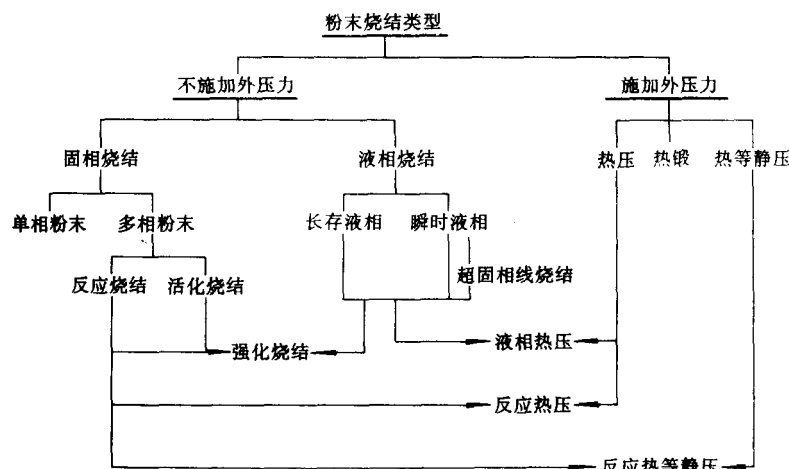


第一节 烧结过程

对于不同的粉末系统,应用不同的烧结技术,烧结过程也就各有不同。下图给出典型的烧结过程类型。一般地讲,烧结过程可以分为两大类,不施加外压力的烧结和施加外压力的烧结,简称不加(无)压烧结和加压烧结。



典型粉末烧结过程分类示意

固相烧结是指松散的粉末或经压制具有一定形状的粉末压坯被置于不超过其熔点的设定温度中在一定的的气氛保护下,保温一段时间的操作过程。所设定的温度称为烧结温度,所用的气氛称为烧结气氛,所用的保温时间称为烧结时间。

固相多元系反应烧结 一般是以形成被期望的化合物为目的的烧结。化合物可以是金属间化合物,也可以是陶瓷。烧结过程中颗粒或粉末之间发生的化学反应可以是吸热的,也可以是放热的。

活化烧结是指固相多元系,一般是二元系粉末固相烧结。常常通过将微量第二相粉末(常称之为添加剂、活化剂、烧结助剂)加入到主相粉末中去的方法,以达到降低主相粉末烧结温度,增加烧结速率或抑制晶粒长大和提高烧结材料性能的目的。

液相烧结也是二元系或多元系粉末烧结过程,但烧结温度超过某一组元的熔点,因而形成液相。液相可能在烧结的一个较长时间内存在,称为长存液相烧结,也可能在一个相对较短的时间内存在,称之为瞬时液相烧结。比如,存在着共晶成分的二元粉末系统,当烧结温度稍高于共晶温度时出现共晶液相,是一种典型的瞬时液相烧结过程。

值得指出的是,活化烧结和液相烧结可以大大提高原子的扩散速率,加速烧结过程,因而出现了把它们统称为强化烧结的趋势。

对松散粉末或粉末压坯同时施以高温和外压,则是所谓的加压烧结。

热压是指在安置于限定形状的石墨模具中的松散粉末或对粉末压坯加热的同时对其施加单轴压力的烧结过程。

热等静压是指对装于包套之中的松散粉末加热的同时对其施加各向同性的等静压力的烧结过程。

粉末热锻,又称烧结锻造,一般是先对压坯预烧结,然后在适当的高温下再实施锻造。

更复杂一点的烧结是将上述典型烧结过程进行“排列组合”,形成一系列的液相热压、反应热压和反应热等静压等复杂的烧结过程。

烧结过程一般可以被分解为下述7个阶段:(1)颗粒之间形成接触;(2)烧结颈长大(颈长);(3)连通孔洞闭合;(4)孔洞圆化;(5)孔洞收缩和致密化;(6)孔洞粗化;(7)晶粒长大。

一般讲烧结初期指的是颗粒之间形成接触和烧结颈长大阶段,烧结中期包括了连通孔洞闭合、孔洞圆滑和孔洞收缩与致密化阶段;烧结后期是指孔洞粗化和晶粒长大阶段。

1.1 颗粒的烧结活性

(a) 扩散性

理论上,单个颗粒作为一种晶体物质,它的烧结性取决于其原子扩散的难易程度。扩散理论给出了原子扩散能力的表征,其中包括自扩散系数 D ,即晶体内无化学位梯度时原子扩散的能力。对于实际晶体,如金属体系中,原子的自扩散系数又通常可以用三个扩散系数表示:

- (1)体积扩散系数 D_v : 原子在晶体内部或晶格内的扩散能力,亦称为晶格扩散系数;
- (2)晶界扩散系数 D_{gb} : 原子沿晶界的扩散能力;

(3)表面扩散系数 D_s : 原子沿各种表面, 主要是自由表面的扩散能力。

对于离子晶体, 物质的扩散能力还可由阴、阳离子在化学位梯度下的化学扩散系数、以晶体本身热运动产生的点缺陷作为迁移载体的本征扩散系数、以掺杂引起的点缺陷作为迁移载体的非本征扩散系数来表征。

晶体内原子从一个位置跳到另一个位置的运动必然要受到某种“阻力”。从自由能的角度考虑, 这个“阻力”就是原子扩散所需要克服的势垒。实验表明, 温度升高, 能够克服这个势垒的原子数目增加。因此, 原子自扩散系数可表示为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

式中 D : 对于纯固体为自扩散系数; D_0 : 指前因子; ΔG : 自扩散激活能; R : 气体常数; T : 热力学温度。

上式中指数项表示的是能够克服势垒而跃迁的原子的几率。由此可知, 烧结温度越高, 颗粒内原子扩散系数越大, 而且按指数规律迅速增大, 烧结进行得越迅速, 扩散系数越大的物质, 在给定的烧结温度下, 原子扩散的能力越强。所以, 在给定烧结温度的晶体粉末的扩散系数值, 可以代表粉末本征的烧结活性。

(b)晶体缺陷

若一原子邻近有一个空位, 这个原子移动到空位上, 则原来的位置就成了空位。原子与空位的这种交换, 可以认为是原子向空位位置运动, 也可以认为是空位向原子位置运动。不论哪种说法, 都是说同时出现了原子扩散和方向相反的空位扩散。这样, 在平衡状态下, 原子的自扩散系数就可以与空位扩散系数及空位平衡浓度联系起来:

$$D = D' N_v = D' A \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$$

式中 D' : 空位扩散系数; N_v : 平衡的空位摩尔浓度; A : 常数; Q : 空位形成能。

实际晶体中相应的体积扩散系数、晶界扩散系数与空位扩散系数和空位浓度也类似于上式的关系。因此, 原子的扩散能力受空位浓度的高低所影响。这是粉末烧结活性的一个判据。如金属Cu粉, 由上式计算接近熔点的空位平衡浓度($Q_v=117\text{kJ/mol}, T=1356\text{k}, R=1.987$)得: $N_v \approx 10^{-3}$, 而共价键的陶瓷粉(如SiC) $N_v \approx 0$ 。因此, 金属Cu粉被称为易烧结粉末, 烧结活性高, 而SiC粉为难烧结粉末, 烧结活性几乎等于零, 甚至被称为不可烧结的物质。

1.2 颗粒系统的烧结性与本征热力学驱动力

(a) 本征过剩表面能驱动力

致密的晶体如果以细分的大量颗粒形态存在, 这个颗粒系统就必然处于一个高能状态, 因为它本征地具有发达的颗粒表面, 与同质量的未细分晶体相比具有过剩的表面能。

烧结的主要目的是把颗粒系统烧结成为一个致密的晶体, 是向低能状态过渡。因此烧结前, 颗粒系统具有的过剩的表面能越高, 这个过渡过程就越容易, 它的烧结活性就越大。另一方面, 烧结是一个热力学无可逆过程, 它的自由能降低就是过程进行的驱动力, 所以可以把颗粒系统的烧结性和其本征的过剩表面能驱动力联系在一起。

我们可以用下述简单方法估计本征过剩表面能驱动力数量级。假定烧结前粉末系统的表面能为 E_p , 烧结成一个致密的立方体后的表面能为 E_d , 忽略形成晶界能量的消耗, 则本征驱动力为。

$$\Delta E = E_p - E_d$$

代入晶体材料的摩尔质量 $W_m(\text{g/mol})$, 固-气表面能 $\gamma_{sv}(\text{J/m}^2)$, 粉末比表面 $S_p(\text{cm}^2/\text{g})$, 致密固体密度 $d(\text{g/cm}^3)$, 则有

$$\Delta E = \gamma_{sv} \left[W_m S_p - 6 \left(\frac{W_m}{d} \right)^{2/3} \right]$$

由于, $W_m S_p \gg 6 \left(\frac{W_m}{d} \right)^{2/3}$, 则可近似为

$$\Delta E = \gamma_{sv} W_m S_p$$

由此式可大致给出1摩尔质量分数粉末的过剩表面能。下表列出几种典型粉末的相应数据及计算的 ΔE 。

典型粉末的本征驱动力 ΔE 及计算参考数值

粉末	粒度 / μm	比表面积 / $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	固体密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	摩尔质量 / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	γ_{sv} / $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	本征驱动力 $\Delta E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cu	150	5×10^2	8.9	63.55	1.6	5.1
Ni	10	4×10^3	8.9	58.69	1.9	4.5×10
W	0.3	10^4	19.3	183.85	2.9	5.3×10^2
Al_2O_3	0.2	10^5	4.0	12.0	1.5	1.5×10^3

