

第三十二讲 特种烧结方法

主讲：张骞

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

1

特种烧结方法

- 1 热压烧结
- 2 活化烧结
- 3 等静压烧结
- 4 真空烧结
- 5 反应烧结
- 6 高温自蔓延烧结
- 7 放电等离子烧结
- 8 电火花烧结
- 9 超高压烧结
- 10 微波烧结

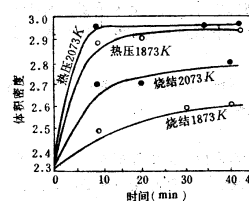
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2

热压烧结

- ❖ 在烧结的同时加上一定的外压力称为热压烧结。
- ❖ 普通烧结(无压烧结)的烧结体一般还存有小于5%的气孔，这是因为一方面随着气孔的收缩，气孔内的气压逐渐增大而抵消了作为推动力的界面能的作用，另一方面封闭气孔只能由晶格内扩散物质填充。

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



BeO 普通烧结与热压烧结
体积密度比较

- ❖ BeO 采用普通烧结即使在1800℃也很难完全致密，而采用热压烧结，不仅烧结速率提高，烧结密度也可以达到理论密度的99-100%。

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

- ❖ 对于以共价键为主的材料如碳化物、硼化物、氮化物等，由于它们在烧结温度下具有高的分解压力和低的原子迁移率，因此是采用无压烧结是很难致密化的。
- ❖ 例：BN 粉末，采用等静压在2000kg/cm²压力下成型，在2500℃下无压烧结相对密度仅能达到0.66，而外加250kg/cm²压力进行热压烧结，在1700℃就能获得相对密度为0.97的致密烧结体。

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

- ❖ 热压烧结对于提高材料的致密度以及降低烧结温度有着显著的作用。
- ❖ 一般无机非金属材料 $T_{\text{普通烧结}} \approx 0.7-0.8 T_{\text{熔}}$ ，而 $T_{\text{热压}} \approx 0.5-0.6 T_{\text{熔}}$ 。但上述关系并非绝对的， $T_{\text{热压}}$ 还与外加的压力有关。
- ❖ 例：MgO 的熔点为2800℃，用0.05μm 的 MgO 在1400kg/cm²的压力下仅在800℃就能烧结，此时 $T_{\text{热压}}$ 约为0.33 $T_{\text{熔}}$ 。

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

- ❖ 由于在实际应用中对材料提出了各种苛刻的要求，而热压烧结在制备无气孔多晶透明无机材料方面以及控制材料显微结构上与无压烧结相比有着无可比拟的优越性，因此热压烧结的应用范围越来越广泛。
- ❖ Murry根据塑性流动烧结理论，认为热压烧结与普通烧结后期闭气孔缩小的致密化阶段相似，所不同的是普通烧结中闭孔表面所受的力为 $2\gamma/r$ ；而在热压烧结中还有一个外压力 P ，此时闭孔内受到的压力为 $(P+2\gamma/r)$ 。

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

- ❖ 此时压块受到的压力为：

$$\frac{\gamma}{r} \left(1 + \frac{P \times r}{2\gamma} \right)$$

- ❖ 用上式取代塑性烧结动力学方程中的 γ/r 项：

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

- ❖ 式中符号含义与塑性烧结动力学方程一致。

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

- ❖ 热压烧结同样存在终点密度，终点时有 $d\theta/dt=0$ ，由于 $\frac{3\gamma}{2\eta r} \left(1 + \frac{P \times r}{2\gamma} \right)$ 有确定值，仅当：

$$1 - \frac{fr}{\sqrt{2}\gamma \left(1 + \frac{P \times r}{2\gamma} \right)} \ln \left(\frac{1}{1-\theta_0} \right) = 0$$

- ❖ 时，有 $d\theta/dt=0$ 成立。 θ_0 为终点密度。

- ❖ 整理上式得到：

$$\ln \left(\frac{1}{1-\theta_0} \right) = \frac{\sqrt{2}\gamma}{fr} \left(1 + \frac{P \times r}{2\gamma} \right) = \frac{\sqrt{2}\gamma}{fr} + \frac{P}{\sqrt{2}f}$$

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

- ❖ 由于热压烧结比普通烧结又增加了外压力的因素，所以致密化机理更加复杂，很难用一个统一的动力学描述所有材料的热压烧结过程。根据目前的实验研究结果，可以认为热压烧结的致密化过程大致有三个连续过渡的阶段：

