

分散度与比表面

把物质分散成细小微粒的程度称为分散度。把一定大小的物质分割得越小，则分散度越高，比表面也越大。

例如，把边长为1cm的立方体 1cm^3 逐渐分割成小立方体时，比表面增长情况列于下表：

边长 l/m	立方体数	比表面 $A_v/ (m^2/m^3)$
1×10^{-2}	1	6×10^2
1×10^{-3}	10^3	6×10^3
1×10^{-5}	10^9	6×10^5
1×10^{-7}	10^{15}	6×10^7
1×10^{-9}	10^{21}	6×10^9

例1、将1g水分散成半径为 10^{-9} m的小水滴（视为球形），其表面积增加了多少倍？

解：对大水滴

对小水滴

$$A_s = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \text{cm}^2 = 4.84 \times 10^{-4} \text{m}^2$$

$$A_s^1 = \frac{3 \times 10^{-7}}{4\pi \times r_1^3} \times 4\pi r_1^2 = 3.0 \times 10^{-3} \text{m}^2$$

$$\frac{A_s^1}{A_s} = \frac{3.0}{4.84} \times 10^7 = 6.2 \times 10^6$$

表面张力与表面自由能

表面层分子与内部分子相比，它们所处的环境不同。

内部分子所受四周邻近相同分子的作用力是对称的，（各向同性）；

处在界面层的分子，一方面受到体相内相同分子的作用，另一方面受到性质不同的另一相中分子的作用，其作用力不能相互抵销，因此，界面层分子由于其处在一不均匀对称的力场会显示出一些独特的性质。

对于单组分体系，这种特性主要来自于同一物质在不同相中的密度不同；对于多组分体系，则特性来自于界面层的组成与任一相的组成均不相同。

表面功 (surface work)

由于表面层分子的受力情况与本体中不同，因此如果要把分子从内部移到表面，或可逆的增加表面积，就必须克服体系内部分子之间的作用力，对体系做功。

温度、压力和组成恒定时，使表面积增加 dA 所需要对体系作的可逆功，称为表面功。用公式表示为：

$$\delta W' = \gamma dA$$

式中 γ 为比例系数，它在数值上等于当 T , P 及组成恒定的条件下，增加单位表面积时所必须对体系做的可逆非膨胀功。

有关表面张力的几点说明：

- 1.表面张力与温度有关；
- 2.表面张力与表面活性组元的浓度有关；
- 3.表面张力与气氛有关；
- 4.表面张力和表面能在数值上是一样的，但物理意义有差别，且单位不同：表面张力的单位是 F / m ，而表面能的单位是 J / m^2

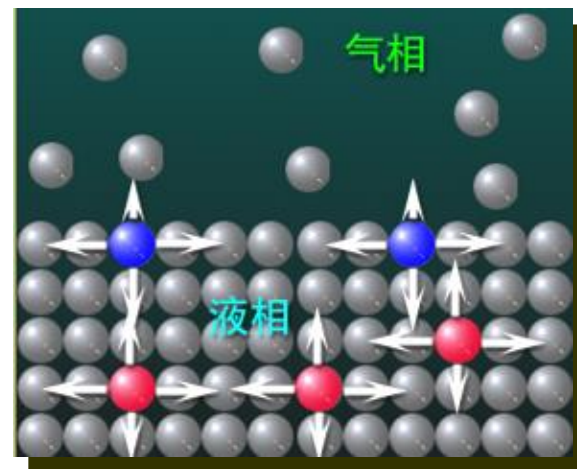
弯曲表面下的附加压力

1.在平面上

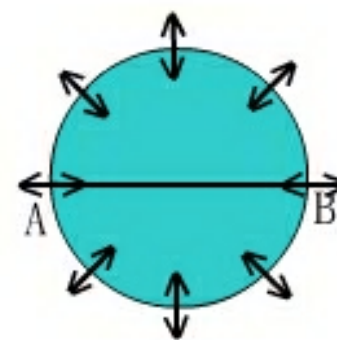
研究以AB为直径的一个环作为边界，由于环上每点的两边都存在表面张力，大小相等，方向相反，所以没有附加压力。

设向下的大气压力为 P_o ，向上的反作用力也为 P_o ，附加压力 P_s 等于零。

$$P_s = P_o - P_o = 0$$



剖面图



液面正面图

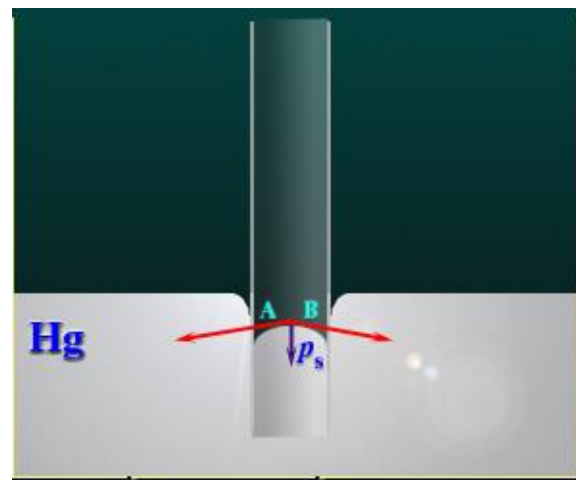
弯曲表面下的附加压力

(2) 在凸面上:

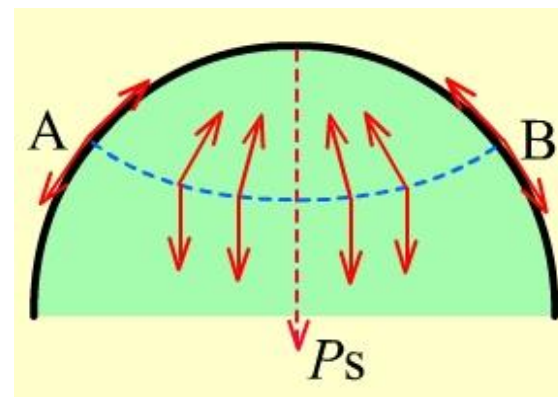
研究以AB为弦长的一个球面上的环作为边界。由于环上每点两边的表面张力都与液面相切，大小相等，但不在同一平面上，所以会产生一个向下的合力。

所有的点产生的总压力为 P_s ，称为附加压力。凸面上受的总压力为： $P_o + P_s$

P_o 为大气压力， P_s 为附加压力。



剖面图



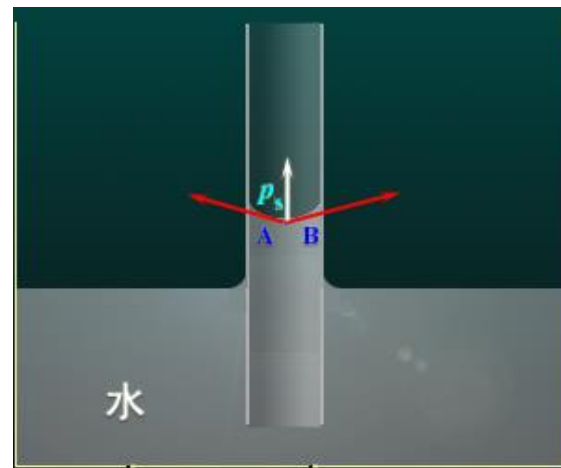
附加压力示意图

弯曲表面下的附加压力

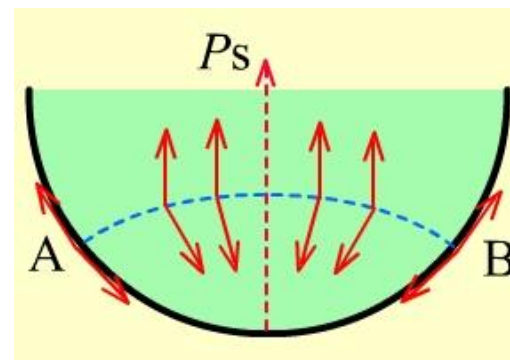
(3) 在凹面上:

研究以AB为弦长的一个球形凹面上的环作为边界。由于环上每点两边的表面张力都与凹形的液面相切，大小相等，但不在同一平面上，所以会产生一个向上的合力。

所有的点产生的总压力为 P_s ，称为附加压力。凹面上向下的总压力为： $P_o - P_s$ ，所以凹面上所受的压力比平面上小。



剖面图



附加压力示意图

杨-拉普拉斯公式

1805年Young-Laplace导出了附加压力与曲率半径之间的关系式：

一般式：
$$P_s = \gamma \left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right)$$

