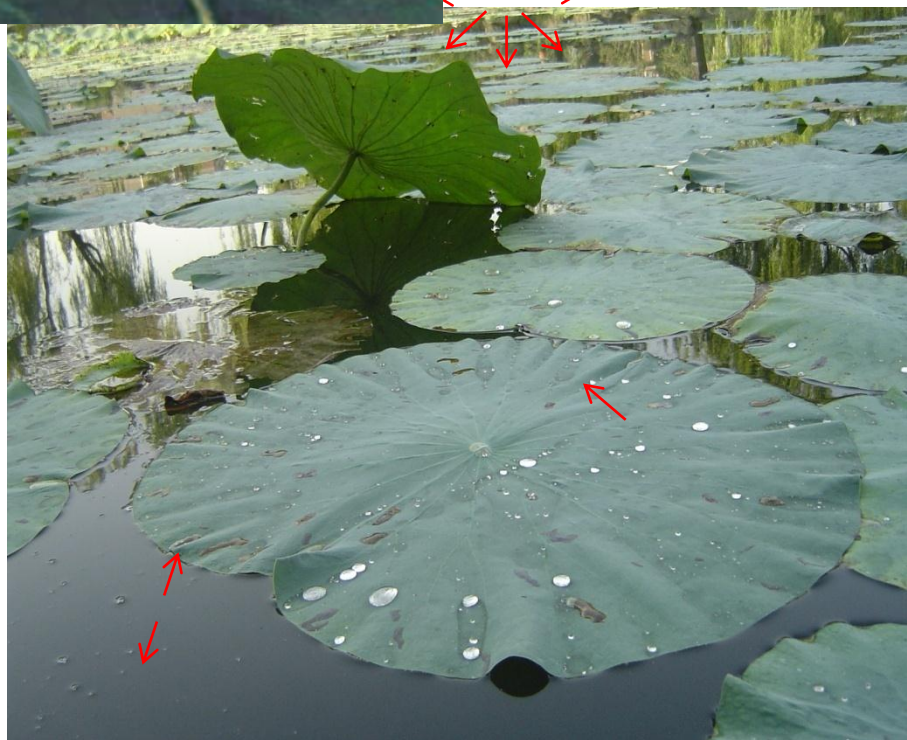
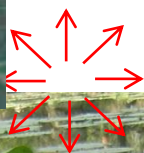
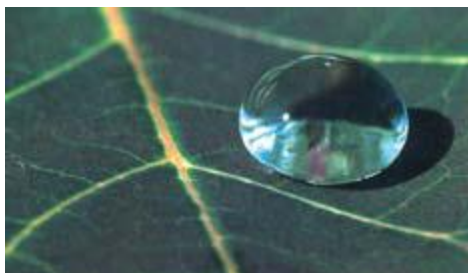


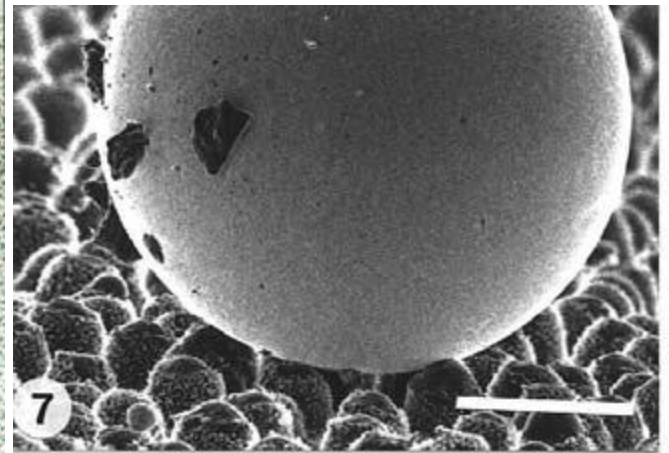
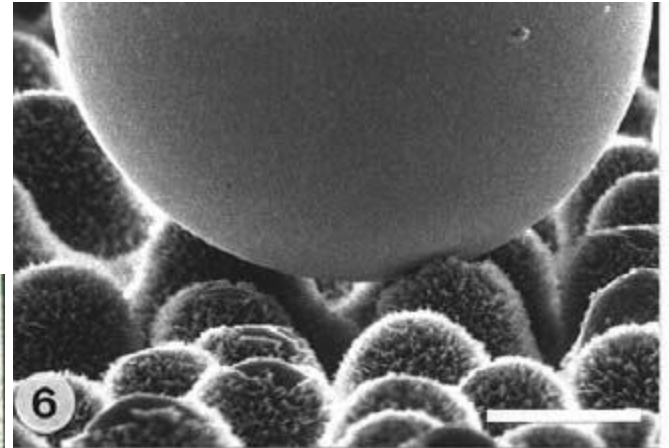
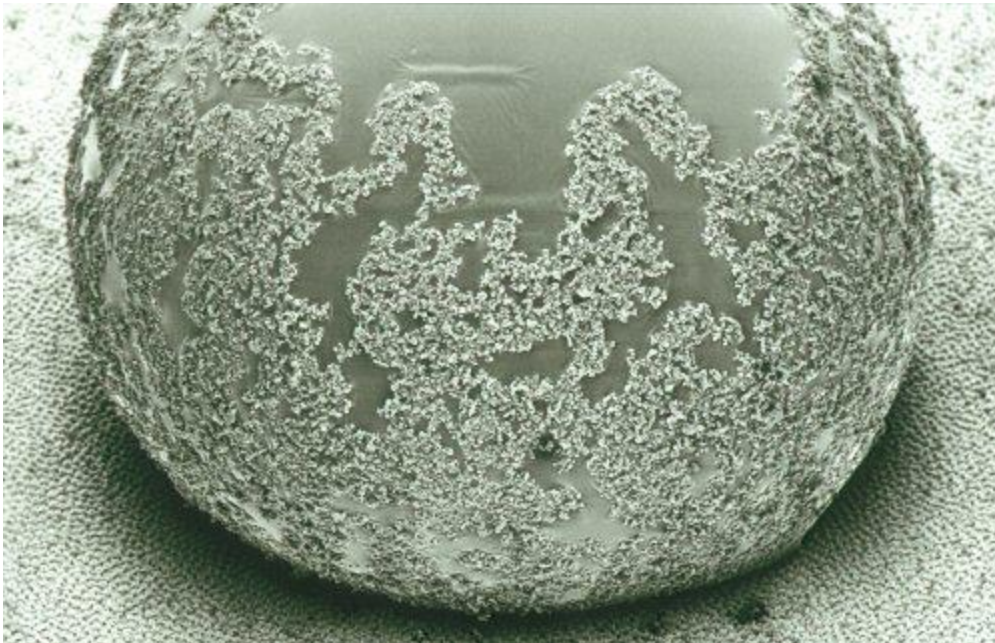
Chapter Six