- ❖ 1 微流动阶段：热压烧结初期，颗粒相对滑移、破碎和塑性变形，类似常压烧结的颗粒重排。此阶段具有最快的致密化速率，其速率取决于粉末粒度、形状和材料的屈服强度。此阶段的线收缩可以表示为： $\Delta L/L \propto t^n$ (n 为0.17~0.58)

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

- ❖ 2 塑性流动阶段：类似常压烧结后期间孔收缩阶段，以塑性流动传质为主，致密化速率减慢，动力学方程可以用Murry热压烧结方程表示。
- ❖ 3 扩散阶段：此时已接近终点密度，以扩散控制的蠕变为主要传质方式。其动力学方程满足柯瓦尔钦科利用气孔在非压缩性粘性介质中的模型以及蠕变理论，考虑了晶粒尺寸以及晶界的影响后导出的方程。

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

活化烧结

- ❖ 采用某些物理或化学处理使得烧结温度降低、烧结速率加快，或使烧结体的密度或其它性能提高的烧结方法称为活化烧结。
- ❖ 关于活化烧结命名目前尚有争议，部分学者认为烧结就其本质而言是扩散蠕变，要发生这一过程粉末本身已经被活化。一般认为活化烧结是相对于正常烧结而言，所谓“活化”的粉末比“非活化”的粉末具有较多的宏观或微观缺陷，宏观缺陷表现为存在于颗粒表面的如粉末的粗糙度、表面微裂纹等，微观缺陷即晶体内的各种缺陷。

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

- ❖ 就活化烧结的热力学本质而言，如果烧结的活化能降低，就可以加速烧结反应。

$$\ln k = A - Q/RT$$

- ❖ 根据烧结反应速率与活化能关系可以看出，要增加烧结反应速率有三个途径：
- ❖ 1 降低活化能；2 升高烧结温度，这对于一般烧结均适用，故不算活化烧结；3 增大A值
- ❖ A值反映了反应物发生反应的“频率因素”，比如在烧结中，增加粉末的接触面积可以促进反应，但这并不改变反应的活化能，严格意义上不属于“活化”而应称为“强化”。

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

- ❖ 广义上活化烧结包括降低活化能以及增大A值的强化过程。

- ❖ 通过对粉体的化学和物理作用而使粉体缺陷增加从而降低活化能的方法可以分为物理活化法和化学活化法两种
- ❖ 物理活化法是通过高的静态和动态压力而使粉体获得缺陷的方法。最常用的是机械振动。

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

- ❖ 例：AlN是非常难以致密化的共价键材料，通过机械振动可以获得比表面积为7.5m²/g的AlN粉，在1800-2000°C的N₂气氛中无压烧结就可获得接近理论密度的烧结体。

- ❖ 动态加压有爆炸加压法，在特殊的容器内，利用爆炸产生的冲击波制备AlN，其压力可达136kbar，爆炸冲击波前沿温度为1200°C，压力为60~90kbar，作用时间仅为6~12×10⁻⁶s。爆炸冲击波经过粉体时，颗粒被反复的冲击，使其产生压碎、变形，内部缺陷增加，获得的粉体很容易被烧结。

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

- ❖ 化学活化法是通过化学反应是粉体获得结构缺陷的方法。

- ❖ 例如在火焰、电弧等离子体内注入卤化物BCl₂、SiCl₄使其气化，再通入氮或碳氢化合物气体，强制反应并骤冷，可以获得比表面积很大的BN、Si₃N₄等粉末，粒度仅为100~600Å。

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

- ❖ 关于活化烧结的原理，一般认为是由于粉末颗粒非常细时，当两个表面彼此可能接近到一个或两个原子间距，这时粉体间存在着非常大的粘附力，其作用范围大约为50Å，这样在粉体的接触点处产生的附加压力可以达到10⁵个大气压，使烧结的推动力大大提高，从而促进致密化。

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

热等静压烧结(Hot Isostatic Pressing)

- ❖ 将粉体压坯或装入包套的粉体放入高压容器中，在高温和均衡的气体压力(几十到上百MPa)作用下，烧结成致密的烧结体。
- ❖ 热等静压(HIP)烧结采用高温 高压气体作压力传递介质，具有各向均匀受热、受力之优点，很适合形状复杂制品的烧结。