特殊式（对球面）：

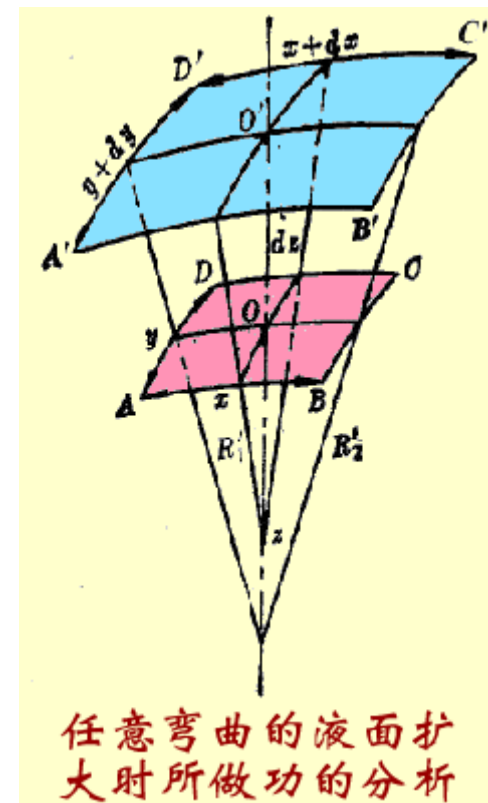
$$P_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

根据数学上规定，凸面的曲率半径取正值，凹面的曲率半径取负值。所以，凸面的附加压力指向液体，凹面的附加压力指向气体，即附加压力总是指向球面的球心。

1. 在任意弯曲液面上取小矩形曲面ABCD(红色面), 其面积为 xy 。曲面边缘AB和BC弧的曲率半径分别为 R_1 和 R_2 。

2. 作曲面的两个相互垂直的正截面, 交线 Oz 为 O 点的法线。

3. 令曲面沿法线方向移动 dz , 使曲面扩大到 $A' B' C' D'$ (蓝色面), 则 x 与 y 各增加 dx 和 dy 。



Young-Laplace 一般式的推导

4. 移动后曲面面积增加 dA 和 dV 为：

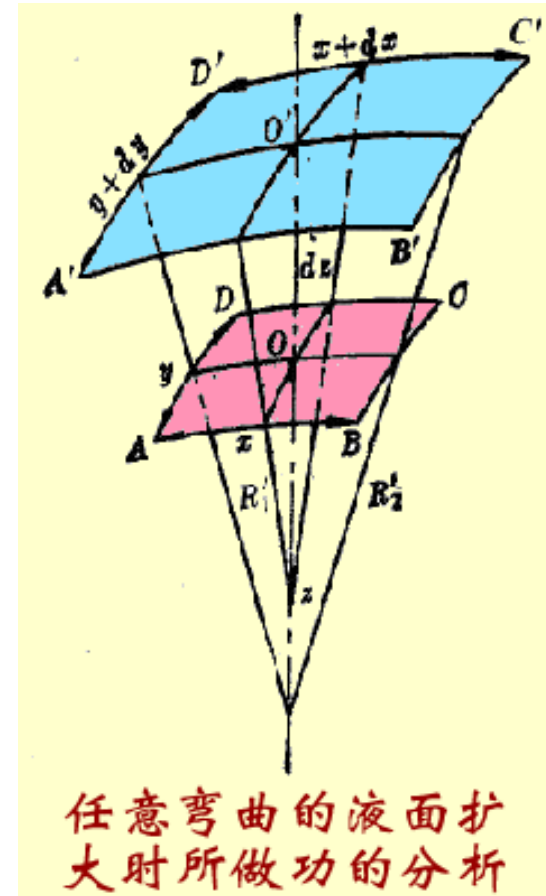
$$\begin{aligned}dA &= (x + dx)(y + dy) - xy \\ &= xdy + ydx\end{aligned}$$

$$dV = xydz$$

5. 增加 dA 面积所作的功与克服附加压力 P_s 增加 dV 所作的功应该相等，即：

$$\gamma dA = P_s dV$$

$$\gamma(xdy + ydx) = P_s xydz \quad (A)$$



Young-Laplace 一般式的推导

6. 根据相似三角形原理可得：

$$(x + dx) / (R'_1 + dz) = x / R'_1 \quad \text{化简得 } dx = x dz / R'_1$$

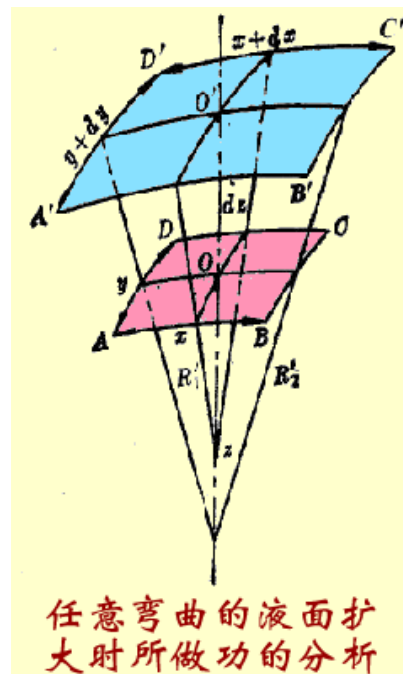
$$(y + dy) / (R'_2 + dz) = y / R'_2 \quad \text{化简得 } dy = y dz / R'_2$$

7. 将 dx, dy 代入(A)式,得：

$$P_s = \gamma \left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right)$$

8. 如果是球面, $R'_1 = R'_2$, 则：

$$P_s = \frac{2\gamma}{R'}$$



弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式

Kelvin公式也可以表示为两种不同曲率半径的液滴或蒸汽泡的蒸汽压之比，或两种不同大小颗粒的饱和溶液浓度之比。

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left(\frac{1}{R'_2} - \frac{1}{R'_1} \right) \quad RT \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma_{l-s} M}{\rho} \left(\frac{1}{R'_2} - \frac{1}{R'_1} \right)$$

对凸面， R' 取正值， R' 越小，液滴的蒸汽压越高，或小颗粒的溶解度越大。

对凹面， R' 取负值， R' 越小，小蒸汽泡中的蒸汽压越低。

弯曲表面上的蒸气压

将Kelvin Equation $\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \cdot \frac{1}{r}$ 改变形式:

$$\ln\left(1 + \frac{P - P_0}{P_0}\right) = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \cdot \frac{1}{r}$$

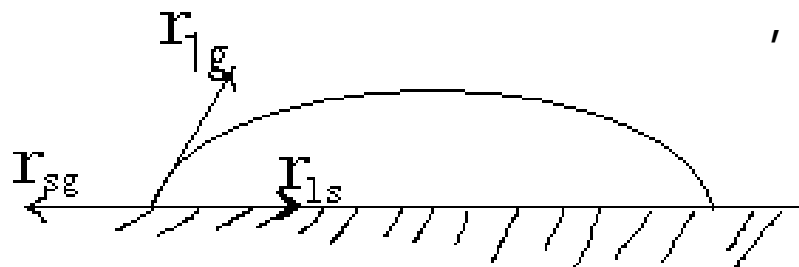
泰勒展开为:

$$\ln\left(1 + \frac{P - P_0}{P_0}\right) \approx \frac{P - P_0}{P_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \cdot \frac{1}{r} \rightarrow \text{即: } \Delta P = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \cdot \frac{1}{r} \cdot P_0$$

则上节中的 $E_{ex} = \Delta P \cdot \Omega \propto \frac{\gamma}{r} \Omega$

杨氏方程

设 γ_{lg} , γ_{sl} , γ_{sg} 分别为液-气、固-液、固-气之间界面的张力， θ 为固体和液体之间的浸润角。达到平衡时，



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$$

$\theta < 90^\circ$ → 说明液体与固体浸润

增大固体表面能，减少固-液界面能，可以使浸润角减小。

具体途径：固体表面清洁（ γ_{sg} 小）或固体与液体之间能发生化学反应

° 若固-液接触面的面积为A，化学反应的吉布斯自由能变为 ΔG

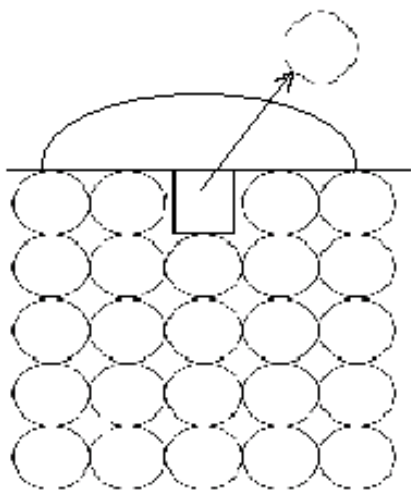
$$\gamma_{lg} \cdot \cos \theta + \left(\gamma_{sl} + \frac{\Delta G}{A} \right) = \gamma_{sg}$$