总之，粉末粒度越粗，比表面越小，本征表面能驱动力就越小，而粒度越细，比表面越大，本征表面能驱动力就越大。这也是实际烧结中细粉比粗粉易于烧结的原因。

在不同种粉末之间比较颗粒系统的烧结活性时，不要忘记单个颗粒的烧结活性即粉末晶体的自扩散性。综合考虑这两个因素来确定烧结活性，有一个判据是值得注意的。

要想在适当的烧结时间内获得烧结体的充分致密化，粉末颗粒系统应当满足下示关系：

$$\frac{D_v}{(2a)^3} \approx 1$$

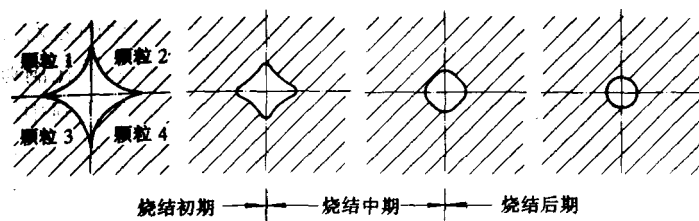
式中 D_v ：体积扩散系数(cm^2/s)； $2a$ ：粉末粒度(μm)。

例如， D_v 的数量级为 $10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ ，则粉末粒度要在 $1\mu\text{m}$ 左右。如果 D_v 太低，则某些共价键材料(如Si的 D_v 为 $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$)若要充分地烧结致密化就要求使用粒度为 $0.5\mu\text{m}$ 左右的粉末。

一般金属粉末的 D_v 比陶瓷粉末的 D_v 大，因而金属粉末的粒度可以粗些，而陶瓷则须细粉末才能获得好的烧结结果，这与烧结经验是完全吻合的。

(b) 本征Laplace应力

除了松散烧结(也称重力烧结)之外，粉末总是在被压制成某种形状的压坯后再进行烧结的。这样的颗粒系统就有另外两个本征的特点：颗粒之间的接触和颗粒之间存在着“空隙”或称孔洞；系统表面的减少。



不加压固相烧结孔洞形状变化示意

自由能的降低主要是通过孔洞的收缩来实现的。

烧结开始时，孔洞的形状并不是球形，而是由尖角形、圆滑菱形、近球形逐渐向球形过渡，如下图所示。此时，孔洞的收缩必然伴随着颗粒接触区的扩展。这个接触区最先被称作金属颗粒之间的“桥”，或定义为颈。

颗粒之间接触的直接结果是颈部出现了曲率半径。Laplace和Young以弯曲液体表面为例，给出了表面的曲率半径、表面张力和表面所受的应力差值：

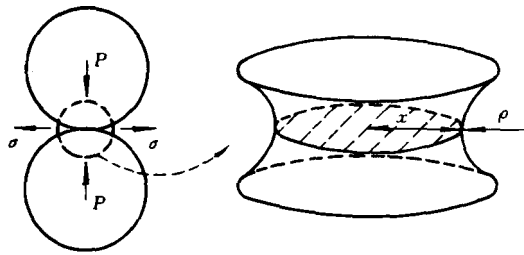
$$\Delta\sigma = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

式中 R_1 与 R_2 表示表面上相互垂直的两个曲线的曲率半径，称为主曲率半径。

对于不加压固相烧结的颗粒系统，由颗粒接触形成的曲率半径对Laplace应力有重要影响。颗粒接触形成的颈如下图所示。图中， x 表示接触面积的半径， ρ 表示颈部的曲率半径，即上式中 R_1 与 R_2 ，则颗粒接触的本征Laplace应力为

$$\Delta\sigma = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right)$$

式中负号表示 ρ 从孔洞内计算，正号表示 x 在颗粒内计算半径值。同时可注意到，颈部凹表面拉伸应力 σ 的存在，相当于有压力 P 作用在两球接触面的中心线上，使两球靠近。



两球形颗粒接触颈部主曲率半径示意

应当强调指出，影响颈部Laplace应力的主要因素是颈部的曲率半径，而不是表面张力。比如纯固体的表面张力 γ 在低于熔点的烧结温度下，其值变化不大，如铜，熔点下为1.65N/m，室温下为1.37N/m，可视为常数。而 x 和 ρ 与颗粒半径有关，对不同粒度粉末颗粒变化是相当大的，由亚微米到几十微米之间至少变化三个数量级。

1.3 反致密化

烧结过程中，烧结体膨胀而不是收缩是一种反致密化现象。典型的例子如：金属Cu粉压坯在氢气中于800~1000℃烧结10h以上，K-Si-Al掺杂的W的电直热烧结的末期，Mo-O-C-H系统的烧结，Bi系高温超导体2212相转变为2223相的烧结，高比重W-Ni-Fe合金在氢气中于1450℃接近8h的烧结，Fe-10%Cu的液相烧结，甚至在ZnO的热压过程中也会发生这种反致密化现象。其诱发因素，反致密化的机制可以包括：

(1)烧结末期闭孔中气体压强的作用；(2)液相存在时，固-液与液-固溶解度失配；(3)相变引起的晶粒形状的改变；(4)不等量互扩散。

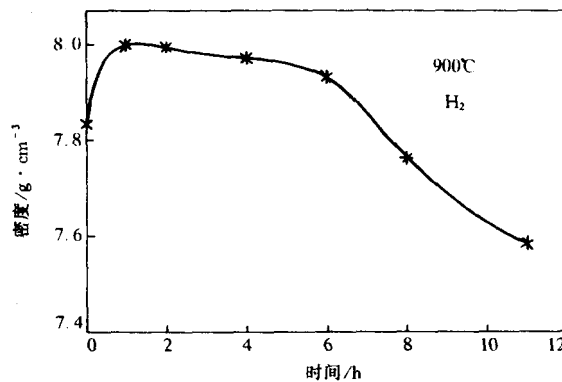
(a) 封闭孔洞中的气体

首先考虑气体在固相粉末颗粒内溶解度为零的情况，即不溶性气体问题。这时，处理问题的基本模型是

$$\frac{dr}{dt} = -K(r) \left[\frac{2\gamma}{r} - P_g(r,T) + P_e \right]$$

式中， r ：闭孔洞的半径； $K(r)$ ：某一函数关系与孔洞半径有关，并取决于孔洞胀大机制； $P_g(r,T)$ ：闭孔内气体压强； P_e ：施加的外压强； $2\gamma/r$ ：使孔洞收缩的本征Laplace应力。

一般金属粉末在空气中压制，比如电解Cu粉在空气中压制，压坯的某些封闭孔隙之内会有氮气存在。烧结时还会由于氢还原氧化物而产生水汽。氮气与水汽都不溶于金属Cu 下图是该压坯于900C在氢气中



电解Cu粉压坯烧结密度随烧结时间变化的规律^[10]
(压制压力 520MPa)

的烧结密度随烧结时间变化的实验曲线。可以发现超过6h的长时间烧结，烧结密度明显降低。因此，根据上述典型可认为其原因是由于封闭孔洞中的氮气与水汽的压力造成了压坯体积膨胀。作为理论估计，由上式右边，令括号内两项之和等于0，不加外压，即 $P_e=0$ ，则有下列判据判断孔洞膨胀或收缩。

$2\gamma/r = P_g(T)$ 孔洞尺寸不变

$2\gamma/r > P_g(T)$ 孔洞收缩

$2\gamma/r < P_g(T)$ 孔洞膨胀

很容易计算出封闭孔洞内气压。用理想气体 $PV=nRT$ 关系，可计算出由室温300K升至烧结温度1200K时压力约增加 $(1200/300 \times 0.1) - 0.1 = 0.3\text{MPa}$ ，取表面张力 $\gamma=1.65\text{N/m}$ 。那么， $22\mu\text{m}(r=1.1 \times 10^{-6}\text{m})$ 的孔洞刚好

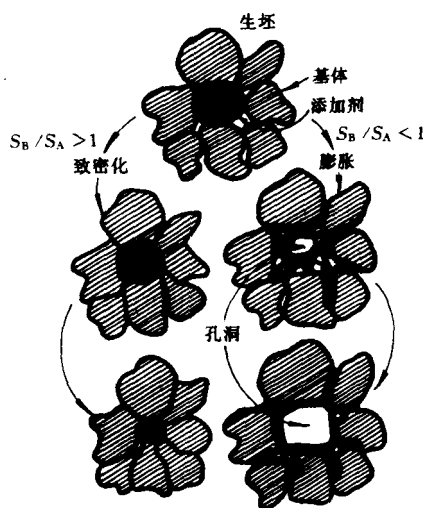
满足式 $2\gamma/r=P_g(T)$, 即保持平衡。凡是小于 $22\mu\text{m}$ 的孔洞, 由于满足式 $2\gamma/r>P_g(T)$ 孔洞的本征Laplace应力大于孔洞气体膨胀应力而收缩; 而大于 $22\mu\text{m}$ 的孔洞将膨胀。