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

真空烧结(Vacuum Sintering)

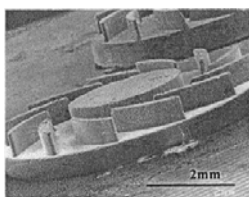
- ❖ 将粉体压坯放入到真空炉中进行烧结。真空烧结有利于粘结剂的脱除和坯体内气体的排除，有利于实现高致密化。

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

反应烧结(Reaction Sintering)

- ❖ 这是通过气相或液相与基体材料相互反应而导致材料烧结的方法。最典型的代表性产品是反应烧结碳化硅和反应烧结氮化硅制品。此种烧结优点是工艺简单，制品可稍微加工或不加工，也可制备形状复杂制品。缺点是制品中最终可能有残余未反应物，结构不易控制，太厚制品不易完全反应烧结。
- ❖ 除碳化硅、氮化硅反应烧结外，最近又出现反应烧结三氧化二铝方法，可以利用Al粉氧化反应制备 Al_2O_3 和 Al_2O_3 -Al复合材料，材料性能好。

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



- ❖ 利用反应烧结技术制备的 Si_3N_4 微型转子

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

高温自蔓延(SHS)烧结

- ❖ SHS(Self-combustion High Temperature Sintering)也称燃烧合成技术，是利用物质间的化学反应放出的热量，使合成反应自行持续进行直至反应结束并烧结，从而在很短的时间内合成所需材料烧结体的一种低成本制造的新技术。

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

- ❖ 此项技术最突出的优点是其制备工艺相对简单，使用的设备也比较简单，同时合成过程时间短，生成效率高。因为自蔓延高温合成其本身是一个极短的过程，从反应被引发到燃烧结束整个过程只需几秒钟到几分钟，所以这是传统烧结方法无法比拟的，另外，因反应过程时间短，所以燃烧合成时对气氛环境的要求不高。其次利用此项技术生成的合成产物污染少，产物纯度高，反应过程的高温可蒸发掉低沸点杂质，所以得到的产物纯度比较高。

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

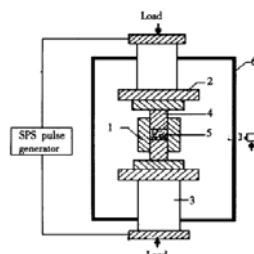
- ❖ 由于升温 and 冷却速度很快，易于存在高浓度缺陷和非平衡结构，反应后可获得高活性的亚稳态产物，结合传统的熔铸、挤压等技术还可以得到形状复杂的近无加工余量的零部件。由于此项技术制备工艺相对简单，因此制造成本低廉，只有传统方法费用的30%到45%。

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

- ❖ 自蔓延高温合成结合气相等静压致密化技术把SHS过程与气相等静压作用结合起来,利用燃烧反应产生的高温,在燃烧合成同时,对高温产物进行气相等静压,可制备接近无余量的形状复杂的陶瓷部件。该工艺的烧结温度是常规陶瓷制备方法无法达到的,烧结时可以无需加入助烧剂,这样可以大大提高产物的高温性能。同时,该工艺在气相等静压时可以不使用外包套,非常适合制造形状复杂的陶瓷零部件,如涡轮机叶片,发动机喷管等,可大幅度降低陶瓷的制造、加工成本。

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

放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintering)



- ❖ 1 石墨模具
- ❖ 2 石墨压片
- ❖ 3 电极
- ❖ 4 冲压塞
- ❖ 5 样品
- ❖ 6 真空腔
- ❖ 7 光学高温计

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

- ❖ SPS与热压(HP)有相似之处,但加热方式完全不同,它是一种利用通-断直流脉冲电流直接通电烧结的加压烧结法。
- ❖ 通-断式直流脉冲电流的主要作用是产生放电等离子体、放电冲击压力、焦耳热和电场扩散作用。在SPS烧结过程中,电极通入直流脉冲电流时瞬间产生的放电等离子体,使烧结体内部各个颗粒均匀地自身产生焦耳热并使颗粒表面活化。与自蔓延(SHS)和微波烧结法类似,SPS是有效利用粉末内部的自身发热作用而进行烧结的。

