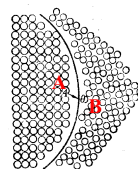
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

❖ 1 晶粒生长

- 在烧结的中、后期，细晶粒会逐渐长大，而一些晶粒的长大过程也是另外一些晶粒的缩小或消失的过程，其结果是导致晶粒的平均尺寸增大。
- 这种晶粒长大并不是通过小晶粒的相互粘结所致，而是晶界移动的结果。
- 晶界两边的物质的自由焓之差是使界面向曲率中心移动的驱动力。
- 小晶粒生长为大晶粒，则使界面面积减少，界面能降低。晶粒尺寸从 $1\mu\text{m}$ 变化到 1cm ，对应的能量变化约为 $0.418\sim 20.9\text{J/g}$ 。

5

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



晶界结构

- 如左图所示晶界结构中，弯曲晶界两边各为一晶粒，对于A晶粒为凸表面，对于B晶粒则为凹表面，A、B之间由于曲率不同而产生的压差为：

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

- γ : 表面张力; r_1 、 r_2 : 主曲率半径

6

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

❖ 由热力学可知，当系统只做膨胀功而不作其他功时： $\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p$

❖ 当温度不变时：

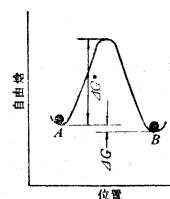
$$\Delta G = V\Delta p = \gamma\bar{V}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

❖ ΔG ：跨越一个弯曲界面的自由焓变化；

❖ \bar{V} ：摩尔体积

❖ 曲率较大的A由于其自由焓高于曲率小的B，位于A中原子存在着向B中跃迁的趋势。

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



原子跃迁的能量变化

❖ 当A中原子到达B并放出 ΔG 的能量后就稳定在B晶粒内，如果这种跃迁不断发生，则晶界就向着A晶粒的曲率中心不断推移并导致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。显然，晶界移动速率与它的曲率有关。

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

❖ 同时，晶界移动速率还与原子跃过晶界的速率相关。原子发生这种跃迁的频率 f 为：

$$f = Pv = v \exp(-\Delta G^* / RT)$$

❖ v ：原子振动频率； P ：获得 ΔG^* 能量的几率

❖ 由于可跃迁的原子的能量是量子化的，即 $E = h\nu$ ，一个原子的平均振动能 $E \approx kT$ ，所以：

$$\nu = E / h = kT / h = RT / Nh$$

❖ h ：普朗克常数； k ：波尔兹曼常数； R ：气体常数； N ：阿伏加德罗常数

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

❖ 因此，原子从A跃迁到B的频率为：

$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh} \exp(-\Delta G^* / RT)$$

❖ 同理，原子从B跃迁到A的频率为：

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp(-\frac{\Delta G^* + \Delta G}{RT})$$

❖ 晶界移动速率： $v = \lambda f$ ， λ ：每次跃迁的距离

$$v = \lambda(f_{AB} - f_{BA}) = \frac{RT}{Nh} \lambda \exp(-\frac{\Delta G^*}{RT}) [1 - \exp(-\frac{\Delta G}{RT})]$$

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

❖ 由于 ΔG 很小，所以有：

$$1 - \exp(-\frac{\Delta G}{RT}) \approx \Delta G / RT$$

❖ 而：

$$\Delta G = V\Delta p = \gamma\bar{V}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

❖ 所以晶界移动速率：

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

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

❖ 可以看出，晶粒生长速率随温度成指数规律增加，因此晶界的移动速率是与晶界曲率以及系统温度相关的，温度升高以及曲率半径小，晶界向曲率中心移动的速率增加。

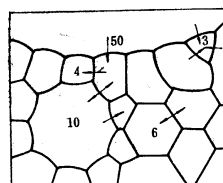
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- ❖ 在由许多晶粒组成的多晶坯体中，晶粒长大的几何学情况可以从三个一般原则推断：
- ❖ (1) 晶界上存在有界面能的作用，因此晶粒形成一个在几何学上类似肥皂泡沫的三维阵列；
- ❖ (2) 晶粒边界上如果都具有基本相同的表面张力，则界面间交角为 120° ，晶粒呈正六边形。实际多晶体系中多数晶粒间界面能不等，因此从一个三界汇合点延伸至另一个三界汇合点的晶界都具有一定的曲率，表面张力将使晶界移向其曲率中心。