化学反应能发生，对应的 $\Delta G < 0$ ，括号中项相当于因为发生反应而造成固-液间界面能下降。

曲面下的缺陷浓度

缺陷浓度： $C = \exp(-\frac{E_v}{kT})$

对一个球面液滴下方固体的原子（如左图），克服束缚并从液滴中逃逸蒸发出来，在固体表面下形成空位，除了 E_v ，还需要 $E_{ex} = \Delta P \cdot \Omega$ 的能量。



ΔP : “附加压力” ; $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$

Ω : 一个原子的体积。

$$C = \exp(-\frac{E_v}{kT} - \frac{\Delta P \Omega}{kT}) = C_0 \cdot \exp(-\frac{\Delta P \Omega}{kT})$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-\frac{2\gamma\Omega}{rkT})$$

曲面下的缺陷浓度

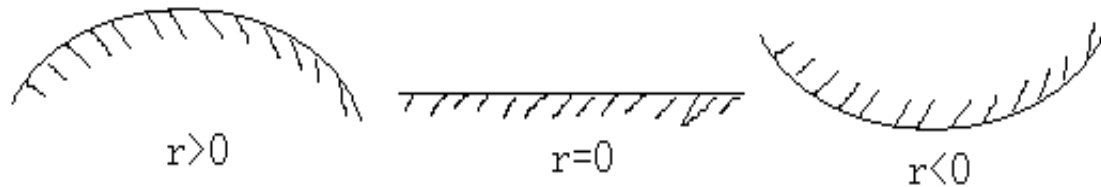
对 $\frac{C}{C_0} = \exp(-\frac{2\gamma\Omega}{rkT})$ 式进行泰勒展开，得：

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{2\gamma\Omega}{rkT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT} \right)^2 + \dots \approx 1 - \frac{2\gamma\Omega}{rkT}$$

即： $\frac{C-C_0}{C_0} = -\frac{2\gamma\Omega}{rkT}$ 定义 $\Delta C = C - C_0$ 为“表面过剩空位浓度”