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

- ❖ 这种放电直接加热法热效率极高,放电点的弥散分布能够实现均匀加热,因而容易制备出均质、致密、高质量的烧结体。SPS烧结过程可以看作是颗粒放电、导电加热和加压综合作用的结果。除加热和加压这两个促进烧结的因素外,在SPS技术中,颗粒间的有效放电可产生局部高温,可以使表面局部熔化、表面物质剥落;高温等离子的溅射和放电冲击清除了粉末颗粒表面杂质(如去除表层氧化物等)和吸附的气体。电场的作用还可以加快扩散过程。

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

- ❖ SPS的优势:加热均匀;升温速度快;烧结温度低;烧结时间短;产品组织细小均匀,能保持原材料的自然状态;可以得到高致密度的材料;可以烧结梯度材料以及复杂形状器件等。
- ❖ 与HP和HIP相比,SPS装置操作简单、不需要专门的熟练技术。
- ❖ SPS在材料制备中的应用
- ❖ 目前在国外,尤其在日本开展了较多用SPS制备新材料的研究,部分产品已投入生产。除了制备材料外,SPS还可进行材料连接。

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

- ❖ 近几年来利用SPS制备新材料的研究主要集中在:陶瓷、金属陶瓷、金属间化合物、复合材料、纳米材料和功能材料等方面。其中研究最多的是功能材料,包括热电材料、磁性材料、功能梯度材料、复合功能材料和纳米功能材料等。对SPS制备非晶合金、形状记忆合金、金刚石等也作了尝试并取得了较好的结果。
- ❖ 功能梯度材料的成分是梯度变化的,各层的烧结温度不同,利用传统的烧结方法难以一次烧成。利用CVD、PVD等方法制备梯度材料,成本很高,也很难实现工业化。

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

- ❖ 采用阶梯状的石墨模具，由于模具上、下两端的电流密度不同，因此可以产生温度梯度。利用SPS在石墨模具中产生的梯度温度场，只需要几分钟就可烧结好成分配比不同的梯度材料。

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

电火花烧结(Electro Discharge Sintering)

- ❖ 也称电火花压力烧结。它是利用粉末间火花放电，产生高温并同时施加压力的烧结方法。其特点是烧结时间短，可在几秒至几分钟内完成。
- ❖ 目前主要用来生产金属陶瓷如碳化物、TiN, AlN等。某些高温复合材料，如硼化钛--硼化铝等亦采用此法。电火花烧结不利用模具作为电阻发热，而是直接对原料通以25%高频交流和75%直流相叠加的电流，使粉末原料产生火花放电而发热。此法缺点是设备比较复杂，要求有专用的电火花烧结机。

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

超高压烧结(Ultra High-pressure Sintering)

- ❖ 采用数万兆帕的压力下，高温烧结的一种工艺方法，与合成金刚石的方法类似。在烧结金刚石和C-BN时采用这种方法；在其他难烧结物质的研究中，也采用此法。
- ❖ 其原理跟热压烧结基本一致，但可以大幅降低烧结温度。

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

微波烧结(M icrowave Sintering)

- ❖ 利用材料吸收的微波能转化为材料内部分子的动能和热能，使材料整体同时均匀加热而达到烧结目的的工艺方法。它具有加热均匀，加热和烧结速度快，降低烧结温度，节省能源和使材料晶粒细化，性能提高等优点。

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

- ❖ 材料的微波烧结开始于20世纪60年代中期，W. R. Tinga首先提出了陶瓷材料的微波烧结技术。
- ❖ 研究结果表明，微波辐射有促进致密化，促进晶粒生长，加快化学反应等效应。因为在烧结中，微波不仅仅只是作为一种加热能源，微波烧结本身也是一种活化烧结过程。
- ❖ 高纯 Al_2O_3 微波烧结过程中的表现活化能 E_a 仅为170kJ/mol，而在常规烧结中 $E_a=575\text{kJ/mol}$ ，由此可推测微波促进了原子的扩散。利用 ^{18}O 示踪法测量 Al_2O_3 单晶的扩散过程，也证明微波加热条件下扩散系数高于常规加热时的扩散系数。

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

- ❖ 另外微波场具有增强离子电导的效应。高频电场能促进晶粒表层带电空位的迁移，从而使晶粒产生类似于扩散蠕动的塑性变形，从而促进烧结的进行。
- ❖ 微波烧结特点：
- ❖ 整体加热性：
- ❖ 由于微波的体积加热，得以实现材料中大区域的零梯度均匀加热，使材料内部热应力减少，从而减少开裂、变形倾向。同时由于微波能被材料直接吸收而转化为热能，所以，能量利用率极高，比常规烧节能80%左右。