表面与界面

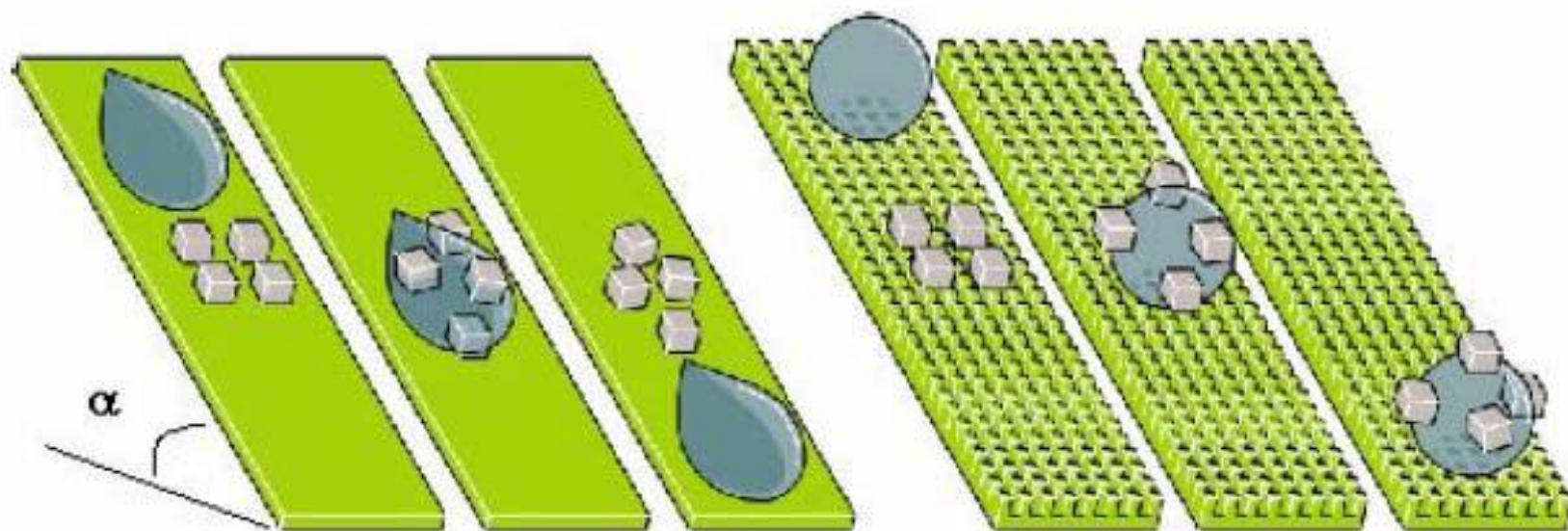
表面与界面



表面与界面



表面与界面



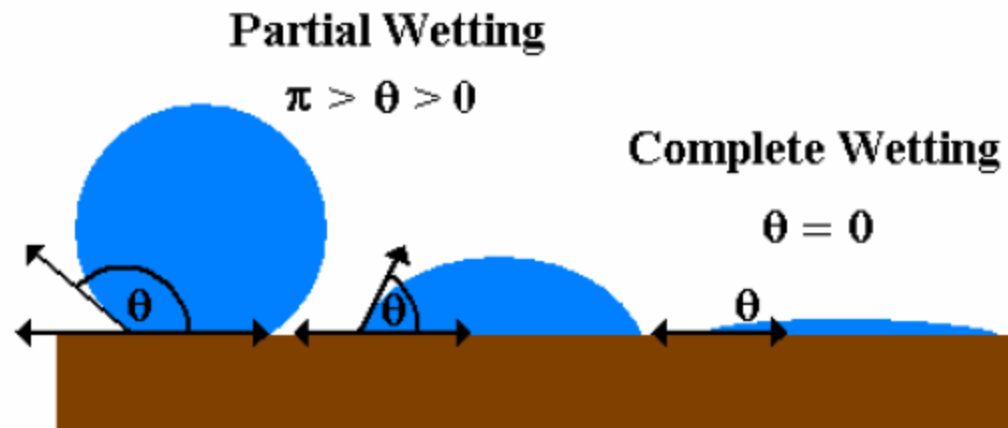
(a) Smooth hydrophobic surface

(b) Superhydrophobic-surface



- Young-Laplace's Equation

$$\gamma_{lv} \cos(\theta) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$



材料制造过程的表面与界面问题

- 金属的净化：钢水中的脱磷、脱硫、脱气
去除夹杂物

利用固—液、气—液反应；界面问题？

- 铝水过滤：夹杂物过滤。
- 复合材料：Al-Al₂O₃、Al-SiC、Al-B₄C、泡沫铝等

表面界面现象是自然界普遍存在的现象。界面化学是胶体化学的一个最重要的分支。随着科学的发展，现今界面化学已独立成一门科学。

界面化学是一门既古老又年轻的科学，历史上对界面现象的研究是从力学开始的，早在十九世纪初就形成了界面张力的概念。

1805年T.Young最早提出界面张力的概念，杨指出体系中两个相接触的均匀流体，从力学的观点看就象是被一张无限薄的弹性膜所分开，界面张力则存在于这一弹性膜中。杨还将界面张力概念推广应用于有固体的体系，导出了联系气—液、固—液、固—气界面张力与接触角关系的杨氏方程。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

1806年拉普拉斯（**P.S.Laplace**）导出了弯曲液面附加压力与界面张力和曲率半径的关系。可用该公式解释毛细管现象。

1869年普里（**A.Dapre**）研究了润湿和粘附现象，将粘附功与界面张力联系起来。

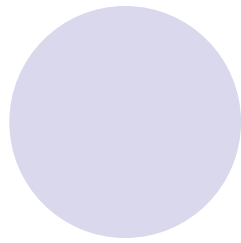
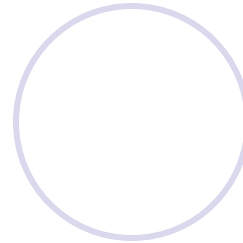
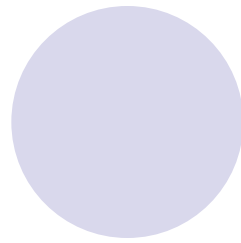
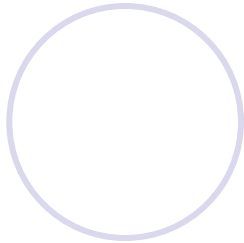
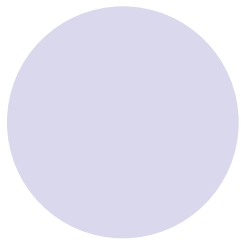
1878年界面热力学的奠基人吉布斯（**Gibbs**）提出了界面相厚度为零的吉布斯界面模型，他还导出了联系吸附量和界面张力随体相浓度变化的普遍关系式即著名的吉布斯吸附等温式。