(b) 溶解度失配

烧结过程出现液相, 随之而来也就出现了两个溶解度—固相在液相中的溶解度和液相在固相中的溶解度。这两个溶解度之间的匹配是否合适, 决定了烧结体是收缩致密化还是膨胀反致密化。在大量的实验结果中, 发现凡是固相在液相的溶解度(记为 S_B)大于液相在固相中的溶解度(S_A)的粉末系统, 都发生收缩致密化, 如Cu-Ti, Fe-B, W-Fe系; 反之, 则发生膨胀反致密化, 如Al-Zn, Cu-Al, Cu-Sn, Fe-Al, Fe-Cu, Fe-Sn和Ti-Al系等。这个定性的判据可以表示为:

$$S_B/S_A > 1 \quad \text{收缩致密化}, \quad S_B/S_A < 1 \quad \text{膨胀反致密化}$$

溶解度影响的一个定性解释由下图给出。高的溶解度比, 如式1-231a的情况, 存在于固相颗粒之间的



1-35 溶解度比对致密化(收缩)或反致密化(膨胀)的影响^[110]

液相相当于一个润滑剂的作用。它既可以作为颗粒滑动的载体, 又可以溶解掉颗粒的某些尖角、凸棱, 使之易于流动而实现颗粒重排致密化。这样的致密化过程是一个快速完成的过程, 一般在液相形成几分钟后即可完成。因而, 相对不加压固相烧结来说, 它是一个强化了致密化过程。低的溶解度之比, 表示液相在固相中有大的溶解度, 它可以在适当大的晶界两面角的情况下贯穿入晶界, 而在原先液相存在的位置留下大的孔洞。大孔的出现造成了烧结体的膨胀, 这种反致密化过程不能通过液相消失后的固相烧结加以改善。最典型、最常见的例子是铁基材料的Fe-Cu系($\omega(\text{Cu})>3\%$)的铜熔化时出现的瞬时液相烧结。

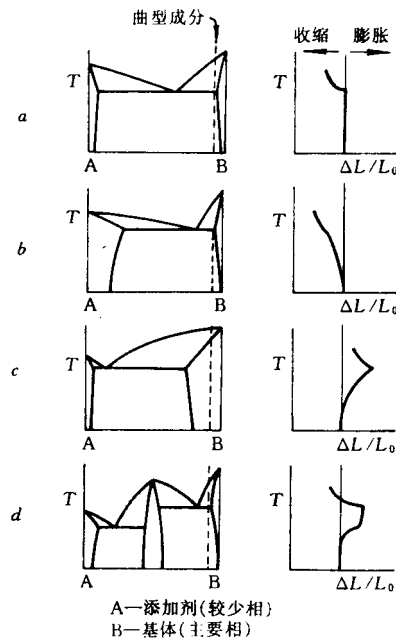
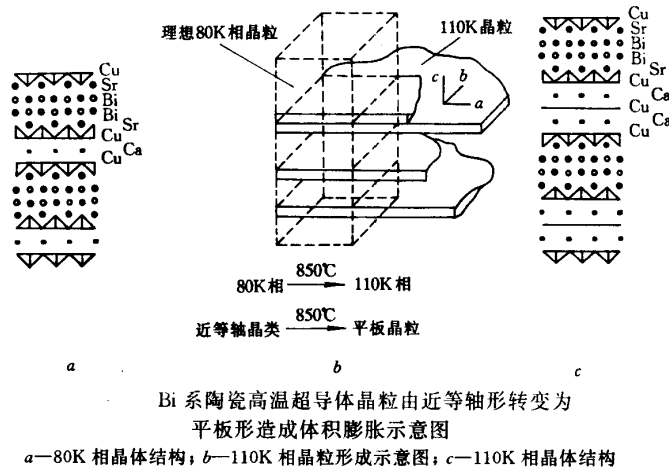


图2 利用二元相图预测致密化(收缩)与反致密化(膨胀)行为^[11]

二元相图为利用溶解度比的概念判断升温过程及烧结温度下出现的烧结体尺寸变化提供了某些重要的信息。上图是一些理想化了的典型二元相图。A组元表示添加的形成液相的元素粉末。B组元表示作为基体的元素粉末。典型成分为B组元为主相，A组元为较少相，相应的粉末合金成分线由图中虚线示出。当 $S_A \approx S_B$ 时，如图a所示，升温的缓慢加热不会导致烧结体尺寸变化，而达到共晶温度以上，液相形成并出现收缩致密化。图b和c是两个极端情况。图b相当于溶解度比判据式 $S_B/S_A > 1$ ，从升温开始便有微量收缩。达到或超过共晶温度，烧结出现显著致密化。而图c相当于式 $S_B/S_A < 1$ ，从升温开始便有膨胀，达到共晶液相温度时膨胀达到最大，进一步提高烧结温度可以出现一定的收缩，但最终仍不能实现烧结致密化。图d是一个有趣的情况，虽然 $S_B/S_A > 1$ ，但该系统有二个共晶温度，其间有金属间化合物形成。在低于第一个共晶温度的升温过程中，尺寸变化不显著，达到第一个共晶温度时出现了一定量的膨胀，这时 $S_B/S_A < 1$ (S_B' 为金属间化合物中B的浓度)，达到第二个共晶温度，膨胀量最大，进一步升高温度，烧结在 $S_B/S_A > 1$ 条件下进行，可能进入收缩致密化状态。

(c) 相变引起的晶粒形状改变

Bi系高温超导体，无毒，价廉，转变温度高(80~100K，液氮温度为77.3K)，是有可能大规模开发的块材系列，但在致密化方面遇到了困难，如热等静压过程出现110K相的分解，不加压烧结中出现试样体积膨胀。这些是典型的由相变引起的反致化现象。



Bi系陶瓷高温超导体晶粒由近等轴形转变为平板形造成体积膨胀示意图
a—80K相晶体结构；b—110K相晶粒形成示意图；c—110K相晶体结构

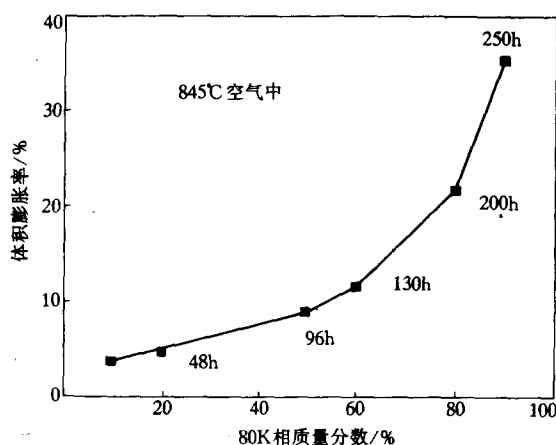
X射线衍射、中子衍射和高分辨电子显微术分析表明，80K相和110K相单晶都具有正交对称性(Fmmm)，80K相的晶格常数 $d=0.5410\text{nm}$ ， $b=0.5401\text{nm}$ ， $c=3.083\text{nm}$ 。而110K相(2223相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) $a=0.540\text{nm}$ ，

$b=0.541\text{nm}$, $c=3.704\text{nm}$ 。最大的差别出现在 c 值上。它们的晶体结构都是以超导 Cu_2O 氧化物层和绝缘氧化物层 $[\text{AO}]_\infty$ ($A=\text{Bi}, \text{Sr}, \text{Ca}$)按一定次序排列的岩盐结构。80K超导氧化物层为 $[\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_2\text{O}]$, 而110K超导氧化物层在此基础上又镶嵌一层 CuO 和 CaO , 成为 $[\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CuO}-\text{CaO}-\text{Cu}_2\text{O}]$ 。可见, 80K相的堆垛层次序为: $[\text{Cu}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BiO}-\text{BiO}-\text{SrO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BiO}-\text{BiO}-\text{SrO}-\text{CuO}_2]$ 。110K相为: $[\text{Cu}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BiO}-\text{BiO}-\text{SrO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CuO}-\text{CaO}-\text{CuO}_2-\text{SrO}-\text{BiO}-\text{BiO}-\text{SrO}-\text{CuO}_2]$ 。多晶的结构更加复杂, 不同成分的超结构在(100)平面上能被观察到, 而多晶粉末还包含有不同堆垛数量的氧化物层的交联

上图清晰地表明, 在 850°C 烧结温度下, 超导体的80K相, 由于 CuO 和 CaO 层的插入, 110K相开始形成。并最终形成薄片状晶粒, 原等轴晶粒处被薄片晶粒取代, 而留下较大的孔隙。层状超导晶体的生长方式已通过单晶生长的方式加以证实。

X射线和电子探针分析表明, 所谓X射线衍射谱标定的“纯”110K相粉末, 并不是100%的纯相, 总会有80K相和其它非超导相存在。这样, 在企图致密化110K相的烧结过程中, 就会随残留80K相的转变同时发生体积膨胀的反致密化过程。

残留在110K相粉末的80K相数量决定膨胀的相对量。下图示出体积膨胀的实验规律性。实验时, 按不同的质量分数混合80K相和110K相粉末, 压成压坯在空气中于 845°C 处理不同时间。结果表明, 当80K相为10%~20%时, 48小时后试样膨胀了5%左右; 80K相为50%时, 96小时膨胀量为8%左右; 而基本上是80K相(>90%), 在有1.6%Pb的掺杂下, 膨胀量可达35%。在制备银包覆的110K相超导带时也发现, 随着烧结的进行, 超导体密度由65%降低到55%, 并完成80K相到110K相的转变。近完全的致密化, 必须多次进行轧



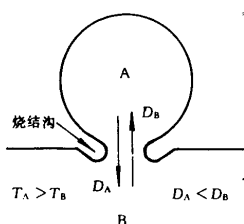
80K相粉末质量分数对110K相烧结致密化的影响^[97]