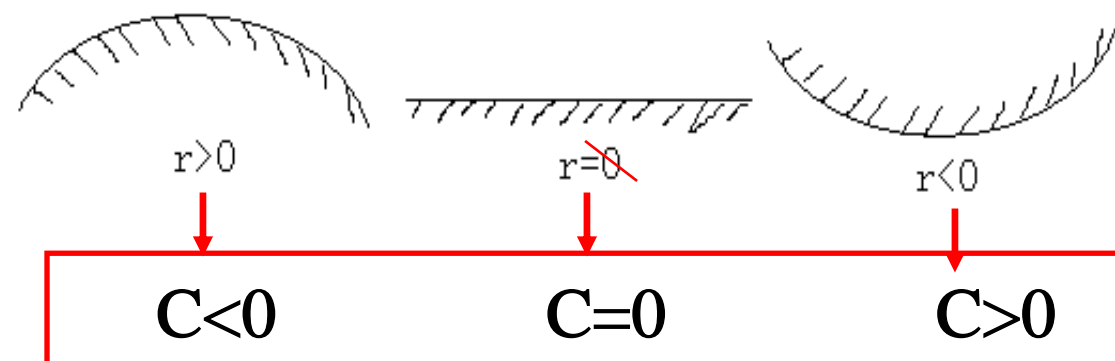
则：

$$\Delta C = -\frac{2\gamma\Omega}{rkT} C_0$$



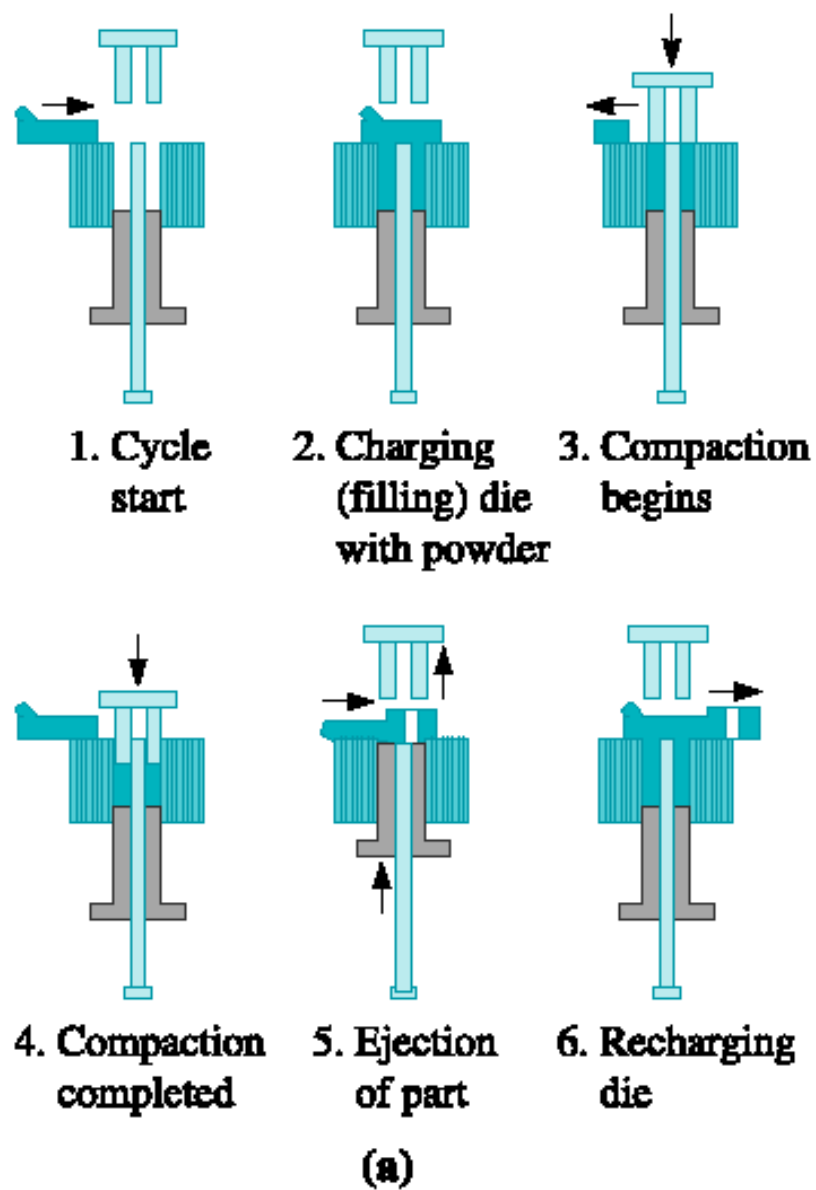
r 是液面的曲率半径，是有方向的。

曲面下的缺陷浓度

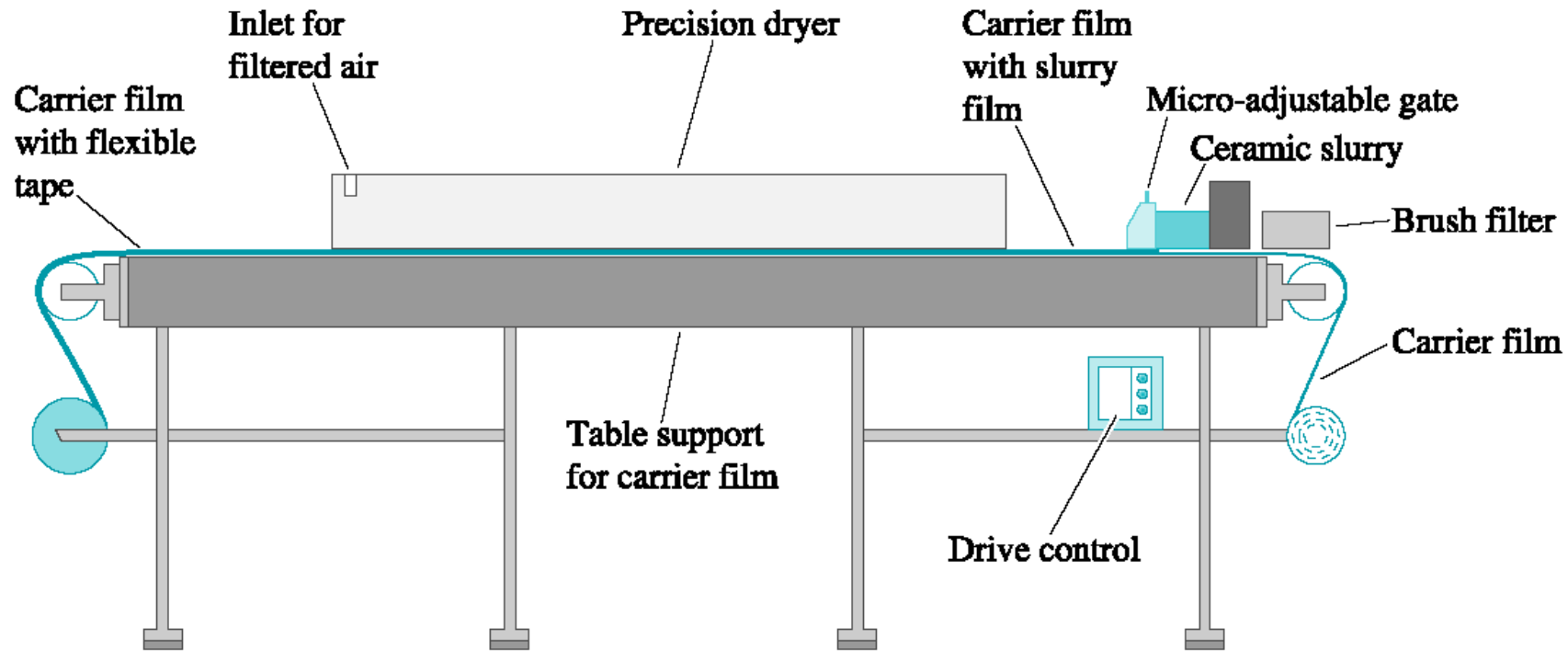


$$\Delta C = -\frac{2\gamma\Omega}{rkT} C_0$$

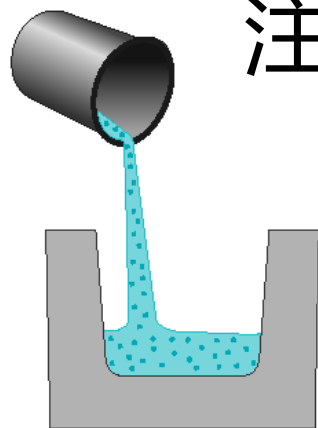
冲压成型



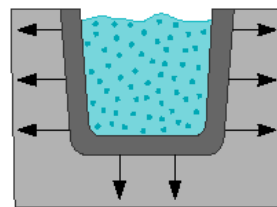
流延成型,制备薄膜材料



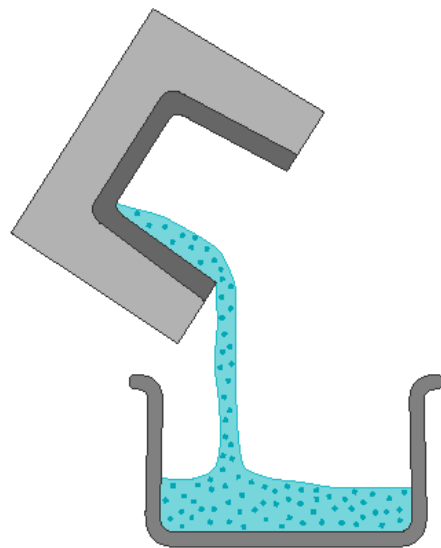
注浆成型



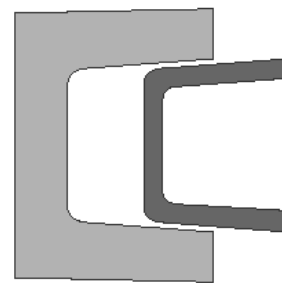
(a)
Fill mold with slip



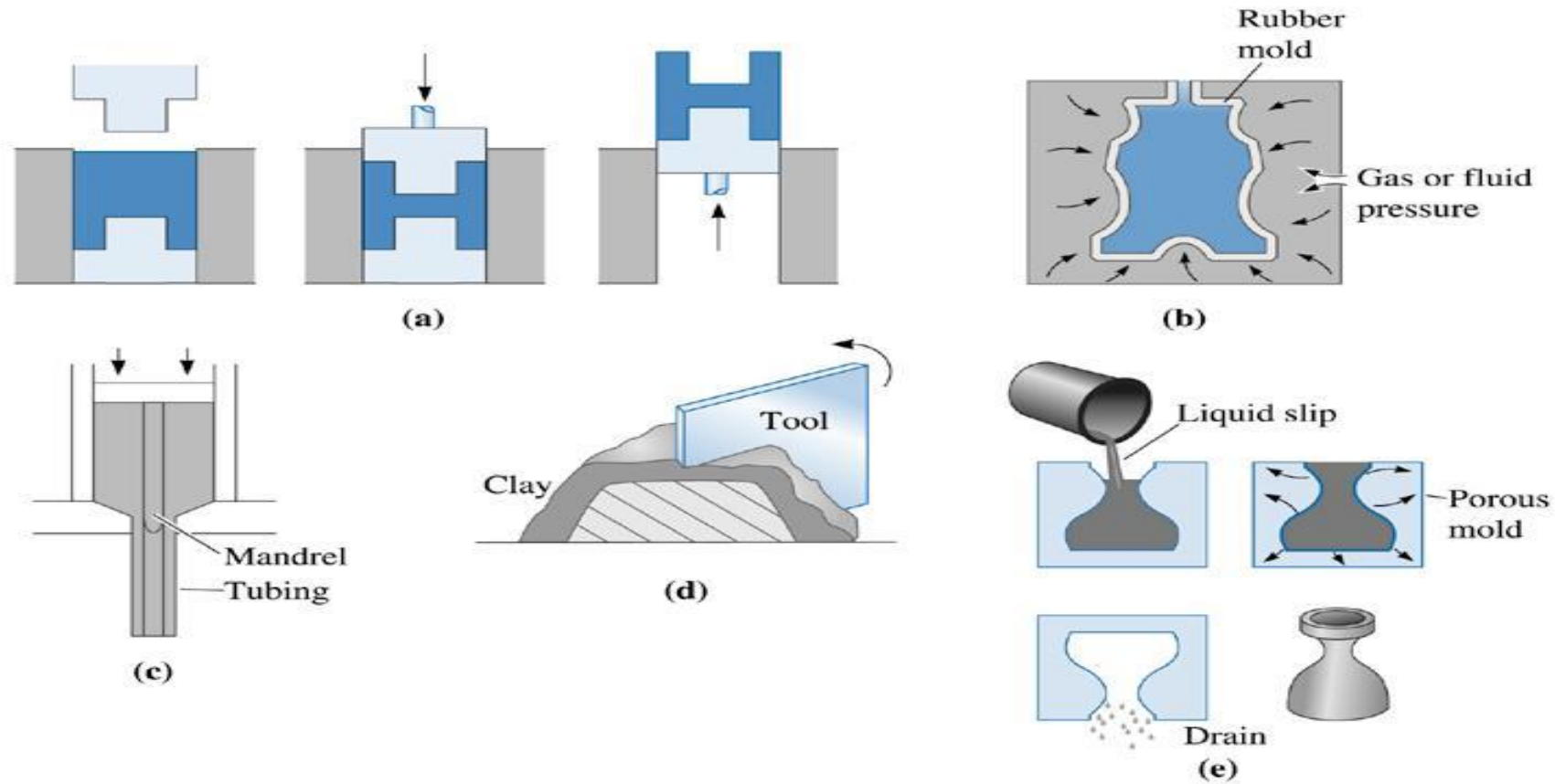
(b)
Mold extracts liquid, forms
compact along mold walls



(c)
Excess slip drained



(d)
Casting removed after partial drying

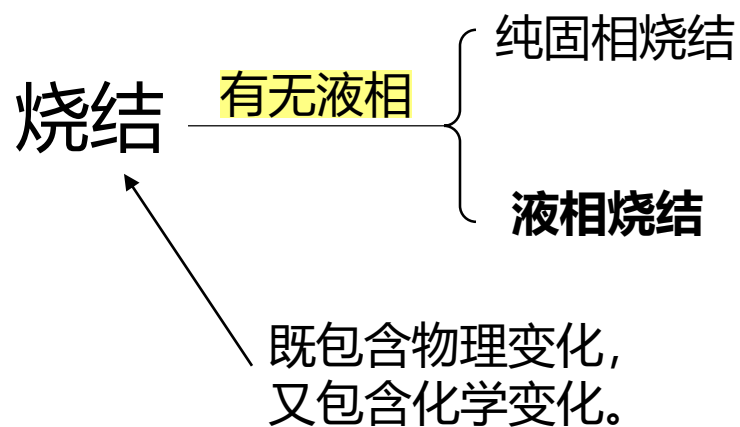


©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning_™ is a trademark used herein under license.