1859年开尔文（**Kelvin**）将界面扩展时伴随的热效应与界面张力随温度的变化联系起来。后来，他又导出蒸汽压随界面曲率变化的方程即著名的开尔文方程。

1893年**范德华**认识到在界面层中密度实际上是连续变化的。他应用了局部自由能密度的概念，结合范德华方程，并引入半经验修正，从理论上研究了决定于分子间力的状态方程参数与界面张力间的关系。

1913—1942年期间，美国科学家**Langmuir**在界面科学领域做出了杰出的贡献，特别是对吸附、单分子膜的研究尤为突出。他于1932年获诺贝尔奖，被誉为界面化学的开拓者。界面化学的统计力学研究是从范德华开始的。

50年代以后，界面现象的统计力学的代表性研究者有：勃夫（**F.Buff**）、寇克伍德（**Kirkwood**）、哈拉西玛（**Harasima**）等，取得了实质性的进展。



界面现象有着广泛的应用。主要有：

- 1、**吸附** 活性炭脱除有机物；硅胶或活性氧化铝脱除水蒸汽；用分子筛分离氮气和氧气；泡沫浮选等。
- 2、**催化作用** 多相催化中使用固体催化剂以加速反应；石油工业的催化裂化和催化加氢、胶束催化等。
- 3、**表面膜** 如微电子集成电路块中有重要应用的**LB**膜；在生物学和医学研究中有重要意义的**BL**膜和人工膜；能延缓湖泊水库水分蒸发的天然糖蛋白膜等。
- 4、**新相生成** 晶核生成或晶体生长，过冷、过热、过饱和和等亚稳现象。



5、**泡沫乳状液** 如油品乳化、破乳；泡沫灭火等。

6、**润湿作用** 如喷洒农药、感光乳液配制、电镀工件的润湿及利用润湿作用 进行浮选等。

此外，在超细粉末和纳米材料的制备和粉末团聚方面，界面现象都有重要的应用。

由上可见，**界面化学所研究的是包括从宏观到微观的相界面。无论是在科学研究中或是在工业应用上，界面现象均有着极其广泛的应用。**

6.1 表面和界面(surface and interface)

在一个非均匀的体系中, 至少存在着两个性质不同的相。两相共存必然有界面。

一般指两相接触的约几个分子厚度的过渡区, 若其中一相为气体, 这种界面通常称为表面。

严格讲表面应是液体和固体与其饱和蒸气之间的界面, 但习惯上把液体或固体与空气的界面称为液体或固体的表面。

常见的界面有: 气-液界面, 气-固界面, 液-液界面, 液-固界面, 固-固界面。

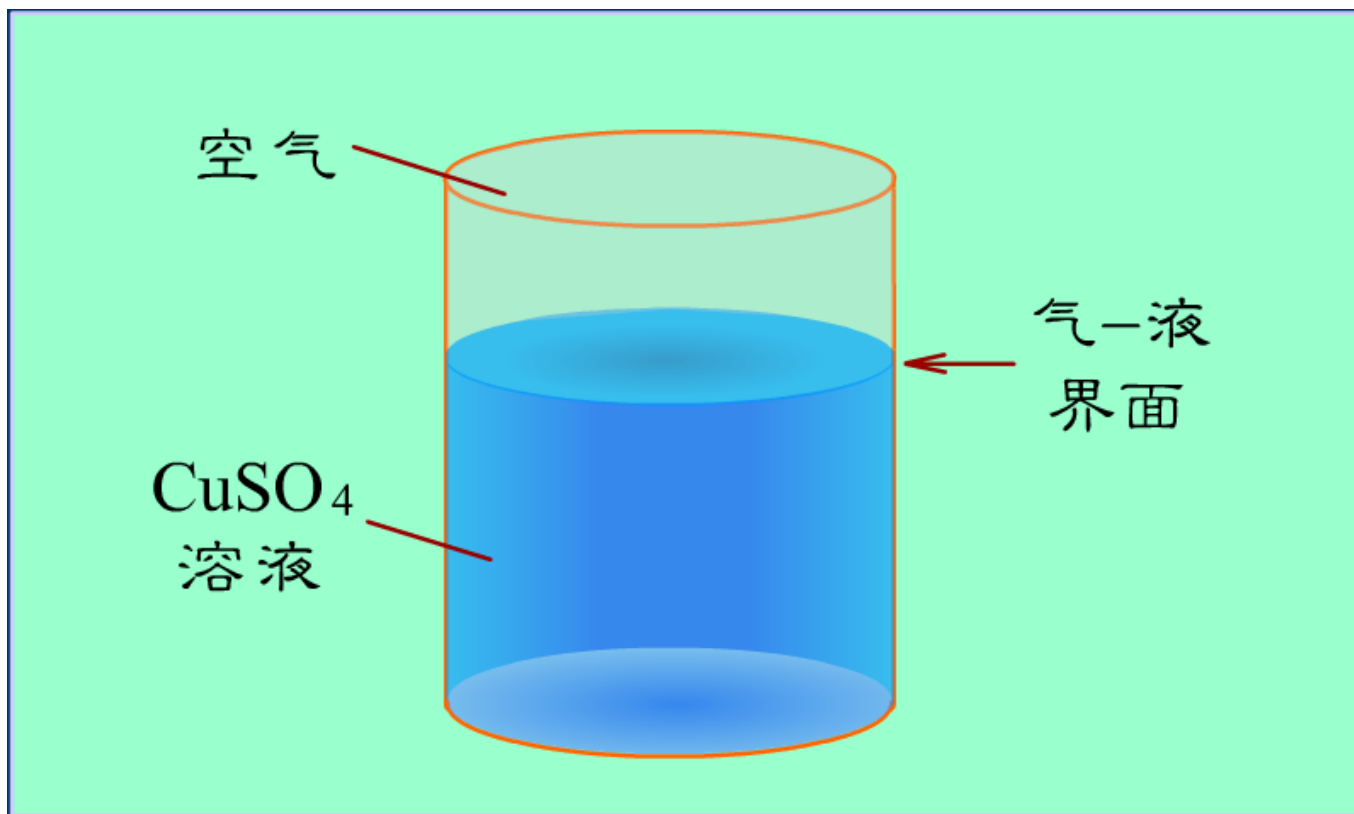
6.2 表面和界面(surface and interface)