13

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

- ❖ (3) 在晶界上的第二相夹杂物(杂质或气泡)，如果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。



多晶坯体中晶粒增长示意图

14

从左图可以看出，大多数晶界都是弯曲的，从晶粒中心往外看，大于六条边的晶粒晶界向内凹，小于六条边的晶粒晶界向外凸。

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

- ❖ 其结果是小于六条边的晶粒缩小，甚至是消失，而大于六条边的晶粒长大，导致平均粒度增大。
- ❖ 对于任何一个晶粒，每条边的曲率半径与晶粒直径 D 成正比，而由表面能引起的晶粒生长速率与晶粒直径成反比： $dD/dt = k'/D$
- ❖ 积分后得到： $D^2 - D_0^2 = kt$
- ❖ D_0 为 $t=0$ 晶粒的平均直径

15

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

当晶粒生长遇到杂质时

- 当晶粒生长遇到杂质时，此时晶粒继续长大的速度不仅反比于晶粒的平均直径 D ，还与杂质的直径 D_g 有关，由于 D_g 与 D 成比例，所以

$$\frac{dD}{dt} = \frac{K'}{D_g} \cdot \frac{K''}{D} = \frac{K'''}{D^2}$$

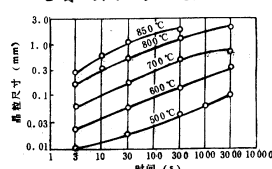
积分得到：

$$D^3 - D_0^3 = Kt$$

16

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

- ❖ 随着颗粒长大， $D \gg D_0$ ，所以： $D = kt^{1/2}$



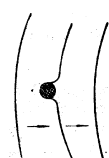
纯黄铜晶粒生长时晶粒尺寸与时间关系

实验表明，对于多数体系， $D=kt^n$ ， $n=1/2-1/3$ ，而且经常更接近 $1/3$ ，这主要是因为通常 D_0 并不比 D 小很多，或由于晶界移动时遇到杂质或气孔而限制了晶粒的生长。

17

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

- ❖ 从理论上说，在经过足够长的烧结时间后，应当可以将一个多晶材料烧结至一个单晶。但实际上由于存在第二相夹杂物如杂质、气孔等的阻碍作用，使晶粒长大受到阻止。



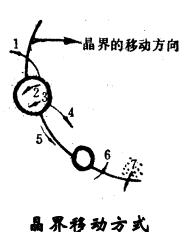
界面通过夹杂物时的形状变化

18

- ❖ 为了通过夹杂物，界面能被降低，降低的量正比于夹杂物的横截面积。通过夹杂物后，弥补界面又要付出能量，结果使得界面继续前进的能力减弱，界面变得平直，晶粒生长逐渐停止。

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

❖ 晶体中晶界的移动可以通过七种方式进行：



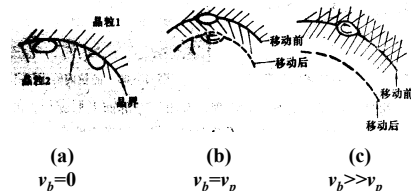
晶界移动方式

- ❖ 1 气孔靠晶格扩散迁移
- ❖ 2 气孔靠表面扩散迁移
- ❖ 3 气孔靠气相传递
- ❖ 4 气孔靠晶格扩散聚合
- ❖ 5 气孔靠晶界扩散聚合
- ❖ 6 单相晶界本征迁移
- ❖ 7 存在杂质牵制晶界移动