多晶陶瓷材料的成型: **(a)** 压力成型, **(b)** 冷等静压, **(c)** 挤出, **(d)** 塑性成型, **(e)** 注浆成型.

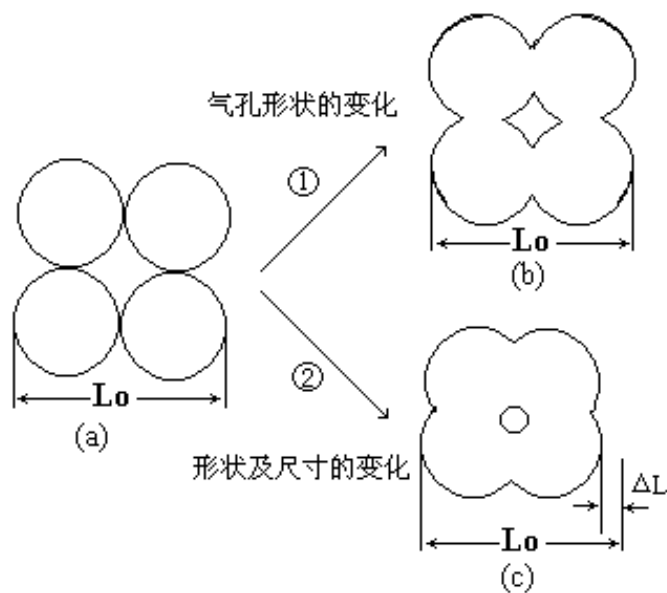
7.1 烧结的定义

烧结: 在高温作用下粉体颗粒集合体表面积减少、气孔率降低、颗粒间接触面加大以及机械强度提高的过程。



反应烧结: 由固相反应促进的烧结。

烧结所包含的主要物理过程



图(a) 成型后的坯体

气孔率约为25-60%；颗粒之间只有点接触。

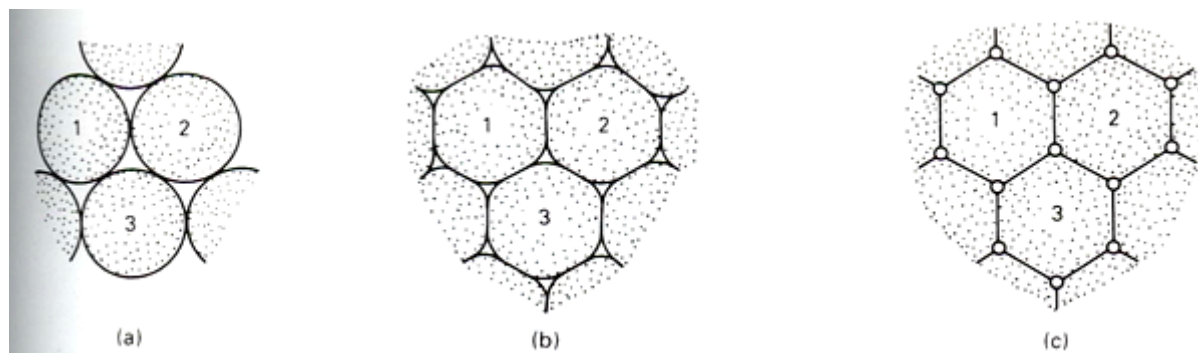
图(b) 高温下烧结

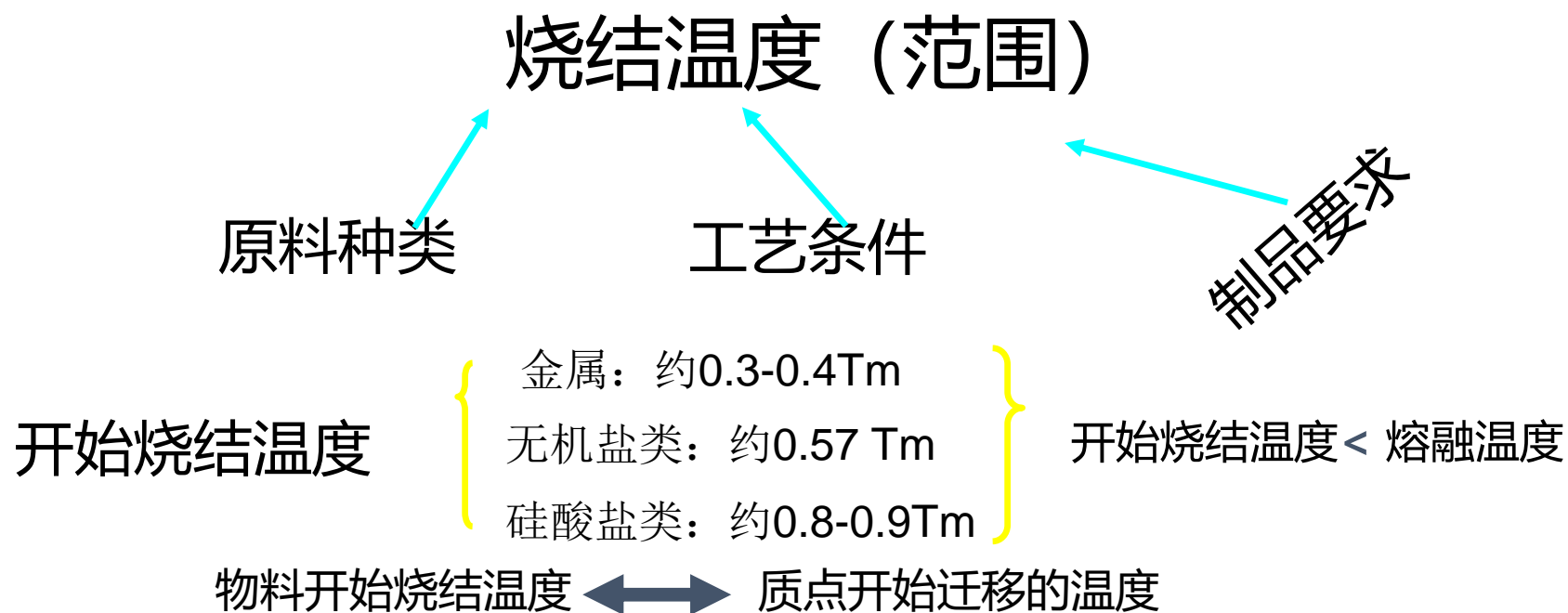
颗粒间接触界面扩大，逐渐形成晶界，气孔的形状变化；

图(c) 进一步烧结

图7.1 气孔形状及尺寸的变化

大部分甚至全部气孔从坯体中排除；





烧结与熔融的异同

共同之处: 均由原子热振动引起的。即由晶格中原子的振幅在加热影响下增大, 使原子间联系减弱而引起的。

区别之处: 熔融时, 材料的全部组元都转变成液相; 而在烧结时, 至少有一种组元仍处于固态。

固态物质的烧结 vs. 固相反应



突出物理变化

化学反应

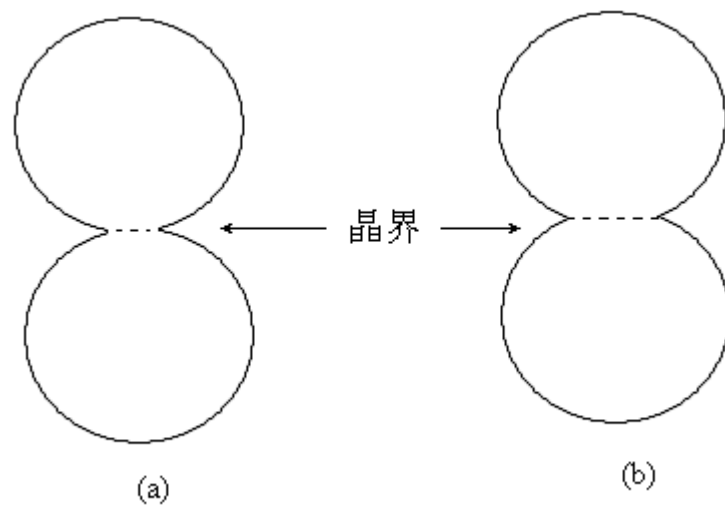
除可见的收缩外，微观晶相组成并未变化，仅是晶相在显微组织上排列更致密，结晶程度更完善。