- 1、严格讲，界面是“界”而不是“面”。因客观存在的界面是物理面而非几何面，是一个准三维的区域。
- 2、目前，常用于处理界面的模型有两种：一为 **Guggenheim** 模型。其处理界面的出发点是：界面是一个有一定厚度的过渡区，它在体系中自成一相——**界面相**。界面相是一个既占有体积又有物质的不均匀区域。该模型能较客观地反映实际情况但数学处理较复杂。另一个模型是吉布斯（**Gibbs**）的**相界面**模型。该模型认为界面是几何面而非物理面，它没有厚度，不占有体积，对纯组分也没有物质存在。该模型可使界面热力学的处理简单化。

表面和界面(surface and interface)

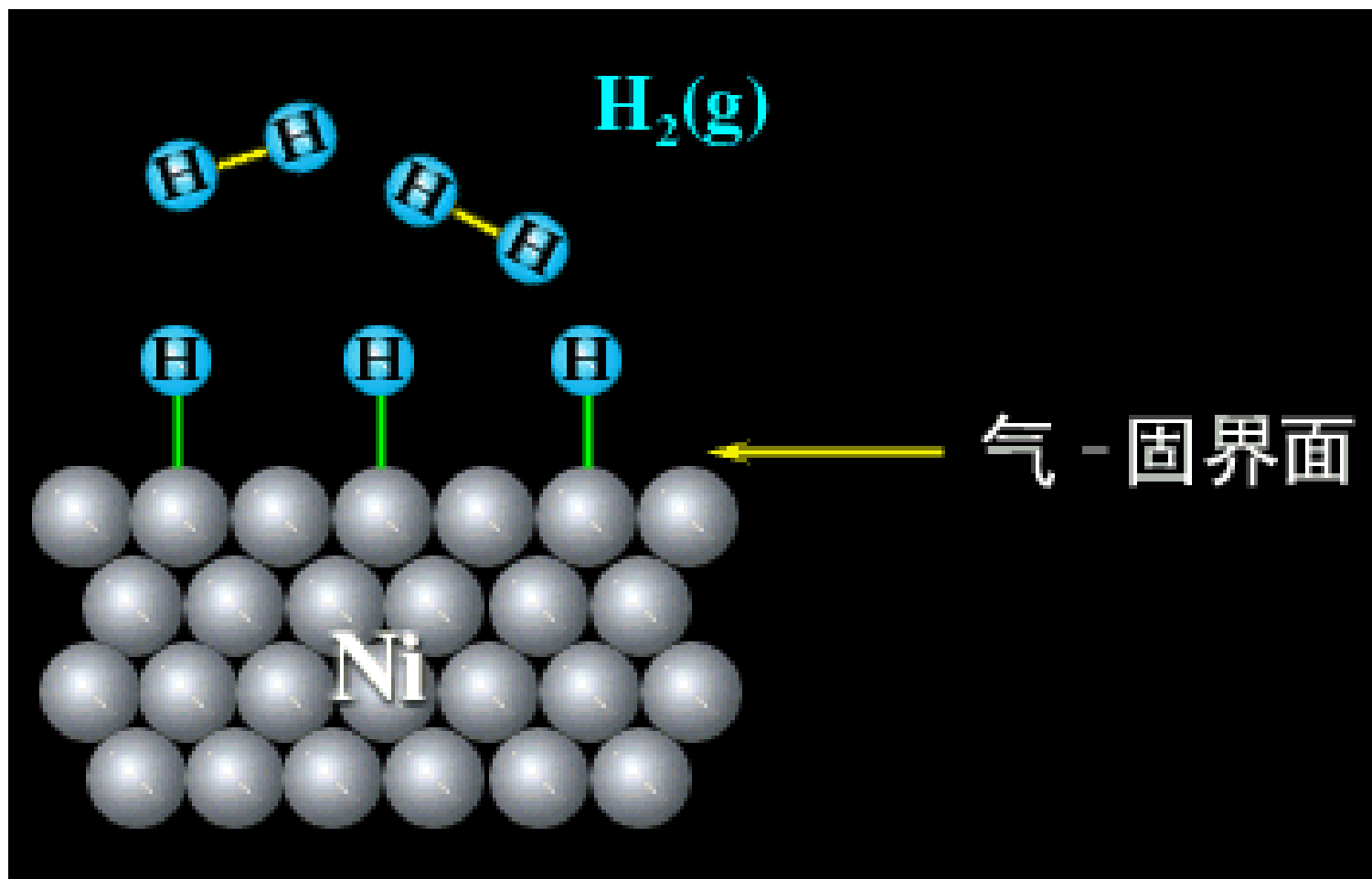
常见的界面有：

1. 气-液界面



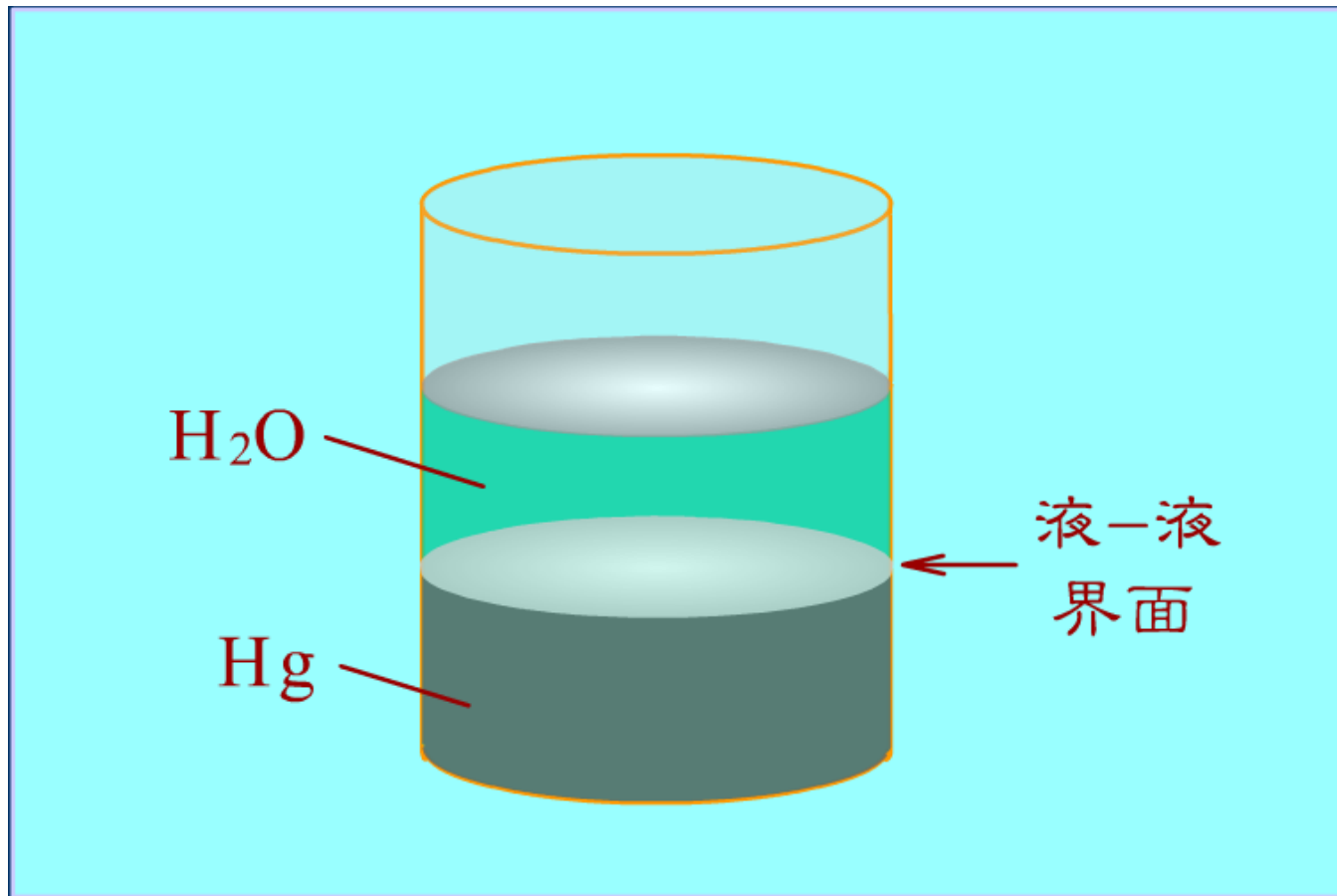
表面和界面(surface and interface)

2.气-固界面



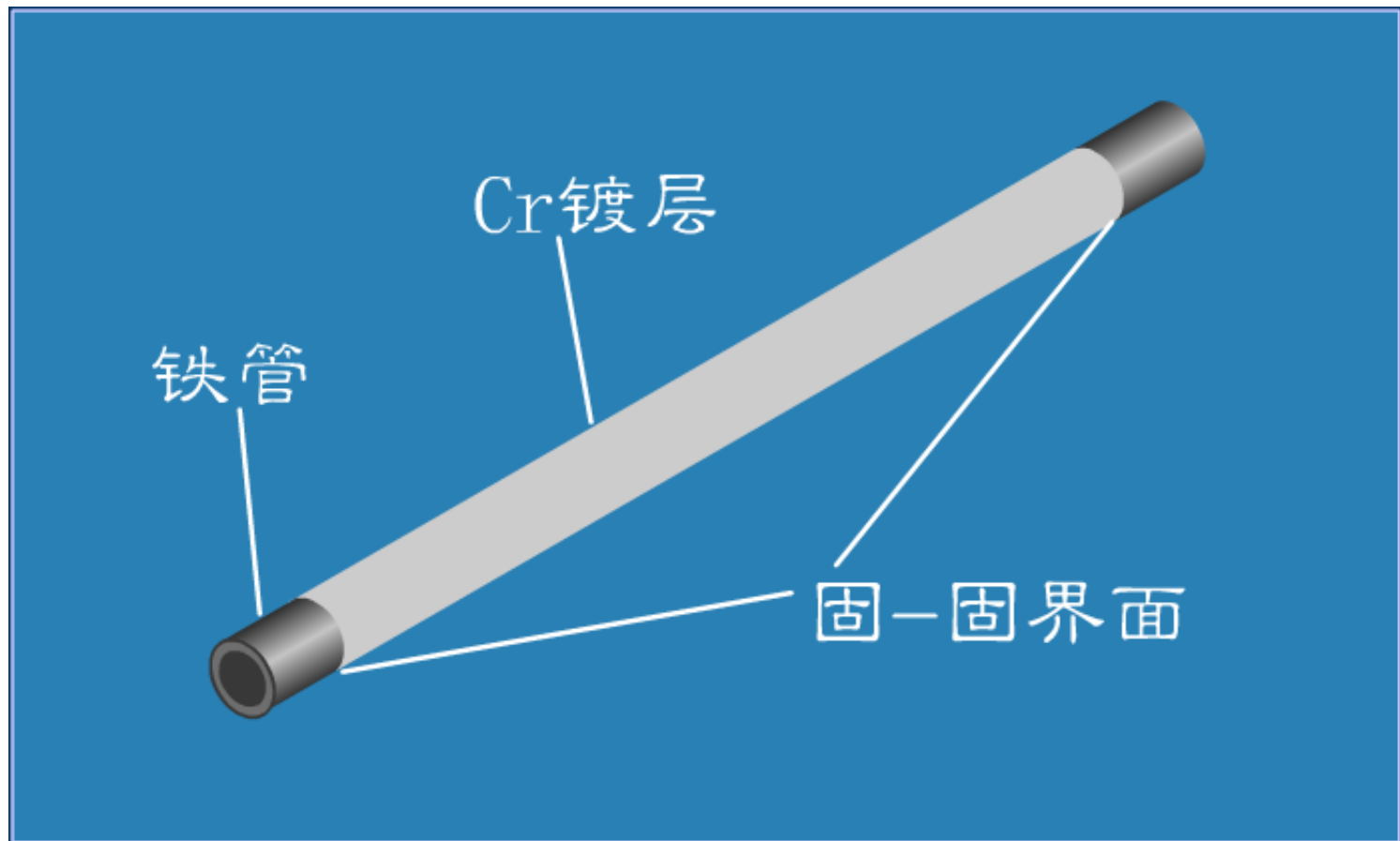
表面和界面(surface and interface)