制、烧结后才能实现。

(d) 不等量扩散

无论是金属粉末还是陶瓷粉末, 只要在烧结过程中出现了物质(原子、离子、空位)的不等量扩散, 都会导致致密化的反常现象。

在 $\text{Cu}-\text{Ni}, \text{Au}-\text{Ag}, \text{Cu}-\text{Ag}, \text{Cu}-\text{Fe}, \text{Fe}-\text{Ni}, \text{Cu}-\text{Zn}, \text{Ni}-\text{Zn}$, 70/30黄铜和 Cu 之间烧结颈部的“烧结沟”。金相考查表明, 当用相应金属的细线(0.127~0.254mm)缠绕在粗线(6.3mm)上, 在氢气、氮气或真空(对于含 Zn 的金属对)中烧结时, 都会在低熔点金属一侧, 比如 $\text{Cu}-\text{Ni}$ 995°C 烧结1.5h在 Cu 一侧; $\text{Cu}-\text{Fe}$ 1013°C 烧结16.5h在 Cu 一侧; $\text{Fe}-\text{Ni}$ 1185°C 烧结6h在 Fe 一侧; $\text{Zn}-\text{Ni}$ 300°C 烧结1~16h在 Zn 一侧; 形成烧结颈部区的下陷的“烧结沟”, 如下图所示。进一步烧结并不是烧结颈的横向长大, 而是颈部下陷长入低熔点金属中, 从



原子不等量扩散造成的烧结沟
扩散性 $D_A < D_B$, 熔点 $T_A > T_B$

而妨碍了致密化过程的进行。

这种现象的定性解释为：低熔点金属有较低的表面能和较高的自扩散率，对于颈部同一表面曲率。在过剩空位的流动中，会有较多的空位从低熔点金属一侧流走，而高熔点金属一侧的空位流出较少。在流动过程中，不等量空位流动导致在低熔点一侧空位积累，形成观察到的“烧结沟”。

同样，对于氧化物粉末，金属阳离子的不等量扩散也会引起空位的反向聚集和烧结颈的下陷。在研究MgO-Al₂O₃，MgO-SiO₂和2MgO-TiO₂坯体在1500℃空气中烧结过程中发现发生膨胀而不是致密化的实验结果。如下图所示，当粉末坯体中MgO和TiO₂摩尔比为2:1时，即2MgO·TiO₂，1500℃烧结2h体积膨胀

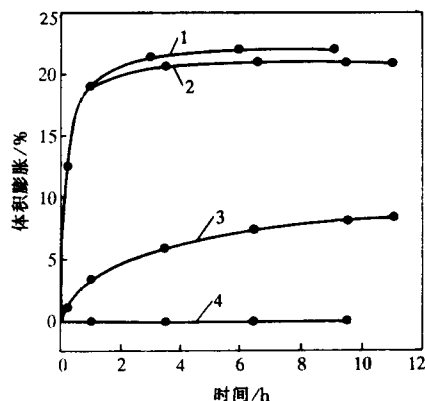
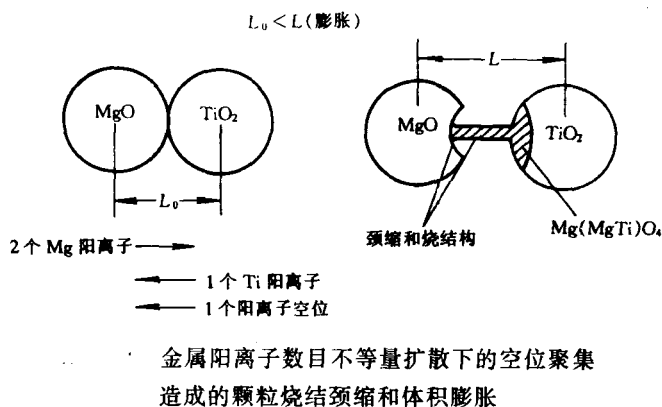


图2 不同成分的氧化物粉末压坯烧结不同时间的体积膨胀^[133]
1—2MgO+TiO₂；2—2MgO+SiO₂；3—MgO+Al₂O₃；4—MgO+Fe₂O₃

20%，烧结4h膨胀增加到22%Mg(Mg,Ti)O₄，同时形成尖晶石结构。由于Mg和Ti的阳离子的互扩散造成的不等量物质迁移可以由下图示意。MgO和TiO₂粉末相互接触，两个颗粒之间就发生2个2价Mg阳离子向TiO₂和1个4价Ti阳离子向MgO方向的不等量阳离子数目的扩散。这是离子化合物由扩散保持电中性所要求的。另一方面，为了保持空位个数的平衡，必有一个阳离子空位由TiO₂向MgO扩散，以弥补阳离子数目扩散的差别。这样，空位就在MgO一侧聚集形成孔洞。于是，烧结颈长大就被阻碍致密化的颈缩和烧结沟所替代。



第二节 强化烧结

强化烧结是泛指能够使烧结温度降低，或是能够增加烧结速率，或是能够强化烧结体性能(包括合金化或是抑制晶粒生长)的所有烧结过程。

位错自激活烧结是针对不加压烧结初期阶段位错萌生对物质迁移贡献的进一步验证和肯定。

固相活化烧结和液相烧结是典型的不加压强化烧结过程。其中，金属与金属、金属与非金属能否相互润湿是强化烧结的决定性因素。对金属粉末烧结活化剂和陶瓷粉末烧结助剂的理论分析是极为活跃的研究领域。而强化烧结的致密化规律仍需进一步研究。

2.1 活化剂扩散强化烧结

2.1.1 扩散强化烧结途径与活化剂

(a) 扩散强化途径: 强化烧结的核心问题是强化原子的扩散过程。扩散过程的强化可以通过下列途径实

现:

(1)提高烧结温度,进行高温烧结或反应烧结;(2)使用高的温度梯度;(3)添加烧结活化剂或烧结助剂;

高温烧结应当说是最简单的强化烧结手段。由原子扩散系数对温度依赖性可知,烧结温度越高,原子的扩散系数越大,烧结越迅速。但是,这种方法受到炉子设备能力的限制。使用过高的烧结温度往往是不经济的。至于铁基材料的高温烧结(1250~1350℃)的目的,主要是为了还原 Cr_2O_3 ,以将较便宜又易氧化的合金元素Cr、Mn等引入烧结钢,强化合金性能。某些情况下,还有利于形成液相强化烧结。

利用金属粉末之间、金属氧化物与金属粉末之间、金属粉末与非金属粉末之间的化学反应放热的烧结过程(也称之为燃烧合成或反应烧结),其特点不外乎是由粉末颗粒系统本身提供高的烧结温度,以达到合成材料的目的,某些情况下还可以获得高密度。

MgO掺杂的 Al_2O_3 的氩等离子体轰击下烧结,以高达6cm/s的速率在10s之内达到99%的理论密度,晶粒完全是等轴细晶组织。而通常的烧结仅能得到96%的理论密度,并且晶粒两倍地粗大。其原因被分析为温度梯度驱动的扩散所致。

粉末预氧化烧结和铸铁材料(白口铸铁粉末)的压力下循环($\alpha \leftrightarrow \beta$)烧结,也都是通过化学或物理手段完成的强化烧结过程。

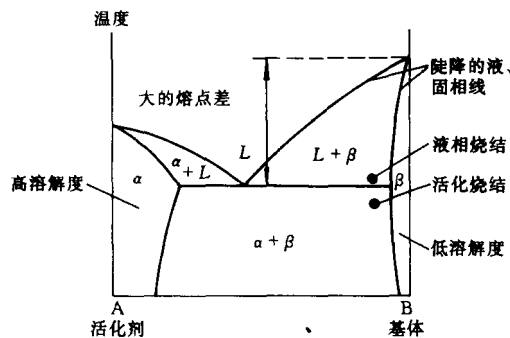
加添加剂(或称烧结助剂)进行烧结,是运用最广、最简便、被研究最广泛的扩散强化烧结过程。

将少量的添加剂粉末加入基体相粉末中,或保持固相,或形成液相,或是改变点缺陷浓度,或是给基体相原子提供高扩散通道,共同的特点是增加烧结体系原子(或空位)的扩散性,同时降低烧结温度。某些陶瓷烧结助剂的加入可抑制晶粒生长,化学掺杂剂的运用还可能对脆性陶瓷起到增韧的作用。

(b) 活化剂选择的基本依据

对于金属粉末烧结,选择烧结活化剂的三个基本依据是:溶解度判据,偏析判据和扩散判据。

下图是一个模拟的二元相图,示意了一个理想的烧结活化剂与基体粉末成分应当具有的二元相图特征。如图所示,如果烧结温度低于共晶液相温度,称为固相活化烧结,典型的例子是以过渡族金属为活化剂,在1000℃左右金属W粉的烧结。如果烧结温度高于活化剂与基体金属共晶温度,就是液相强化烧结。



理想的烧结活化剂与基体金属粉末所具有的二元相图特征¹

由于添加剂的加入出现了液相,固相在液相中的溶解度应当大于液相在固相中的溶解度($S_B > S_A$),以保证烧结体发生快速的烧结致密化,而不是反致密化—烧结膨胀,这是液相强化烧结的溶解度判据。