19

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

❖ 当晶界移动遇到气孔时会出现三种情况：



晶界移动遇到气孔时的情况
 v_b : 晶界移动速率 v_p : 气孔移动速率
 \rightarrow 晶界移动方向 ... 气孔移动方向

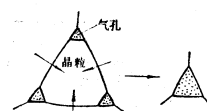
20

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

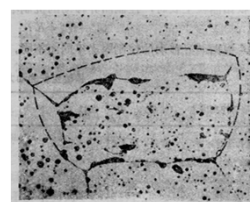
- ❖ 当晶界遇到气孔时出现三种情况，气孔在界面上是随晶界移动还是阻止晶界移动，与晶界曲率大小有关，也与气孔直径、数量、气孔作为空位源向晶界扩散的速率、气体内压力大小等因素有关。
- ❖ 在烧结初期，晶界上气孔数目很多，气孔牵制了晶界的移动。此时晶界移动速率取决于界面气孔的迁移率、气孔数量和晶界移动的驱动力。
- ❖ 在烧结中、后期，如果温度控制适当，可以出现晶界带动气孔一起移动，使气孔保持在晶界上，气孔可以利用晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失。

21

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



气孔在三晶交界处汇集



Al_2O_3 烧结时晶界移动同时使气孔排除

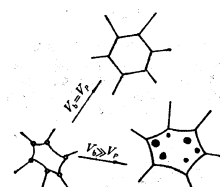
22

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

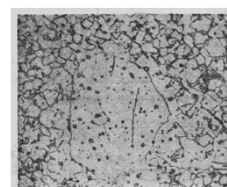
- ❖ 烧结到 $v_b = v_p$ 时，烧结过程已经接近完成，此时严格控制温度以继续维持 $v_b = v_p$ 是非常必要的，如果不断升高温度，由于晶界移动速率随温度成指数增加，必然导致 $v_b >> v_p$ ，结果晶界将越过气孔，一旦气孔被包入晶粒内部，就只能通过体扩散来排除，这是非常困难的。

23

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



❖ 晶界移动与坯体致密化关系



晶粒内的小气孔群

24

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

- ❖ 在烧结初期，由于界面曲率很大，晶界迁移驱动力高，气孔很容易被遗留在晶体内部，在晶粒中心可以观察到小气孔群，在烧结后期，若局部温度过高或者以个别大颗粒为核出现二次再结晶，由于晶界移动太快，也会把气孔包入晶粒内。
- ❖ 晶粒内的气孔不仅使坯体难以充分致密化，而且还会严重影响材料的各种性能，因此在烧结过程中控制晶界移动速率是非常重要的。

25

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

- ❖ 影响晶粒生长的另一个因素是液相的存在。如果在界面上形成少量液相，则使界面移动的推动力降低以及扩散距离增加。
- ❖ 如果液相润湿晶界，则形成两个新的固-液界面，界面的推动力为：

$$\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)_A - \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)_B$$

- ❖ 这显然比纯固相时的 $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ 要小。

26

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

- ❖ 在出现液相时，发生溶解、扩散、跨过液膜、沉积等作用比单纯固相中跨越界面更慢，因此少量液相可以起到抑制晶粒长大的作用。
- ❖ 例： Al_2O_3 烧结中，加入少量石英、粘土，可以产生少量硅酸盐液相，阻止晶粒过分生长。
- ❖ 但如果在坯体中产生大量液相时，则可以促进晶粒生长以及导致二次再结晶。

27

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

- ❖ Zener对极限晶粒直径 D_1 给出了一个粗略的估计： $D_1 \approx d/f$
- ❖ D_1 的含义为当晶粒直径超过这个数值后，在晶界上有夹杂物或气孔时，晶粒的均匀生长将不能继续进行。
- ❖ d ：夹杂物或气孔的平均直径； f ：夹杂物或气孔的体积分数

28

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

- ❖ 在烧结初始阶段， f 值非常大，因此晶粒的初始直径 D_0 总是大于 D_1 ，也就是说，在这个阶段晶粒是不长大的。
- ❖ 随着烧结的进行， d 值逐渐增大，而 f 值逐渐减小， D_1 值增大并使得 $D_1 > D_0$ ，晶粒开始均匀长大，直至 $D_1 = D_0$ 。
- ❖ 根据Zener公式，为了有效地阻止晶粒过分长大，第二相掺杂物或气孔的直径要小，而相应的体积分数要大。