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

- ❖ 升温速度快，烧结时间短：
- ❖ 某些材料在温度高于临界温度后，其损耗因子迅速增大，导致升温极快。另外，微波的存在降低了活化能，加快了材料的烧结进程，缩短了烧结时间。短时间烧结晶粒不易长大，易得到均匀的细晶粒显微结构，内部孔隙少，空隙形状比传统烧结的圆，因而具有更好的延展性和韧性。同时，烧结温度亦有不同程度的降低。

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

- ❖ 可对物相进行选择加热：
- ❖ 由于不同的材料、不同的物相对微波的吸收存在差异，因此，可以通过选择性和加热或选择性化学反应获得新材料和新结构。还可以通过添加吸波物相来控制加热区域，也可利用强吸收材料来预热微波透明材料，利用混合加热烧结低损耗材料。
- ❖ 此外，微波烧结还有易于控制、安全、无污染等特点。

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

影响烧结的因素

39

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

❖ 1 粉末的粒度

- ❖ 粒度降低可以增加烧结推动力，缩短原子扩散距离，增加在液相中的溶解度，因此减小初始粒度可以起到加快致密化速率、降低烧结温度的作用。
- ❖ 然而太细的颗粒表面活性强，容易吸附大量气体或杂质离子，而且这些吸附的气体很难脱附，反而会妨碍颗粒之间的相互接触而阻碍烧结。
- ❖ 太细的颗粒还容易导致二次再结晶。
- ❖ 粒度应该根据具体的烧结条件而选择。

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

❖ 2 添加剂的作用

- ❖ 固相烧结中，少量添加剂可以通过与主晶相形成固溶体增加缺陷量促进烧结；液相烧结中，添加剂可以通过改变液相性质如粘度、组成等促进烧结。

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

- ❖ A 添加剂与烧结体形成固溶体
- ❖ 固溶体的形成导致主晶相晶格畸变，缺陷增加，增加了结构基元的扩散速率而促进烧结。
- ❖ 一般来说形成有限固溶体比形成连续固溶体更能促进烧结。添加剂离子的化合价与离子半径与烧结体的化合价、离子半径相差越大，晶格畸变程度越大，对烧结的促进作用越明显。
- ❖ 例： Al_2O_3 烧结时，加入 3% Cr_2O_3 形成连续固溶体时在 1860°C 烧结，而加入 1~2% TiO_2 只需要在 1600°C 左右就可以烧结致密化。

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

- ❖ B 添加剂与烧结体形成化合物
- ❖ Al_2O_3 烧结时, 为了抑制二次再结晶, 通常加入少量 MgO 或 MgF_2 , 高温下形成镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 包裹在 Al_2O_3 晶粒表面, 抑制了晶界移动速率, 对于促进致密化有显著作用。
- ❖ C 添加剂起阻止多晶转变作用
- ❖ ZrO_2 由于烧结过程中发生多晶转变导致异常热膨胀使样品发生开裂, 难以烧结。加入 5% CaO 后, 抑制了晶型转变, 同时增加了阴离子空位, 使烧结易于进行。

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

- ❖ D 添加剂与烧结体形成液相
- ❖ 添加剂与烧结体中某些组分在烧结温度下可以生成液相, 由于在液相中扩散传质阻力小, 流动传质速率快, 因而降低了烧结温度并提高了坯体致密化速率。
- ❖ 95- Al_2O_3 : Al_2O_3 中加入 5% CaO 、 SiO_2 , 在 $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ 时, 由于生成 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 液相, 在 1540°C 就能烧结。

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

- ❖ E 添加剂起扩大烧结范围的作用
- ❖ 加入适当添加剂还能扩大烧结温度范围, 给工艺控制带来方便。
- ❖ 如锆钛酸铅材料的烧结范围仅有 $20\sim 40^\circ\text{C}$, 加入适量的 La_2O_3 和 Nb_2O_3 以后, 烧结范围可以扩大到 80°C 。这是由于添加剂在锆钛酸铅中引入空位, 有利于坯体致密化, 同时拉宽了烧结温度的上限。