活化剂的偏析判据是指烧结活化剂熔化后,应当在烧结足够长的时间内偏聚在烧结颈处,为基体原子的扩散提供一个高的扩散通道。从相图上看,活化剂具有较陡下降的液相线和固相线,有助于活化剂在颗粒界面间偏聚。另外,如果添加剂原子半径小于基体原子半径,界面偏析将被强化。

假定活化剂满足溶解度判据和偏析判据,那么其扩散判据将决定活化剂的有效性。扩散判据要求,基体原子在颗粒间界面偏析层内的扩散系数 D_E 应当大于基体原子的自扩散系数 D_B 即

$$D_E/D_B \gg 1$$

如果,颗粒间界面偏析层长时间地为液相,而原子在液相中的扩散系数显然要大于在固相中的自扩散系数,则上式很容易满足的。

对于陶瓷粉末烧结和复合材料的烧结,从增加烧结速率的角度出发,烧结助剂的选择还应当考虑其相应离子的化合价,离子的大小和添加的数量。

纯陶瓷材料,比如氧化物陶瓷,空位形成能非常高,本征的空位浓度即使在接近材料的熔点,也只有 10^{-8} 空位/格点,而金属的空位浓度会大于 10^{-4} 空位/格点。因此就绝大多数陶瓷材料来说,物质迁移速率往往取决于晶格缺陷的类型及材料中微量的杂质和添加剂(或称化学掺杂剂)。加入烧结活化剂的目的之一,就是要增加新的点缺陷。这就要求活化剂离子的化合价与主晶离子的化合价不同。离子的尺寸大致要与主晶离子尺寸接近,加入的量应当达到固溶限,以期创造尽可能多的点缺陷。

提高物质迁移速率是使用陶瓷烧结助剂的目的之一,而通过烧结添加剂控制陶瓷烧结的晶粒生长,以

改善陶瓷的力学性能也是至关重要的。于是,对烧结添加剂又提出了相反的要求:设法在颗粒间界形成一个连续的低扩散通道,增加晶界运动的阻力。最理想的情况是:颗粒间界烧结添加剂的偏析层通过影响晶界和晶粒内点缺陷的浓度,增加离子在晶粒内或在平行于晶界方向的迁移率,同时在晶界的垂直方向上减缓它的运动速率。也就是说,通过改变晶界能和自由表面的表面能之比来影响整个烧结过程的驱动力,同时通过降低原子或离子跨过晶界的扩散系数以减缓本征的晶界运动。

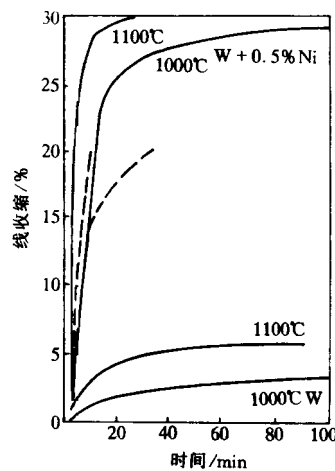
可以说,无论是固相烧结,还是液相烧结,选择陶瓷烧结助剂比选择金属烧结强化剂要困难。

2.1.2 难熔金属的低温活化烧结

难熔金属的熔点都很高,如W的熔点3377°C;Mo的熔点2610°C。按通常的经验,烧结温度应达到熔点温度的70%~80%,这样,W和Mo的烧结温度就高达2387°C和1827°C,这在实践中很难被接受。

在工业上可以实现的1400~1500°C温度范围内,由于高的激活能(382.260J/mol),W的自扩散系数很低,大约为 $1.1 \times 10^{-19} \text{m}^2/\text{s}$ (1400°C)。一般W粉的粒度很细,为几 μm ,尽管烧结体具有较多的表面能,但由于颗粒自身原子的自扩散系数不高,W的烧结性较差。

将少量的过渡族金属加入W粉,会明显强化烧结过程。最早被发现具有这种作用的过渡族金属是Ni。Ni甚至在900°C的低温也会强化W的烧结过程。当时这个过程叫做W的活化烧结。接着,又发现不仅Ni,其他过渡族元素也会影响W的烧结。添加Ni和Pd使W粉压坯从53%理论密度经1100°C烧结达到90%理论密度的过程的实验表明,如果W颗粒表面有一个原子层厚(相当于含0.12%Ni或0.25%Pd)的活化剂,就能强化W的固相烧结。于是,围绕着何种过渡族金属可作活化剂,多少添加量,添加方式,烧结动力学,活化烧结的定性机制。如下图所示的加入Ni的W压坯的收缩率。1000°C纯W烧结,收缩大约为3%;而加入0.5%Ni,收缩超过25%。据计算,W在颗粒间界w-Ni偏析层的体扩散系数比纯w的晶界扩散系数大2到3个数量级。这符合溶解度判据,即 $S_B > S_A (S_B/S_A > 1)$ 。



Ni 的添加对 W 压坯烧结收缩的影响

2.1.3 陶瓷活化烧结

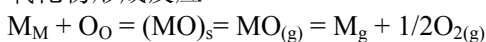
(a) 离子氧化物的点缺陷

离子氧化物MO晶格格子是保持整体电中性条件下金属阳离子 M_M^X 和氧阴离子 O_O^X 的周期排布。温度的增加会使某些离子具有足够的能量离开格子点的位置,形成Schottky点缺陷;或是添充格子点的间隙位置形成Frenckl点缺陷。这些缺陷溶于固体中并处于热力学平衡状态。

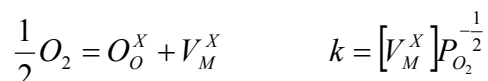
下图是离子氧化物MO形成的缺陷示意图。可以看出Schottky缺陷的形成过程,并易理解缺陷化学的原理。

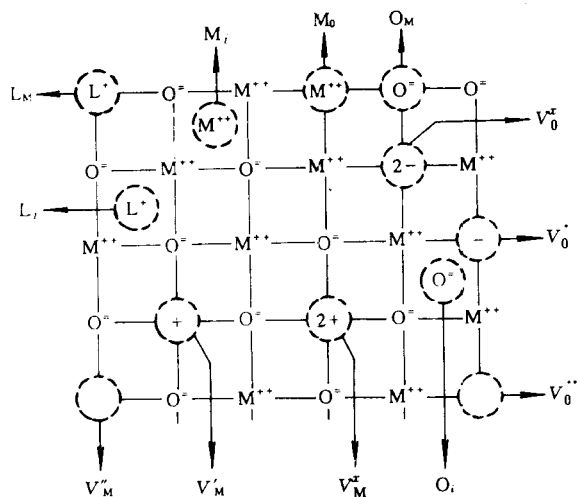
假定氧化物MO与含有M和O₂的气相处于平衡状态,晶体内可以有下述平衡反应:

氧化物形成反应



缺陷形成反应





离子氧化物中的点缺陷^[58]

即氧离子占据氧原子位置，相当于在金属原子亚格子的位置上出现一个电中性空位。

氧化物点缺陷的原子符号表示法^[59]

电子	e'
空穴	h'
空位	V
空位在 M 亚格子位置(MO 化合物)	V_M
空位在 O 亚格子位置(MO 化合物)	V_O
电荷化空位	$V_M^+, V_O^-, V_M^{2+}, V_O^{2-}$
中性空位	V_M^X, V_O^X
M、O 处于间隙位置	M_i, O_i
电荷化间隙离子	$M_i^+, O_i^-, M_i^{2+}, O_i^{2-}$
外来原子 L 取代阴离子位置	L_M
外来原子 L 在间隙位置	L_i
缺陷复合体(如 Schottky 对)	$(V_M V_O)$
正常格子位置	M_M^X, O_O^X

$$M_g = M_M^X + V_O^X \quad k_3 = [V_O^X] P_M^{-1}$$

即阳离子占据金属原子位置，相当于同时出现一个氧原子空位，占据氧原子亚格子位置。

由上表5可知，以上各式中 M_M^X 或 O_O^X 表示金属(M)离子或氧(O)离子占据着正常的M或O的位置。 V_M^X 或 V_O^X 表示出现了M或O的中性空位，即原子空位。 P_M 或 P_{O_2} 分别表示金属或氧的蒸气压。

缺陷离子化反应

$$V_M^X = V_M + h' \quad k_4 = \frac{[V_M^+][P]}{[V_M^X]}$$

即中性金属原子空位可分解为一个阳离子电荷空位加一个电子空穴。

$$V_M^+ = V_M^{2+} + h' \quad k_5 = \frac{[V_M^{2+}][p]}{[V_M^+]}$$

即一价阳离子空位等于一个二价阳离子空位与一个电子空穴。

$$V_O^X = V_O^- + e' \quad k_6 = \frac{[V_O^-][n]}{[V_O^X]}$$

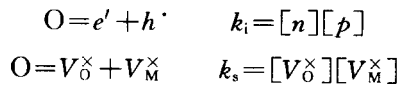
即中性氧原子空位可分解为一个氧阴离子空位加一个自由电子。

$$V_{\dot{O}} = V_{\ddot{O}} + e' \quad k_7 = \frac{[V_{\ddot{O}}][n]}{[V_{\dot{O}}]}$$

即一价氧阴离子等于二价氧阴离子加一个自由电子

式中的 $V'_M, V''_M, V_{\dot{O}}, V_{\ddot{O}}$ 分别表示在M或O的位置上的空位带一个或两个负或正(相对于格子电中性)的虚电荷, 撇表示负有效电荷, 圆点表示正有效电荷, $[n]$ 和 $[p]$ 分别表示电子或电子空穴的浓度。