29

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

- ❖ 在烧结过程中，如果没有采取额外的消除气孔的措施，根据Zener公式可以计算当坯体内气孔率达到约10%时，晶粒就停止生长，此时 $D_1 = 10d$ 。这也是普通烧结过程中坯体的终点密度总是低于理论密度的原因。

30

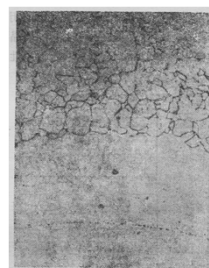
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

❖ 2. 二次再结晶

- ❖ 当正常晶粒生长由于夹杂物或气孔等的阻碍作用而停止以后，如果在均匀基相中有若干较大且有很多条边的晶粒，由于该晶粒比邻近晶粒的边界多得多，晶界曲率较大，因此其晶界可以越过气孔或夹杂物进一步向邻近小晶粒的曲率中心推进，从而使得这些大晶粒成为二次再结晶的核心，不断吞并周围的小晶粒而异常长大。直至与邻近大晶粒接触为止。

31

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



晶粒大小均匀的 Al_2O_3
基质中异常长大的晶粒

32

- ❖ 二次再结晶的推动力是大晶粒界面与邻近的高表面能和小曲率半径的小晶粒的晶面相比有较低的表面能，在表面能的驱动下，大晶粒界面相曲率半径小的晶粒中心推移，导致大晶粒进一步长大和小晶粒消失。

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

❖ 晶粒生长与二次再结晶的区别：

- ❖ 晶粒生长是坯体内晶粒尺寸的均匀生长，不存在晶核，界面处于平衡状态，界面上没有应力，气孔维持在晶界上或晶界交汇处，服从Zener公式；
- ❖ 二次再结晶是个别晶粒异常长大，存在晶核，大晶粒的界面上有应力存在，气孔被包裹在晶粒内部，不服从Zener公式。

33

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

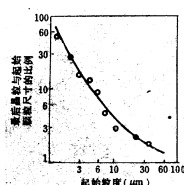
- ❖ 二次再结晶的晶粒长大速率由成核速率和生长速率两者决定。

- ❖ 在细晶粒基相中，少数晶粒比平均晶粒尺寸大，这些大晶粒成为二次再结晶的晶核。大晶粒的生长速率开始取决于晶粒的边数，当长大到一定程度时，晶粒直径(d_g)远远大于基质晶粒平均尺寸(d_m)， $d_g \gg d_m$ 时，曲率由基质晶粒尺寸决定，并正比于 $1/d_m$ 。此时若基质晶粒尺寸保持不变，则长大速率为一常数。

34

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

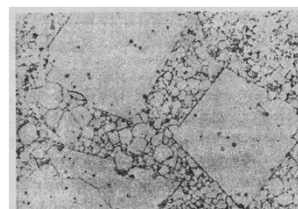
- ❖ 对于由细粉制备多晶体，二次再结晶的程度受起始颗粒大小的影响。大的起始颗粒大小相应的晶粒长大要小得多。



BeO在2000°C保温30min
晶粒生长率与原始粒度关系

35

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



多晶尖晶石中的自形颗粒
大晶粒界面平直

36

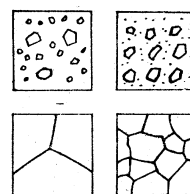
- ❖ 在二次再结晶中，有时大晶粒的界面十分平直，这表明界面能除了与界面曲率、表面张力有关以外，与晶体的择优取向也有关系。

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

- ❖ 从工艺控制的角度考虑,造成二次再结晶的原因主要是原料起始粒度不均匀和烧结温度偏高造成,另外坯体成型压力不均匀、局部有均匀液相产生也会导致二次再结晶。温度过高会导致晶界迅速移动而使得位于晶界上的气孔包入大晶粒内,继续升高温度会形成烧结体鼓胀现象。
- ❖ 烧结体中的大晶粒由于受到周围晶粒的应力作用或由于本身容易产生缺陷,使得在大晶粒内容易出现隐裂纹,导致材料力学、电学等性能的劣化。