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

- ❖ 必须指出的是添加剂只有在加入量是当时才能促进烧结, 不恰当的选择添加剂或加入量不合适, 有时反而会阻碍烧结。比如过量的添加剂会妨碍烧结体颗粒的直接接触, 影响传质过程的进行。
- ❖ 例: 纯 Al_2O_3 烧结活化能约为 120kJ/mol , 加入 2% MgO 降为 95kJ/mol , 而加入 5% MgO 时, 活化能反而升高到 130kJ/mol 。
- ❖ 烧结时加入何种添加剂以及加入量的多少, 目前还不能完全从理论上解释或计算, 通常需要通过实验来确定。

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

- ❖ 3 烧结温度、升温速率和保温时间
- ❖ 晶体中晶格能越大, 离子的结合就越牢固, 相应离子的扩散就越困难, 所需要的烧结温度就越高。因此对于不同的材料, 烧结温度相差很大。
- ❖ 对于同种晶体, 由于粉末的活化状态以及添加剂的不同, 同样也会使烧结温度有很大差异。

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

- ❖ 一般而言, 提高烧结温度无论对固相扩散还是溶解-沉淀传质都是有利的, 可以起到促进烧结的作用。
- ❖ 过高的烧结温度不仅提高成本, 而且由于二次再结晶导致样品性能恶化。在有液相的烧结过程中, 温度过高还可能导致由于液相量太多, 粘度太低而发生样品的变形。
- ❖ 因此烧结温度必须严格控制。

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

- ❖ 由烧结机理可知，只有体扩散导致坯体致密化，表面扩散只能改变气孔形状而不能引起颗粒中心距的缩短。
- ❖ 表面扩散在低温阶段就开始大量发生，如果材料在低温阶段时间过长，不仅不会引起坯体的致密化，反而会因为表面扩散而给样品性能带来损害。
- ❖ 对于扩散传质过程，延长保温时间并不能促进样品进一步致密化，反而容易导致二次再结晶。

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

- ❖ 对于烧结致密陶瓷材料而言，理论上应尽可能的从低温升到高温以创造体扩散的条件，并在高温短时间烧结。
- ❖ 实际操作过程中还要考虑材料的传热系数、二次再结晶温度、扩散系数等等因素加以综合考虑以制定合理的烧结制度。

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

❖ 4 气氛的影响

- ❖ 烧结气氛一般分为氧化、还原和中性三种。
- ❖ 烧结过程中气氛的影响是非常复杂的，各种材料在同一气氛中烧结的结果会有很大差异。
- ❖ 一般而言，对于体扩散控制的氧化物烧结，气氛的影响与扩散控制因素相关，与气孔内气体的扩散和溶解能力相关。

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

- ❖ 对于阴离子扩散控制的烧结过程，在还原气氛中烧结时，由于在晶格中阴离子浓度增加导致阴离子扩散速率增大，促进烧结。
- ❖ 而对于氧离子扩散控制，在氧化性气氛中烧结，由于阳离子空位浓度增加，有利于烧结。
- ❖ 另外，闭气孔内气体的原子尺寸越小越容易扩散，气孔消除相对也更容易。
- ❖ 例： Al_2O_3 在 H_2 气氛中烧结，一方面可以增加氧空位浓度，同时气孔中 H_2 的扩散能力强，因此烧结速率比在空气中高。

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

- ❖ 当样品中含有Al、Li、Bi、Pb、Fe等容易挥发的物质时，控制烧结气氛更为重要。
- ❖ 例：在锆钛酸铅的烧结过程中，必须控制一定分压的铅气氛，以抑制烧结过程中铅的大量挥发，使坯体能够保持恰当的化学组成，否则将影响材料的性能。
- ❖ 烧结气氛的影响必须与材料组成、烧结条件、添加剂的种类与数量等因素综合起来进行考虑，根据具体情况加以选择。

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

❖ 5 成型压力的影响

- ❖ 粉料在成形时通常会施加一定的压力，使其具有一定的形状和强度，同时也为烧结创造了颗粒间紧密接触的条件，使烧结过程中的扩散阻力减小。
- ❖ 一般而言，成型压力大，颗粒间的接触更加紧密，对烧结有利。
- ❖ 但过大的压力使得粉体超过塑性变形限度时，容易发生脆性断裂而影响坯体的性能。

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