3. 液-液界面



表面和界面(surface and interface)

4.固-固界面



6.3 比表面 (specific surface area)

比表面通常用来表示物质分散的程度，有两种常用的表示方法：一种是单位质量的固体所具有的表面积；另一种是单位体积固体所具有的表面积。即：

$$A_m = A / m \quad \text{或} \quad A_v = A / V$$

式中， m 和 V 分别为固体的质量和体积， A 为其表面积。目前常用的测定表面积的方法有BET法和色谱法。

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

分散度与比表面

从表上可以看出，当将边长为 10^{-2}m 的立方体分割成 10^{-9}m 的小立方体时，比表面增长了一千万倍。

纳米级的超细微粒具有巨大的比表面积，因而具有独特的表面效应，是新材料和多相催化方面的研究热点。如铂黑电极及多孔电极由于其表面积较大，电流密度小，因而极化小；再如，由超细微粒制备的催化剂由于具有很高的比表面因而催化活性较普通催化剂高；此外，将药物磨成细粉以提高药效、将金属做成超细微粒以降低熔点都说明了超细微粒具有独特的表面效应。

例题

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

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

对小水滴

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

$$\frac{A_s^1}{A_s} = \frac{3.0}{4.84} \times 10^7 \text{m}^2 = 6.2 \times 10^6$$

6.4 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。

表面自由能 (surface free energy)

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$$

由此可得：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, P, n_B} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_B}$$

◆ 固体表面降低表面过剩自由能的方式：

- ◆ 吸附杂质；
- ◆ 表面形变；
- ◆ 离子晶体可以通过极化降低表面能，即“阴离子屏蔽效应”；

计算固体表面增加一个原子的表面时外界对体系所需做的功：

$$\Delta G = \frac{Z_b}{2} U_b - \frac{Z_s}{2} U_s$$

U_b, U_s : 内部和表面处的键能
 Z_b, Z_s : 内部和表面处的配位数

$\therefore U_b \approx U_s$

$$\therefore \Delta G = \frac{U_b}{2} (Z_b - Z_s) = \frac{U_b Z_b}{2} \left(1 - \frac{Z_s}{Z_b}\right)$$

定义 U_l 为晶格能，即 1mol 原子组成晶体放出的能量 $\frac{U_l}{N_a} = \frac{Z_b U_b}{2}$

则：
$$\Delta G = \frac{U_l}{N_a} \left(1 - \frac{Z_s}{Z_b}\right)$$

再设 L_s 为单位表面的原子数，则增加单位表面所做的功，也即表面自由能：

$$\gamma = \Delta G \bullet L_s = L_s \bullet \frac{U_l}{N_a} \left(1 - \frac{Z_s}{Z_b}\right)$$

——此式仅适用于 0K 的情况下

表面自由能(surface free energy)

广义的表面自由能定义：

保持相应的特征变量不变，每增加单位表面积时，相应热力学函数的增值。

狭义的表面自由能定义：

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_B}$$

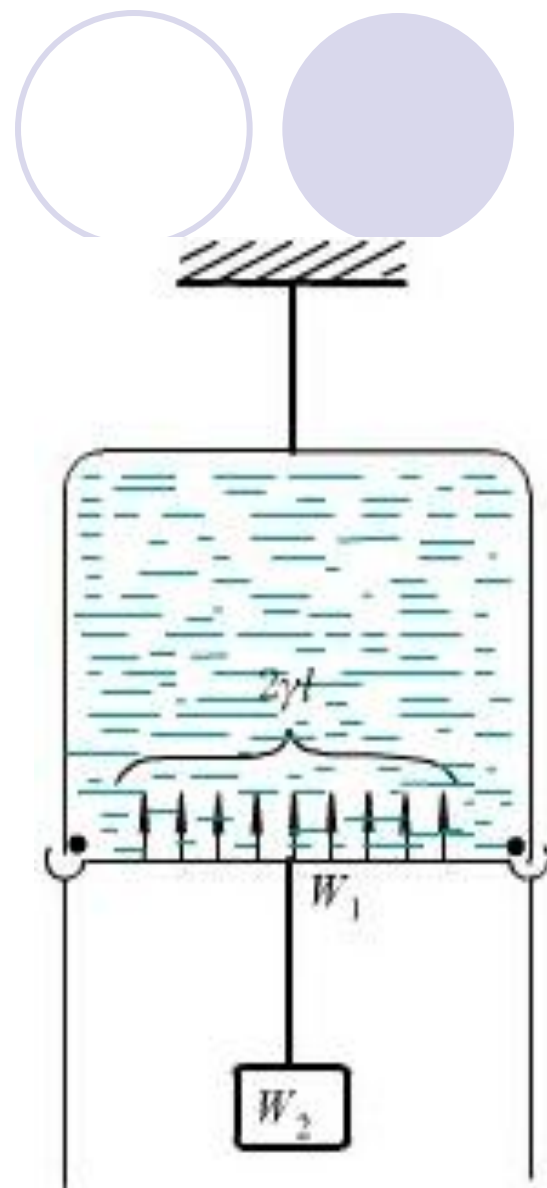
保持温度、压力和组成不变，每增加单位表面积时，Gibbs自由能的增加值称为表面Gibbs自由能，或简称表面自由能或表面能，用符号 γ 或 σ 表示，单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

表面张力 (surface tension)

在两相(特别是气-液)界面上，处处存在着一种张力，它垂直于表面的边界，指向液体方向并与表面相切。

把作用于单位边界线上的这种力称为表面张力，用 γ 表示，单位是 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