在实际生产中，烧结与固相反应往往是同时穿插着进行的。在有一些陶瓷材料烧结中还会出现晶型转变、化合物分解和形成气体等等的复杂过程。

7.2 固相烧结及其动力学模型

主要研究：物质迁移机理及其动力学的问题，晶粒成长、气孔排除及固相烧结的显微结构特点等。

烧结过程的划分： 烧结初期： 一次颗粒间一定程度的界面，即颈的形成。



(a) 颗粒间接触面积最小，以后接触面积急剧增大，颈部变粗形成晶界；

(b) 形成晶界需要消耗能量，晶界被局限在接触面积最小的颈部而不能移动，晶粒一般不长大。

颗粒间接触由点开始，增加到颗粒平均断面积的0.2倍左右为止，颗粒间的距离缩小约百分之几。

烧结初期的模型——双球模型

假设：两个球体之间中心距的变化即等于烧结体的线性收缩

由此，则

表面扩散

气相蒸发

烧结体的线性收缩

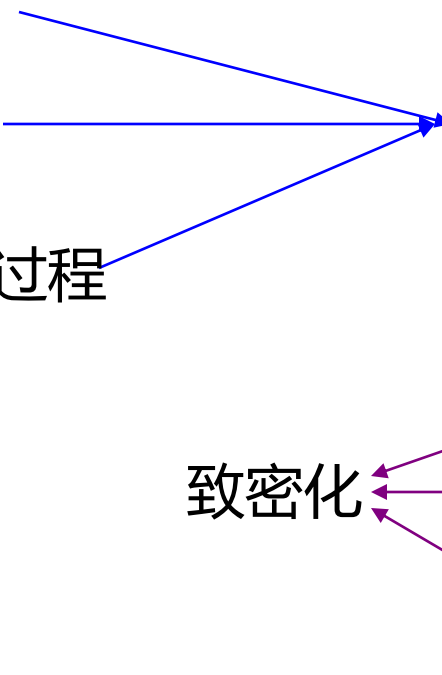
从表面到表面的体积扩散等传质过程

致密化

粘性流动

晶界扩散

从晶界到颗粒间的瓶颈处的体积扩散



$T \uparrow$ ，晶界开始移动，晶粒开始成长 \longrightarrow 烧结中期

气孔形状接近于气 - 固（气孔和晶粒）相界面和固 - 固（晶粒和晶粒）相界面的界面能平衡时所决定的形状。

气孔仍是相互连通成连续网络，而颗粒间的晶界面仍是相互孤立而不形成连续网络。大部分的致密化过程和部分的显微结构发展产生于这一阶段。

烧结后期

气孔变成孤立，而晶界开始形成连续网络。

气孔的位置：两晶粒界面；
三晶粒间的界线；
多晶粒的结合点处，也可能被包裹在晶粒中。

致密化速率 \downarrow ，显微结构发展 \uparrow ，晶界移动 \uparrow

存在二次再结晶过程：由于富集在晶界上的杂质阻碍了晶粒的正常成长之后，往往还有少数边数比较多的大晶粒将抛开杂质的阻碍而继续长大，并迅速地吞并掉周围的小颗粒而突然变得异常的大。

晶界移动（三种情况）

- （1）晶界移动被气孔或杂质阻销，使正常晶粒长大停止。
- （2）晶粒带动气孔或杂质继续以正常速度移动，使气孔保持在晶界上，并从晶界排除，坯体继续致密化。
- （3）晶界越过杂质或气泡继续推移，把气孔等包入晶粒内部。

采用添加物的方法可以阻止或减缓晶界移动，以便气孔沿晶界排出，从而防止或减缓再结晶过程，获得致密的瓷体。

7.2.1 固相烧结

蒸发 - 凝聚机理和相应速度公式

蒸发 - 凝聚机理

在烧结初期,

- ∴ 球体表面具有正曲率, ∴ 其蒸汽压 > 同物质的平面上蒸汽压;
- ∴ 球体之间颈部的表面具有较小的负曲率, ∴ 蒸汽压低

在一个粉末成形体内, 这种具有高蒸汽压的球体表面和具有低蒸汽压的颈部表面相互连接而存在时, 物质经由颗粒表面蒸发, 通过气相扩散而在蒸汽压低的颈部表面凝聚, 使颈部长大。

根据恒温膨胀公式: $V\Delta p = RT \ln \frac{p}{p_0}$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V\gamma}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{M\gamma}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

R: 气体常数; T是温度; M是分子量; d是密度; P和P₀分别是曲面上和平面上的蒸汽压

凝聚速度

在两个球体接触模型中，因颈部的曲率半径为 σ ，接触面半径为 x ，则：

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V\gamma}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{M\gamma}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{p}{p_0} = \frac{M\gamma}{\rho RT} \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{x} \right)$$

• • 烧结初期， σ 比 x 小的多，因此 $1/x$ 可以忽略不计，因此上式变为：

$$\Delta p = \frac{M\gamma p_0}{\rho RT} \frac{1}{\sigma}$$

如果这种蒸气压差引起的物质在颈部表面上的传递速度等于该部分体积的增加量，则可计算出颈部的生长速率。利用Langmuir公式，可以计算出近似物质在单位面积单位时间撞击到表面的量：

$$U_m = \alpha \Delta p \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} (g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$$

α 是接近于1的调节系数，
 Δp 是凹面与平面之间蒸气压差

凝聚速度

凝聚速度 = 颈部体积的增加量，则有：
$$\frac{dV}{dt} = \frac{U_m A}{\rho}$$
A: 颈部的表面积, ρ 为密度

烧结初期颗粒尺寸变化不大，设其半径为 r ，颈部表面的曲率半径为 σ 。在 x/r 很小时，按不同的几何模型可以计算出颈部的 σ 、体积 V 及表面积 A ，如表所示：

表不同烧结模型颈部相应参数的近似值

模型	σ	A	V
球与球 (中心间距不变)	$x^2/2r$	$\pi^2 x^3/r$	$\pi x^4/2r$
球与球 (中心间距改变)	$x^2/4r$	$\pi^2 x^3/2r$	$\pi x^4/4r$
平板与球	$x^2/2r$	$\pi x^3/r$	$\pi x^4/2r$

凝聚速度

对于半径为r的双球模型，质点之间接触面积的生长速率关系式：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{\frac{3}{2}} P_0}{\sqrt{2} R^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \rho^2} \right)^{\frac{1}{3}} r^{\frac{-2}{3}} t^{\frac{1}{3}}$$

由上式可知：

x/r与 $t^{1/3}$ 的关系，颈部增大只在开始时比较显著，随后很快降低这种情况下延长烧结时间，并不能达到促进烧结的效果。

➤ 蒸发 - 凝聚传质的特点

烧结时颈部区域扩大，球的形状改变为椭圆，气孔形状改变，但球与球的中心距离不变，这种传质过程坯体基本不发生收缩。即：

$$\frac{\Delta l}{l_0} = 0$$

7.2.2 空位扩散传质及其机理

- 陶瓷颗粒的各个部位，缺陷浓度有一定差异。即：其颈部、晶界、表面和晶粒内部存在一个空位浓度梯度。
- 空位浓度梯度的存在促使结构基元定向迁移：一般结构基元由晶粒内部通过表面与晶界向颈部迁移，而空位则进行反方向迁移。
- 烧结初期，结构基元的迁移路线如图所示：