本征缺陷反应



这两个等式左边O表示无缺陷态, 有时用零表示。

固体电中性反应

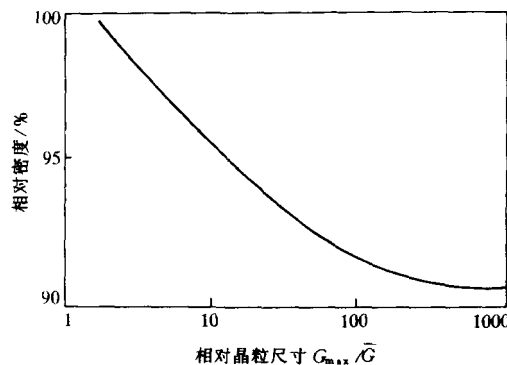
$$[n] + [V'_M] + 2[V''_M] = [p] + [V_{\dot{O}}] + 2[V_{\ddot{O}}]$$

氧化物中点缺陷扩散性的主要特征是, 在绝大多数简单氧化物中氧是慢扩散单元。氧化物的扩散速率通常是指氧扩散单元的速率。但是对于ZrO₂, 氧离子空位比阳离子空位扩散速率要快。

氧化物陶瓷固相活化烧结的目的是通过适当途径增加氧缺陷浓度, 加快氧化物体扩散速率, 强化烧结过程。

(b) 晶粒生长的抑制

陶瓷烧坯内的晶颗粒生长与烧结体致密化程度有密切的联系。在理论上晶粒尺寸对烧结密度的影响有下图的分析结果。图中横坐标是最大晶粒尺寸G_{max}与平均晶粒尺寸 \bar{G} 的比值, 称为相对晶粒尺寸。纵坐

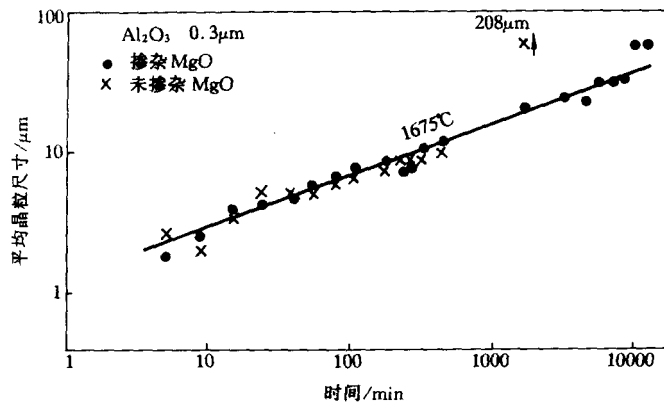


烧结密度与相对晶粒尺寸之比间的关系^[1]

标是与该比值相对应的可获得的烧结体相对密度。图中曲线表示了两者间的关系。可以看出, 当 G_{max}/\bar{G} 值越小, 即晶粒尺寸越均匀, 可获得的烧结相对密度越高; 而对于大的 G_{max}/\bar{G} 值, 烧结体相对密度必然是低的。这就是说, 只有均匀且尺寸分布很窄的晶粒尺寸, 才可能获得全致密的陶瓷烧结体。BaTiO₃, β -Al₂O₃和Y₂O₃稳定的ZrO₂亚微米粉的烧结实验都与这个理论预测相吻合。

将平均粒度为0.05~2.0 μ m的金属粉(Cr, Mo, W, Mn, Ni, Ti)加入到不同的氧化物粉末(Al₂O₃, HfO₂, MgO和ZrO₂)之中再热压, 并观察这些金属杂质(或称为夹杂)对氧化物晶粒长大的影响。晶粒尺寸被分为基体晶粒尺寸和界面处晶粒尺寸两部分来讨论。在所有的金属和陶瓷的界面附近, 都形成了金属陶瓷层。界面处晶粒长得特别大, 大约是基体(远离金属陶瓷的部位)晶粒尺寸的两倍以上, 平均达13~26.2 μ m。Mn极其有害, 它使MgO中金属陶瓷层的晶粒达到64 μ m, 而使Al₂O₃金属陶瓷层的晶粒达到86 μ m。基体晶粒尺寸也是最大的, 达到20 μ m以上, 而且某些试样开裂。相对而言, 只有Cr, Ni和W起到了某种程度的抑制晶粒长大作用。加入这些金属细粉后, Al₂O₃基体晶粒尺寸为2~3 μ m, ZrO₂基体晶粒尺寸为3.8~8 μ m(对ZrO₂); 界面附近晶粒尺寸仍较大, 为4.5~6 μ m(基体为Al₂O₃); 17~20.2 μ m(基体为ZrO₂)。

固溶体添加的经典例子是少量的MgO掺杂到Al₂O₃中可以阻止Al₂O₃晶粒的异常生长。下图表示烧结温度为1675 $^{\circ}$ C时, 掺杂0.25%MgO(质量分数)和未掺杂MgO的Al₂O₃晶粒尺寸与烧结时间的关系。在560min之前, 两个试样都表现了正常的晶粒生长行为。但是, 烧结超过这个时间, 掺杂MgO的Al₂O₃试样, 晶粒仍然正常生长; 未掺杂MgO的Al₂O₃的晶粒出现了晶粒异常长大。1800min之后, 未掺杂MgO的晶粒长大



掺杂或未掺杂 MgO 的 Al_2O_3 的晶粒生长行为^[87]

到 $208\mu\text{m}$, 而掺杂 MgO 的晶粒尺寸仅为 $20\mu\text{m}$ 。

对于其他氧化物, 通过实验也找到一些有效抑制晶粒生长的添加剂。如 ZnO 中添加 K_2O , BaO_3 中添加 TiO_2 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、CaO 或 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 中添加 MgO 等。甚至“种晶”(同类氧化物微粉)也可作为添加剂来使用。

烧结气氛对陶瓷粉末晶粒生长的影响非常复杂, 它可以因陶瓷材料的不同而不同, 也可以随添加剂(或称掺杂剂)的量而各异。就这一点而言, 它与金属粉末烧结时采用的还原性气氛有重大区别。因为, 金属粉末烧结时采用还原性气氛的主要目的是防止金属粉末在高温下被氧化。

比如, 氢气是金属粉末烧结时常用的气氛。对于绝大多数金属粉末系统, 它的采用并不造成晶粒的异常生长。但是, 氧化物烧结时用氢气, 对 Al_2O_3 其晶粒会过分地长大, 而对 UO_2 和 ZrO_2 , 却又能起到抑制晶粒长大的作用。

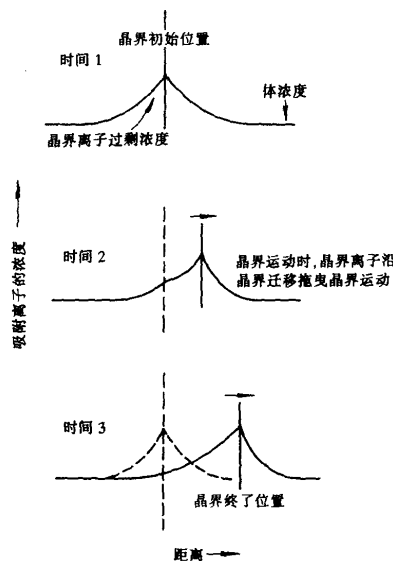
对缺陷化学非常敏感的压电陶瓷 BaTiO_3 (一种应用极为广泛的半导体陶瓷), 同样一种掺杂剂加入, 比如 Nb, 加入量不大于 0.35% (摩尔分数), 在空气中烧结, 晶粒变得粗大; 如果降低氧分压, 适当调整烧结温度, 又可以使晶粒变得细小。当 Nb 掺入量大于 0.4% (摩尔分数), 在空气中烧结, 晶粒尺寸不会超过 $1\mu\text{m}$, 但是在还原气氛 CO 中 1380°C 以上烧结时晶粒又变得非常粗大。

涉及到的机制大约有:

(1) 离子偏聚及溶质拖曳

外来异价离子的引入, 将改变晶体内原有的点缺陷平衡状态和影响阳离子或阴离子的分布。吸附于晶界的外来离子将在不同程度上影响晶界的迁移性, 形成杂质对晶界的拖曳作用, 阻止晶粒长大。

下图示意了杂质离子对晶界迁移的拖曳作用。如图所示, 吸附在晶界的离子浓度比体平均浓度高。晶界带着这些离子一起运动的速度肯定会比不带着这些离子时低, 因为在晶界迁移过程中, 这些离子和晶界空位还会作沿晶界的横向运动。杂质离子能否被晶界所吸引, 主要取决于晶界与杂质离子的静电反应和弹性反应。



晶界处吸收的杂质对晶界运动的拖曳作用示意图

离子晶体中的点缺陷具有离子化特征。如阳离子空位带有负的有效电荷, 阴离子空位带有正的有效电

荷,那么离子晶体中其他缺陷,如线缺陷位错、面缺陷晶界作为空位的源和阱也势必被离子化,或是带正电,或是带负电。

为了保持晶体的电中性,在离子化了位错和晶界附近就必然有一个反号的空间电荷区与之平衡。对于NaCl结构的离子晶体,由于形成阳离子空位的自由能,低于形成阴离子空位的自由能,因此在加热过程中,就会形成较多的阳离子空位。这些空位在晶界富集而使晶界带有正电,晶界附近大致2~10nm范围内就会形成带负电的空间电荷,当外来杂质离子带有正的有效电荷时,这些杂质就会被吸引到晶界处。