37

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



(a) 原始粉料细而不均
(b) 原始粉料粗而均匀

38

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

- ❖ 通常扩散过程的致密化过程是连续进行的,知道气孔率达到约10%左右,这时由于二次再结晶引起晶粒异常生长,导致致密化速率急剧下降。为了获得更高的致密化程度,抑制二次再结晶是非常重要的。通常的方法是引入能够抑制晶界移动的添加剂。
- ❖ 例: Al_2O_3 中加入 MgO ; Y_2O_3 中加入 ThO_2 , ThO_2 中加入 CaO 等,添加物可以抑制烧结过程中的晶界移动,从而加速了气孔排除,由此可以获得接近理论密度的透明烧结体。

39

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

- ❖ 对于磁性材料的烧结,为了获得优良的导磁率,希望获得大而定向的多晶烧结体。此时二次再结晶反而是有益的。
- ❖ 在成型时利用高强磁场,使颗粒定向排列,烧结时控制大晶粒的形成与长大,从而获得高导磁率的烧结体。

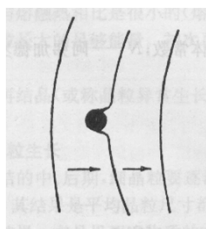
40

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

晶粒生长影响因素

1) 夹杂物如杂质、气孔等阻碍作用

晶界移动时遇到夹杂物如图14-16所示。晶界为了通过夹杂物,界面能就被降低,降低的量正比于夹杂物的横截面积。通过障碍以后,弥补界面又要付出能量,结果使界面继续前进能力减弱,界面变得平直,晶粒生长就逐渐停止。



41

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

2) 温度的影响

晶粒生长速率随温度成指数规律增加。温度升高,晶界向其曲率中心移动的速率也愈快。

42

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

3) 晶粒界面曲率半径的影响

晶粒生长速率与晶粒界面曲率半径成反比，曲率半径愈小，晶界向其曲率中心移动的速率也愈快。

43

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

4) 晶界上液相的影响

少量液相可以起到抑制晶粒长大的作用。例如 95%Al₂O₃中加入少量石英、粘土，使之产生少量硅酸盐液相，阻止晶粒异常生长。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。

44

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

5) 气孔内压力的影响

随着烧结的进行，气孔逐渐缩小，而气孔内的气压不断增高，当气压增加至 $2\gamma/r$ 时，即气孔内气压等于烧结推动力，此时烧结就停止了。如果继续升高温度气孔内气压大于 $2\gamma/r$ ，这时气孔不仅不能缩小反而膨胀，对致密化不利。

如要达到坯体完全致密化，获得接近理论密度的制品，必须采用气氛或真空烧结和热压烧结等方法。

45

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

6) 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：

$$D_l \propto d / V$$

式中 d 是夹杂物或气孔的平均直径， V 是夹杂物或气孔的体积分数。烧结达到气孔的体积分数为10%时，晶粒长大就停止了。因此普通烧结中坯体终点密度低于理论密度。

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

晶界在烧结中的应用

作用：晶界上原子排列疏松混乱，在烧结传质和晶粒生长过程中晶界对坯体致密化起着十分重要的作用。

- 1) 晶界是气孔（空位源）通向烧结体外的主要扩散通道，是排除气体的通道。
- 2) 在离子晶体中，晶界是阴离子快速扩散的通道。

47

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

- 3) 晶界上溶质的偏聚可以延缓晶界的移动，加速坯体致密化。

为了从坯体中完全排除气孔获得致密烧结体，空位扩散必须在晶界上保持相当高的速率。只有通过抑制晶界的移动才能使气孔在烧结的始终都保持在晶界上，避免晶粒的不连续生长。利用溶质易在晶界上偏析的特征，在坯体中添加少量溶质（烧结助剂），就能达到抑制晶界移动的目的。

- 4) 晶界对扩散传质烧结过程是有利的。

48

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