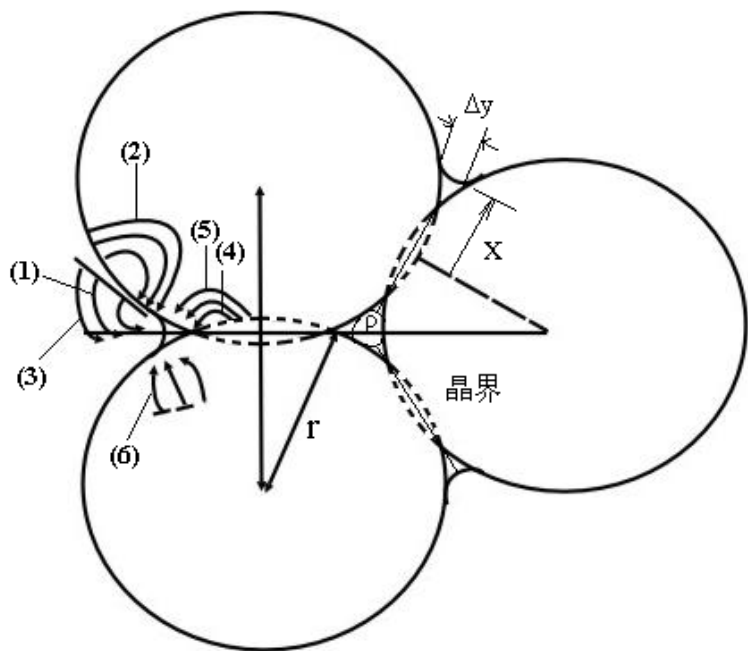


图9.2 烧结初期物质的迁移路线

1和3扩散过程是物质从表面迁移到颈部，迁移与蒸发凝聚过程类似，在物质迁移的同时，颗粒中心间距没有改变，这种传质不引起坯体收缩；

其余四种物质迁移过程的推动力仍然是表面张力；

编号	路线	物质来源	物质沉积
1	表面扩散	表面	颈部
2	晶格扩散	表面	颈部
3	气相扩散	表面	颈部
4	晶界扩散	晶界	颈部
5	晶格扩散	晶界	颈部
6	晶格扩散	位错	颈部

7.2.2 扩散传质及其机理

颗粒表面下、颗粒界面内压强较大



不易产生晶格空位

颈部凹面下的压强较小



容易产生晶格空位



形成空位浓度梯度



产生扩散

空位扩散路径：

空位



凹面下颗粒界面处扩散
和向凹面附近的颗粒表面



颗粒中心



颗粒表面



释放

晶格空位的反向迁移



物质的扩散

以颈部表面为空位源、按体积扩散进行烧结时的 烧结速度公式

以球体与平板组合的模型系统，同时将颈部表面过剩空位浓度以如下公式表示：
$$\Delta c = \frac{2\gamma\delta^3}{kT} \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot c_0$$

设平面上的空位浓度 C_0 等于平衡空位浓度 $e^{-E/RT}$ ，颈部表面的空位浓度梯度近似地等于 $\Delta c / \sigma$ ， δ^3 是分子的体积相当于上一章的 Ω

则单位时间内在颈部表面积 A 增加的物质质量可按费克公式表示：
$$A \frac{\Delta c}{\sigma} D' = \frac{dv}{dt} \quad (D' : \text{空位扩散系数})$$

D' 与该物质体积扩散系数 D_v 关系为：
$$D_v = D' e^{-E/RT}$$

对 $A \frac{\Delta c}{\sigma} D' = \frac{dv}{dt}$ 进行积分，则有：

$$\frac{x^5}{r^2} = \frac{40\gamma\delta^3}{kT} D_v t$$

以颈部表面为空位源、按体积扩散进行烧结时烧结速度公式:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma\delta^3 D_v}{kT} \right)^{1/5} r^{-3/5} t^{1/5}$$

即: 按照体积扩散进行烧结时, 颈部半径的增大与烧结时间的1/5次方成正比。

扩散路径为晶粒表面和表面扩散时, 其空位浓度梯度和体积增加分数也与上述体积扩散情况相同, 而面积, 因为是表面扩散则成为:

$$A \approx 2\pi x \delta$$

仍对 $A \frac{\Delta c}{\sigma} D_s = \frac{dv}{dt}$ 式进行积分, 得: $\frac{x^7}{r^3} = \frac{56\gamma\delta^4}{kT} D_s t$ Ds为表面扩散系数

进一步变为整理为: $\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma\delta^4 D_s}{kT} \right)^{1/7} r^{-4/7} t^{1/7}$

按照表面扩散烧结时, 颈部半径x的增大与烧结时间的1/7次方成正比。

7.3 液相烧结动力学模型

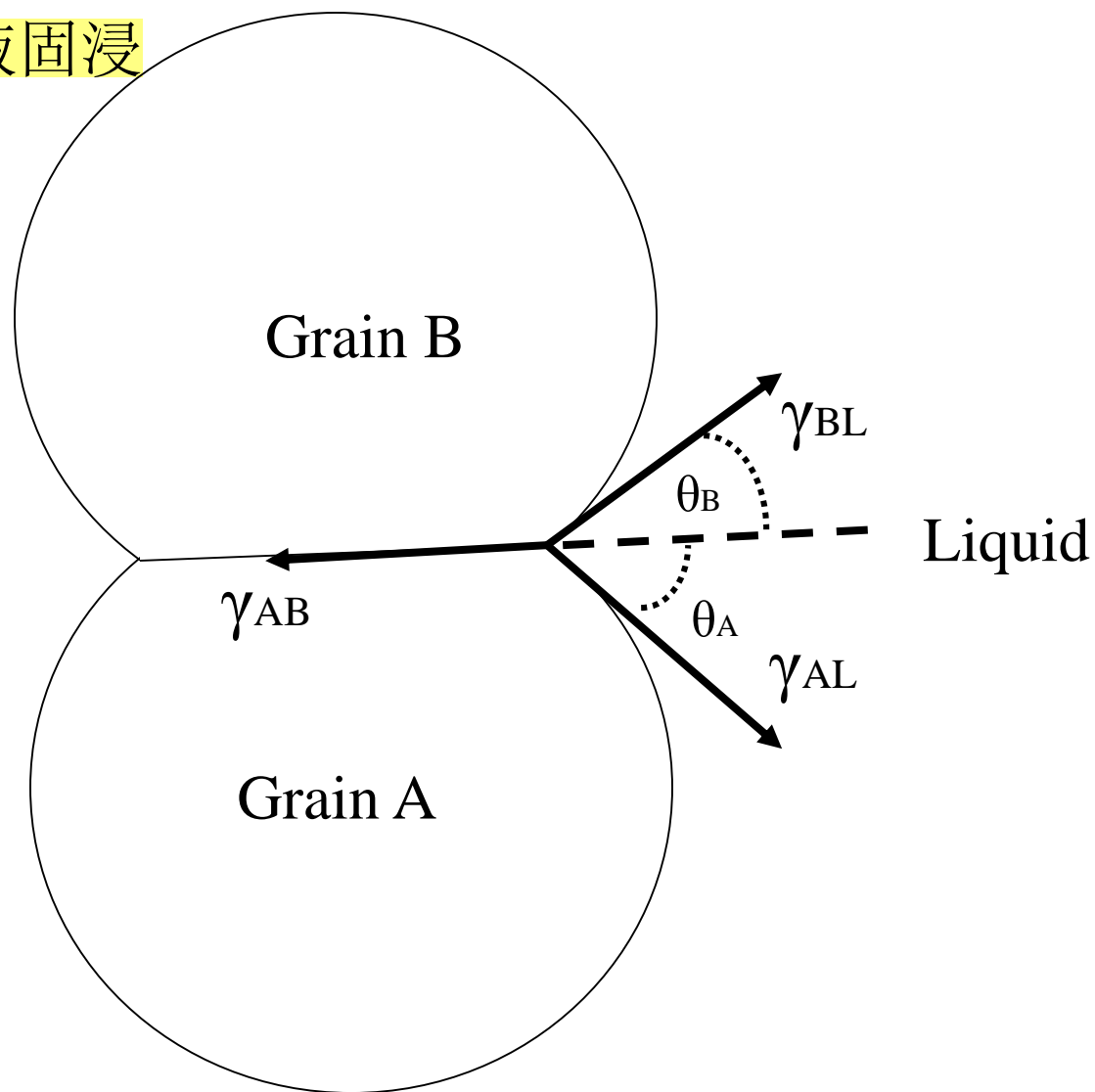
液相烧结的前提条件：

- 第一，体系必须有一定的液相含量；
- 第二，液相必须能较好地润湿固相物质；
- 第三，固相物质在液相中必须有明显的溶解度。

✓ 烧结过程中可能出现的物理效应：

- (1) 润滑效应；
- (2) 毛细管压力与粉粒的初次重排；
- (4) 溶入-析出过程；
- (3) 毛细管压力与接触平滑；
- (5) 熟化适应过程；
- (6) 固态脉络的形成。

液相烧结时由于液固浸润 θ_A 与 θ_B 趋于0.