在加热过程中,离子氧化物的表面、内部的晶界和位错不断释放出带负有效电荷的阳离子空位,同时感应出反号等量的空间电荷。空间电荷的反作用,使缺陷释放阳离子空位的速度减慢,而使释放带有正的有效电荷的阴离子空位速度增加。当达到平衡时,离子晶体的整体呈现电中性,而晶界带的正电荷被其附近(2~10nm左右)的空间电荷所平衡。

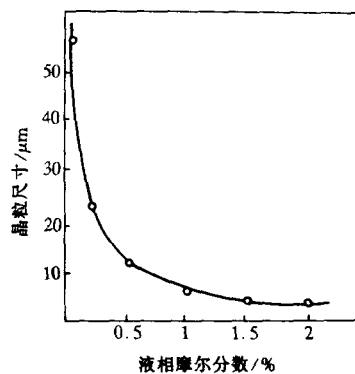
至于纯离子晶体的晶界是不是一定带正电也要具体分析。纯的 ZrO_2 晶界就有可能带负电,当有二价或三价阳离子取代四价Zr离子时,晶界就反过来带正电。但无论如何,离子化晶界附近的空间电荷和杂质离子之间的吸引作用是杂质在离子氧化物晶界偏聚以致抑制晶粒生长的一个重要原因。

溶质原子在晶界处的偏聚另一个重要原因是,如果出现溶质偏聚,则晶界处应变能会降低。因为晶界往往是晶粒的错配区,有较大的“空隙”,能够容纳溶质的部分体积而减小应变能。但是,这种偏聚所能容纳的溶质浓度不大,每个晶界的单原子层可以大约容纳 $5\mu\text{g/g}$ 溶质,并随温度增加而提高。

(2) 液—固界面能的控制作用

液相烧结助剂用于陶瓷粉末的烧结,往往是为了增加烧结速率,提高烧结坯体的致密程度。但是,对于某些半导体陶瓷的烧结,由于液相烧结助剂的存在而产生的固—液界面也会起到抑制晶粒生长的作用,在极大程度上控制了半导体陶瓷的电性能。用固—液界面能控制晶粒生长是一个较新的概念。

在研究了烧结助剂过程中, $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (AST)形成的液相对高价阳离子 Sb^{3+} 掺杂的 $BaTiO_3$ 的晶粒尺寸及电性能的影响。下图表示了当 $(Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO_3$ 陶瓷中的AST液相量超过0.5%(摩尔分数)时,晶粒尺寸小于 $10\mu\text{m}$ 。当液相量极少时,晶粒尺寸会超过 $50\mu\text{m}$ 。作为正的温度电阻系数的 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷,合适的晶粒尺寸应在 $10\sim 40\mu\text{m}$ 之间。较多的液相可以控制晶粒生长的原因如下。



$(Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO_3$ 陶瓷晶粒尺寸与 AST 液相量之间的关系

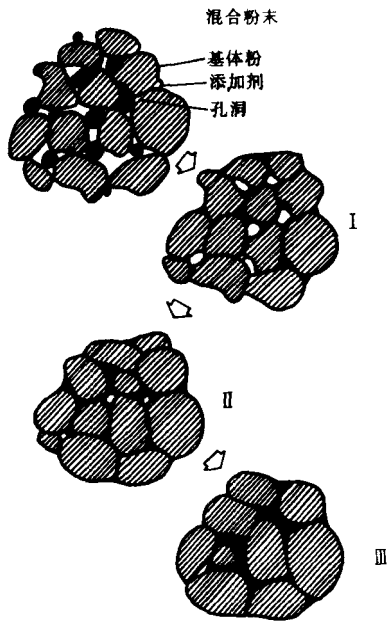
一般认为,如果存在着高能量的晶界,晶粒就有可能进一步长大,从而使晶界能降低。当AST与 $(Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO_3$ 一起烧结时,达到二者的共晶点 1260°C 左右,就会有液相出现,可能仅有几个原子层厚的液相膜包围着晶粒。随着致密化的进行,孔洞减少,液相更多地包围住晶粒,使得晶粒的液相层厚度增加,固相晶粒之间的晶界被液相代替,固—液界面能明显低于固—固界面能,因而高能的晶界变为低能的晶界。于是,晶粒长大的驱动力便大大降低。从这个意义上讲,液-固界面能控制了晶粒的进一步长大。

2.2 液相强化烧结

不施加外压仍能使粉末压坯达到完全致密的烧结是最具吸引力的强化烧结。这种烧结就是液相烧结。

尽管在某些情况下,液相烧结之后,试件的形状会发生较大的畸变,但液相烧结仍被广泛应用于制备航天、航空材料(粉末Ti合金,粉末高温合金),硬质合金(WC-Co, 钢结硬质合金),电接触元件(W-Cu, CdO-Ag),电容器($BaTiO_3-LiF-MgO$, $SrTiO_3-SiO_2$),金刚石工具(金刚石-金属),陶瓷刀具($Al_2O_3-Ni-Mo$, Si_3N_4 , Salon),永磁体($SmCo_5-Sm$, Fe-Al-Ni-Co-Cu),软磁材料(Fe-P, Fe-Si),X射线屏蔽材料(W-Ni-Fe, W-Ni-Cu),核材料(UO_2-Al , Al_2O_3),烧结钢(Fe-Cu-C),瓷釉($K_2O-Al_2O_3-SiO_2$),耐火材料($MgO-CaO-SiO_2$, $Al_2O_3-MgO-SiO_2$),摩擦材料(Fe-C-Cu-Sn, Cu-Sn-SiO₂),过滤材料(Cu-Sn),颗粒复合材料(碳化物-金属,硼化物-金属)等。

液相烧结分瞬时液相烧结和长时液相烧结。为了更好地认识决定如此众多材料烧结过程的基本特点和规律，人们往往把液相烧结划分成三个阶段。如下图所示，基体粉末和熔点较低的添加剂(或称第二相粉末)组成了液相烧结的元素粉末混合系统。



多相粉末液相烧结典型三阶段示意图
 I—重排；II—溶解—析出；III—固相烧结

在足够高的烧结温度下，添加剂粉末熔化，形成液相，添充孔洞。随着液相流动，颗粒发生滑动、旋转、重排，烧结体迅速致密化。这就是液相烧结的第一阶段—颗粒重排阶段液相只在孔洞中流动，促使颗粒滑动、旋转、重新密排，称为颗粒一次重排。液相同时沿颗粒内晶界渗入、熔蚀，并把单个颗粒“冲离”成更细小的颗粒，称为颗粒二次重排。

可以说，颗粒一次重排是液相强化烧结作用最显著、最关键的体现。不加外压液相烧结也可以使粉末压坯达到完全致密，主要是颗粒在液相环境中可以重新密排。

液相烧结的第二阶段是溶解—析出阶段。这是扩散过程被强化的阶段。大颗粒的棱角、微凸及微细的颗粒溶解在液相，当固相在液相中的浓度超饱和之后，在大颗粒表面重新析出。

在这个阶段中，颗粒形状改变，发生所谓适位性形状变化，这对致密化仍有贡献。在第二阶段后期会有一些固相颗粒形成烧结颈。

液相烧结的第三阶段是固相烧结阶段。颈部进一步长大，晶粒生长同时出现孔洞的粗化。

液相烧结的这三个阶段是为便于了解液相机理而人为划分的。在实际过程中，烧结阶段将随温度、气氛和液相量的不同而互相重叠或发生变化。比如，液相量不足，瞬时液相烧结颗粒重排阶段就不明显或不发生，而液相量大，长时液相烧结使颗粒重排和溶解析出的贡献大大增加。

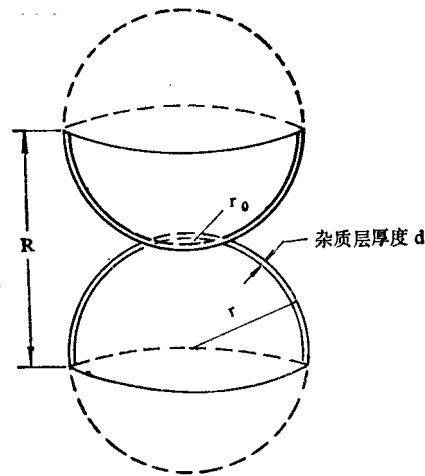
第三节 电弧等离子烧结

(a) 原理：

粉末颗粒集合体的基本单位是如下图所示的半球对，电火花烧结时，供给该半球对的电功率W由下式给出：

$$W = \int_0^t i v dt = i^2 R t$$

式中 i : 通过半球对的电流; v : 加在半球对上的电压; R : 球对的电阻; t : 通电的时间。



粉末粒子间的接触状况

R 为粉末粒子间的接触电阻, 当颗粒表面存在杂质时, 则 R 为集中电阻与界面电阻之和。集中电阻 R_1 是当电流通道从大断面流向极狭窄断面时, 导体内部出现的电位差造成的电阻。界面电阻 R_2 , 是由包覆在粉末颗粒表面的氧化物或吸附物等杂质引起的电阻。设集中电阻与界面电阻的电阻率分别为 ρ_1 、 ρ_2 , 则接触电阻 R 为:

$$R = \frac{\rho_1}{2r_0} + \frac{d\rho_2}{\pi r_0^{\frac{2}{3}}}$$

$$\frac{1}{r_0} = a \left(\frac{f}{p r} \right)^{\frac{1}{3}}$$

式中 r_0 : 接触的面积; r : 粉末粒子半径; f : 粉末粒子弹性率; a : 常数; d : 杂质层厚度; p : 外界压力。

若粉末粒子半径, 和杂质层厚度 d 为已知量, 则集中电阻 R_1 及界面电阻 R_2 简略表示为:

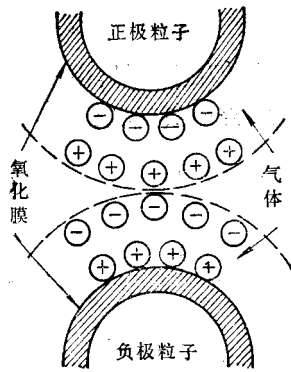
$$R_1 = \frac{\rho_1}{2r_0} = K_1 P^{-\frac{1}{3}}$$

$$R_2 = \frac{d\rho_2}{\pi r_0^{\frac{2}{3}}} = K_2 P^{-\frac{2}{3}}$$

$$R = R_1 + R_2 = K_1 P^{-\frac{1}{3}} + K_2 P^{-\frac{2}{3}}$$

式中 K_1 、 K_2 为常数。

因此, 外界压力越小, 接触电阻越大。所以, 当所需电功率 W 一定时, 接触电阻越大所需电流越小。加在粉末体上的压力越小, 所需电流也越小。因此, 初期加于烧结粉末上的压力以尽可能低为好, 并且要求轻压跟踪。这样, 能可以充分地供给烧结粉末, 并可使粉末体间暂时存在连通的开孔, 以利于排出粉末体表吸附的气体等杂质。



金属粉末粒子模式图

通常，金属或氧化物粉末暴露于大气中，其表面或多或少地会产生氧化或杂质，形成厚度约 $1\mu\text{m}$ 的膜，此外，表面上还吸附着气体，在微小压力作用下，粉末粒子相互接触时的模式如上图所示。下图则为放电机构示意图，当向金属粉末粒子上外加脉冲电压时，夹在粉末体间的气体便会电离，在电子、离子冲击下，粉末体表面的氧化膜被击穿，瞬时破坏绝缘状态，金属粒子间随即产生微放电现象，图(a)所示；受电火花冲击，击穿了包覆在粉末粒子表面的氧化膜，如图(b)所示；最后达到如图(c)所示的加速烧结扩散、湍动搅拌与强化烧结的目的。

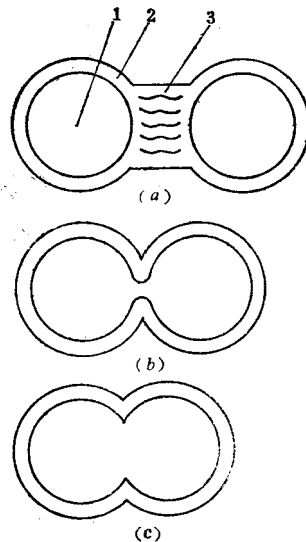


图 4 放电机构示意图

1—粉末粒子；2—氧化膜；3—电火花

放电现象由粉末体中心部位开始，紧接着迅速向外侧扩展。烧结电流产生的焦耳热来自粉末粒子间的接触点。随后，向粉末体中心部位扩展，高效率地加热烧结粉末。

电火花烧结时出现的放电现象产生热、冲击压力、电磁波、振动和交变磁场等效应，这对于烧结起着以下重要作用：

(1) 高效能急速加热作用。放电开始以后继续维持电压，放电电流集中流过除掉了氧化膜的粉末体，由放电产生的焦耳热与直流成分产生的大量焦耳热叠加，烧结温度迅速提高，高效率烧结得以进行。

(2) 电场扩散作用。放电时产生的电场扩散作用能极大地加速原子扩散速度。

(3) 净化作用。放电时在相邻粒子的接触点上，从阴极发射出的电子和阳极上发生的离子相互冲击，使粒子表面的氧化膜破坏，并进一步将破坏的氧化膜与吸附的气体杂质分解、排除，将粒子表面净化。

(4) 均一化作用。当脉冲放电电流流经粉末层时产生相当大的冲击压力，电压间断变化，放电压力间断产生，使烧结粉末得到充分地振动。这种类似超声波的作用使最终达到烧结组织的均一化。

以上所述的几种作用是在极短的时间里同时发生的，是相互影响、相互促进的十分复杂的过程。并共

同特点是促进了粒子变形、晶格歪扭、实现了放电强活化,有利于烧结粉末塑性变形,促进烧结扩散,这是电火花烧结特有的放电活化和热塑变形致密化两个阶段。

放电作用与热压所引起的塑性流动作用发挥了相乘效果,从而实现了在秒数量级的时间内高效率地制取包括异型、大型制件在内的组织均匀、强度高、密度高的烧结材料或制件的目的。放电等离子烧结的模压加压烧结过程,除具有热压烧结的特点外,其主要特点是通过瞬时产生的放电等离子产使被烧结体内部每个颗粒均匀地自身发热和使颗粒表面活化,因而具有非常高的热效率和可在相当短的时间内使被烧结身达到致密。

(b) 放电等离子烧结装置

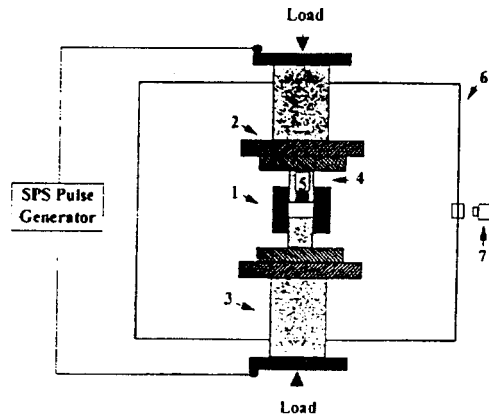


图 1-10 放电等离子烧结实验装置
 Fig. 1-10 Schematic of the apparatus used for spark plasma sintering
 1-graphite die; 2-graphite plates; 3-ram; 4-graphite punch; 5-sample; 6-vacuum chamber; 7-optical pyrometer

(c) 放电等离子烧结的应用

由于放电等离子烧结(SPS)具有其它烧结方法所没有的特点, SPS系统已被成功地应用于梯度功能材料(FGM)、金属基复合材料(FMC)、纤维增强复合材料(FRC)、多孔材料和高致密度、细晶粒陶瓷等各种新材料的制备,同时在硬质合金的烧结、多层金属粉末的同步焊结、陶瓷粉末和金属粉末的焊结以及固体粉末-固体的焊结等方面也已有广泛的应用。

(1) 梯度功能材料

金属基氧化物梯度功能复合材料是一类既具有金属的强度和韧性,又具有特别高的耐热性。因而可用于航天飞机和核聚变装置上的新型材料。有很重要的应用前景。但是由于金属和氧化物(例如氧化锆)烧结致密的温度差别很大。因此组成为梯度分布的复合材料样品要在温度梯度炉内才能同时进行烧结,这对于无压烧结已相当困难,而如果需要用热压烧结的话。就不可能使热压炉内温度实现按希望的梯度分布。这是梯度功能材料制备中最难克服的难点。用SPS系统已成功地制备出了致密的 $ZrO_2(3Y)/Ni$ 、 $ZrO_2(3Y)/$ 不锈钢和聚酸亚胺/Al等各种梯度功能复合材料。他们将各种不同组成的混合粉体(例如分别含95、90、85、80、75、70、60、50和30vol%Y-ZrO₂依次分层放入石墨梯度模中进行放电等离子烧结。利用SPS直接施加脉冲电压的特点在样品的两端形成温度梯度。从中而使组成为梯度分布的样品可一次同时烧结致密。

(2) 高致密度、细晶粒陶瓷

由于在SPS中,样品内每一颗晶粒及其相互间的孔隙本身都直接可能是发热源。用通常方法烧结时所必需的传热过程在SPS过程中可以忽略不计。因此烧结时间可以大为缩短。烧结温度也可以显然降低。所以SPS对于制备高致密度、细晶粒陶瓷利纳米陶瓷来说,无疑是一种有优势的烧结手段。

如用SPS方法制备了含5mass%Al₂O₃和2mass%Y₂O₃的碳化硅陶瓷,所用的压力为30MPa烧结时间为5min。实验结果表明,与通常的热压方法相比,SPS方法使样品达到相同致密度所需的温度要低100C,

而SPS烧结的样品的抗弯强度要比热压样品高200MPa以上。

用SPS方法制备了 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 陶瓷, 烧结温度为 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$, 烧结时间为 $5\sim 7\text{min}$ 。达到理论密度的98%以上, 晶粒尺寸为 $150\sim 200\mu\text{m}$ 。用SPS方法制备了Y-TZP、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 - ZrO_2 (3Y)、YAG和莫来石等高致密度、细晶粒陶瓷样品。用 $2\sim 3\text{min}$ 升温到预定的烧结温度, 压力为 45MPa , 保温 1min 或不保温, 得到理论密度高于98%的细晶样品。SPS制备的陶瓷样品具有较高的力学性能, 例如所制备的 $20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ - ZrO_2 样品的断裂韧性 K_{1c} 接近 $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

用SPS来制备高致密度、细晶粒陶瓷不仅降低了烧结温度和提高了致密度, 更主要的是极大地缩短了烧结时间, 这对于工业生产来说, 在节约能源、提高生产效率方面都有极为重要的意义。

3.2 热等静压烧结