$$\gamma_{AB} = \gamma_{BL} \cos(\theta_B) + \gamma_{AL} \cos(\theta_A)$$

7.3 液相烧结动力学模型

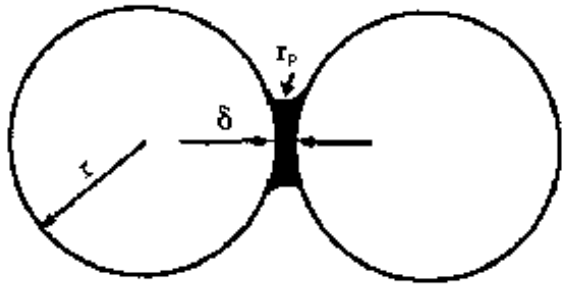
液相烧结的三个阶段：

- 其一，液相的形成。
移动和对于瓷坯孔隙的填充，即颗粒重排过程；
 - 其二，固体颗粒溶解 - 沉析过程的进行以及由此导致的瓷坯的显著致密化；
 - 其三，固体颗粒的连接和成长，并往往伴随着固体颗粒内部包裹气孔的形成。
- 只有液相量足够填充瓷坯气孔时，才能保证坯体充分致密化。
- 瓷料产生强烈致密化的阶段。

实验资料表明：

液相出现后，在形成的液相较少的坯体中，陶瓷颗粒将不再保持球形，而逐渐变成最紧密堆积所要求的形状。

7.3.1 颗粒重排



固相颗粒被液相拉紧

成形后的坯体在温度作用下开始出现液相，液相于颗粒与颗粒之间形成毛细管。

在毛细管力作用下，颗粒发生相对移动而重新排列，从而得到一个更紧密的堆积，提高了坯体的密度，在这一阶段，收缩率依液相数量的多少、粘度的高低而相当于总收缩率的20% ~ 50%，其收缩率与烧结时间的关系为：

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} = \frac{\Delta V}{3L} \propto t^{1+x}$$

式中： $\Delta L/L_0$ ：线收缩率；
 $\Delta V/L_0$ ：体积收缩率；
 t ：烧结时间；
指数 $1+x \approx 1$ 。

由于添加物加入所产生的液相量较少，故进一步的致密化需靠溶解 - 沉淀来进行。

7.3.2 溶解 - 沉淀过程

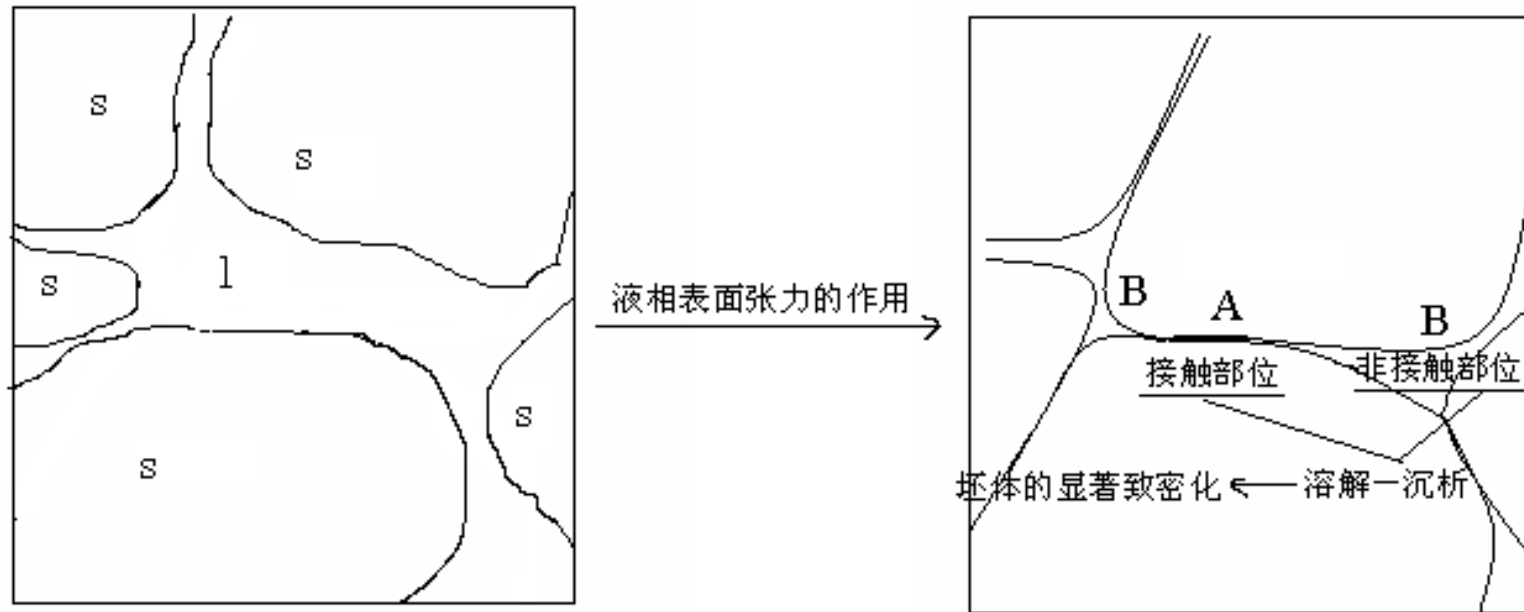
• **发生溶解 - 沉淀传质过程必须满足以下条件：**

- (1) 可观的液相量；
- (2) 固相在液相中可观的溶解度；
- (3) 固相能被液相润湿；

• **溶解 - 沉淀传质过程的推动力：细颗粒间液相的毛细管压力**

7.3.2 溶解 - 沉淀过程

固 - 液相烧结过程中的物质迁移



收缩率:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3 = \frac{K\gamma_{LV}\delta DC_0V_0}{RT r^{-4}t}$$

r - 球形颗粒半径; K - 几何常数, 约等于6; δ - 颗粒之间液膜厚度;
 D - 被溶解物质在液相中的扩散系数; C_0 - 固体物质在液相中的溶解度;
 γ_{LV} - 液体表面张力; R - 气体常数; T - 温度; V_0 - 被溶解物质的克分子体积。

7.3.2 溶解 - 沉淀过程

影响溶解 - 沉淀传质过程的主要因素：

- 起始固相颗粒粒度、
- 压块起始孔隙度、
- 原始粉末特性、
- 液相数量和润湿能力等。

最重要影响因素

由于毛细管压力正比于毛细管直径的倒数，颗粒度越细，过程开始进行的速度越快，但速度降低的也越快。主要是由于封闭气孔的形成，由于气孔中的气体不能逸出气压增高抵消了表面能的作用，使烧结过程趋于停顿。

7.3.3 颗粒成长聚集阶段

这一阶段：坯体达到理论密度的95%以上，**烧结速度明显下降**

颗粒成长计算：

$$r^3 - r_0^3 = k \frac{\gamma_{SL} DC_0 M}{\rho^2 RT} t$$

最终：

γ_{SL} : 固液相之间的界面能;
M: 固体物质分子量;
 ρ : 固体物质密度;
 r_0 : 起始时颗粒半径;
r: 成长后颗粒半径

晶粒生长
气孔的停止收缩

烧结逐渐终止并形成一个刚性骨架

在动力学上，表现为随烧结时间的延长，收缩趋于零。

9.4 影响烧结的因素

1. 液相

粘土或助熔剂等 $\xrightarrow{\Delta}$ 熔融生成液相 \rightarrow 促进烧结

2. 加入物

如：助熔剂、矿化剂、改性加入物等。

3. 颗粒度（颗粒大小、配比和形状）

颗粒越细，晶格缺陷越多，结构基元的活性越大，因此越容易烧结。

影响烧结的因素

4. 烧结气氛

氧化气氛：氧含量为4-5%

中性气氛：氧含量1—1.5%

还原气氛：氧含量小于1%

适用于由阳离子的迁移控制传质作用的烧结

适用于由阴离子的迁移控制传质作用的烧结

5. 压力

成型压力越大，越有利于烧结。

但是压力过大，粉料就会发生脆性断裂，反而对烧结不利。

烧成过程的外加压力对烧结的影响，相对来说小于热压温度和热压时间。

7.5 热压烧结

热压烧结是将较难烧结的粉料或生坯采用在模具内加压下烧结的一种工艺。

设备：包括压机及热系统，以及在高温下具有一定强度且不与原料发生反应的模具。

加热方法：电阻加热，高频加热等。

(1) 恒压法即，整个升温过程中都施加预定的压力。

加压操作：(2)高温加压法，即高温阶段才施加压力。

(3)分段加压法，即在低温时加低压，到高温时再加到预定的压力。

分类：真空热压烧结、气氛热压烧结、连续加压烧结、超高压烧结和超高温高压烧结等。

优点：可降低制品烧结温度，提高致密度。

缺点：模具损耗大，不能作形状复杂的制品。