将一含有一个活动边框的金属线框架放在肥皂液中，然后取出悬挂，活动边在下面。由于金属框上的肥皂膜的表面张力作用，可滑动的边会被向上拉，直至顶部。



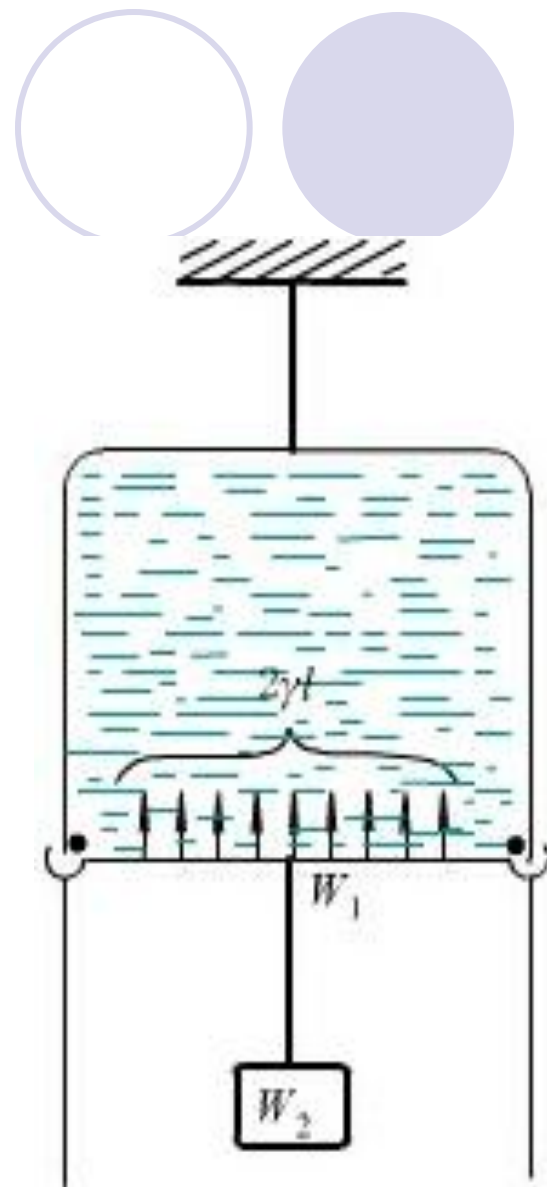
表面张力 (surface tension)

如果在活动边框上挂一重物，使重物质量 W_2 与边框质量 W_1 所产生的重力 F ($F = (W_1 + W_2)g$) 与总的表面张力大小相等方向相反，则金属丝不再滑动。

这时

$$F = 2\gamma l$$

l 是滑动边的长度，因膜有两个面，所以边界总长度为 $2l$ ， γ 就是作用于单位边界上的表面张力。



界面张力与温度的关系

温度升高，界面张力下降，当达到临界温度 T_c 时，界面张力趋向于零。这可用热力学公式说明：

因为 $dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B$

运用全微分的性质，可得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P,n_B} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P,n_B}$$

等式左方为正值，因为表面积增加，熵总是增加的。所以 γ 随 T 的增加而下降。

界面张力与温度的关系

Ramsay和Shields提出的 γ 与 T 的经验式较常用:

$$\gamma V_m^{2/3} = k (T_c - T - 6.0)$$

式中 V_m 为摩尔体积, k 为普适常数, 对非极性液体, $k = 2.2 \times 10^{-7} \text{ J } \cdot \text{K}^{-1}$ 。

影响表面张力的因素

(1) 分子间相互作用力的影响

对纯液体或纯固体，表面张力决定于分子间形成的化学键能的大小，一般化学键越强，表面张力越大。

$\gamma(\text{金属键}) > \gamma(\text{离子键}) > \gamma(\text{极性共价键}) > \gamma(\text{非极性共价键})$

两种液体间的界面张力，界于两种液体表面张力之间。

(2) 温度的影响

温度升高，表面张力下降。

(3) 压力的影响

表面张力一般随压力的增加而下降。因为压力增加，气相密度增加，表面分子受力不均匀性略有好转。另外，若是气相中有别的物质，则压力增加，促使表面吸附增加，气体溶解度增加，也使表面张力下降。

◆ 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

表面自由能和表面张力的微观解释

由于表面相分子处于一合力指向液体内部的不对称力场之中，因此，表面层分子有离开表面层进入体相的趋势。这一点可从液体表面的自动收缩得以证明。这也说明了处于表面层的分子具有比体相内部的分子更高的能量。

换言之，增加液体的表面积就必须把一定数量的内部分子迁移到表面上，要完成这个过程必须借助于外力做功。因此，体系获得的能量便是表面过剩自由能。可见，构成界面的两相性质不同及分子内存在着相互作用力是产生表面自由能的原因。

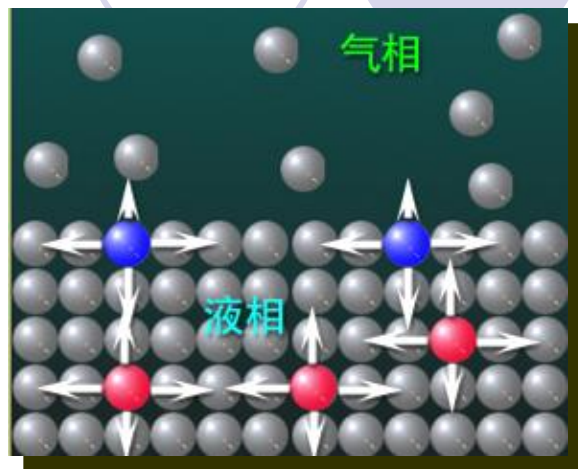
6.5 弯曲表面下的附加压力

1. 在平面上

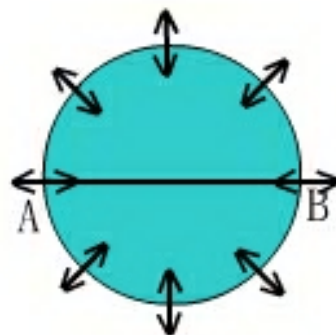
研究以AB为直径的一个环作为边界，由于环上每点的两边都存在表面张力，大小相等，方向相反，所以没有附加压力。

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

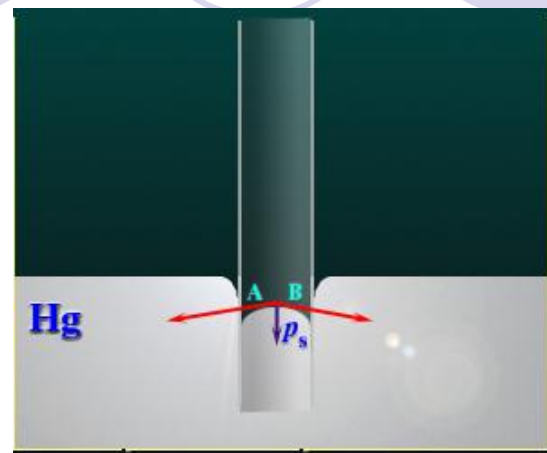
弯曲表面下的附加压力

(2) 在凸面上:

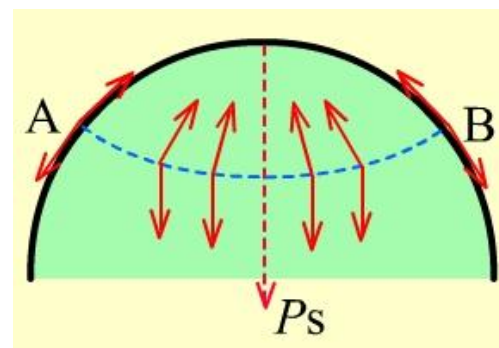
研究以AB为弦长的一个球面上的环作为边界。由于环上每点两边的表面张力都与液面相切，大小相等，但不在同一平面上，所以会产生一个向下的合力。

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： $P_0 + P_s$

P_0 为大气压力， P_s 为附加压力。



剖面图



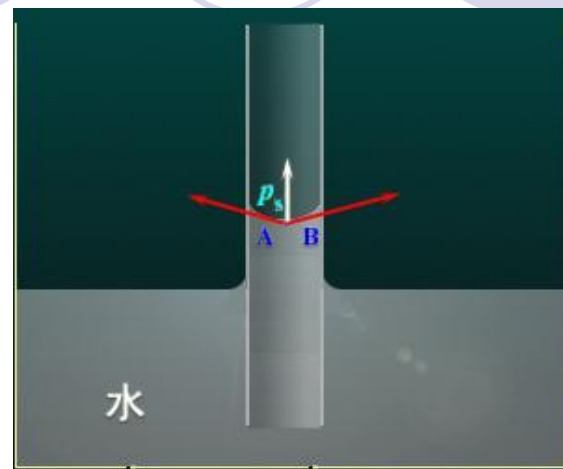
附加压力示意图

弯曲表面下的附加压力

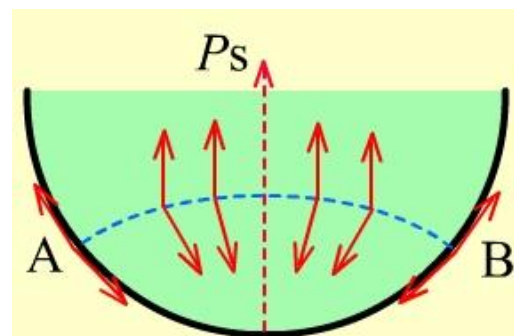
(3) 在凹面上:

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： $P_0 - P_s$** ，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：

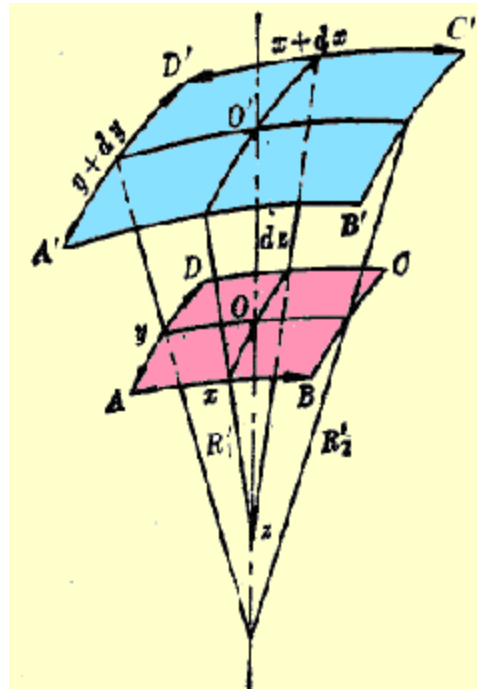
一般式：
$$P_s = \gamma \left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right)$$

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。

Young-Laplace 一般式的推导

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 。



任意弯曲的液面扩大时所做功的分析

Young-Laplace 一般式的推导

4. 移动后曲面面积增加 dA 和 dV 为:

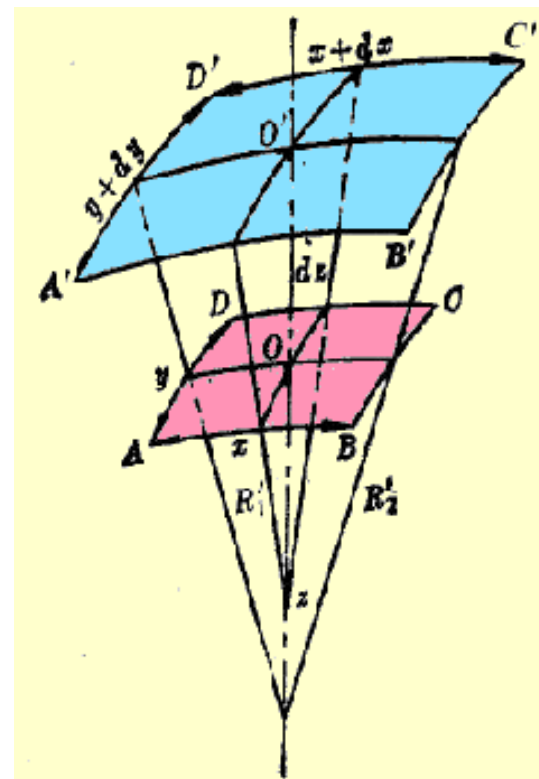
$$\begin{aligned}dA &= (x + dx)(y + dy) - xy \\ &= xdy + ydx\end{aligned}$$

$$dV = xydz$$

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:

$$\gamma dA = P_s dV$$

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



任意弯曲的液面扩大时所做功的分析

Young-Laplace 一般式的推导

6. 根据相似三角形原理可得:

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

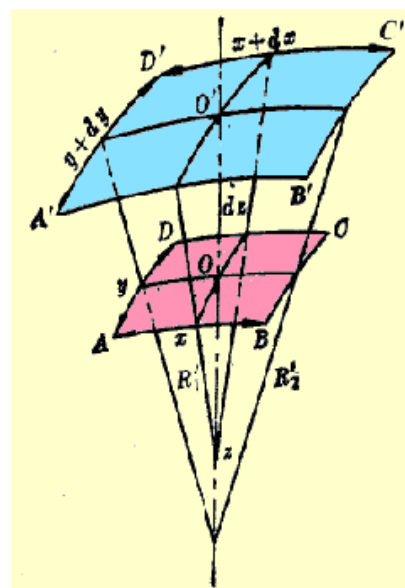
$$(y + dy) / (R'_2 + dz) = y / R'_2 \quad \text{化简得 } dy = y dz / R'_2$$

7. 将 dx, dy 代入(A)式,得:

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

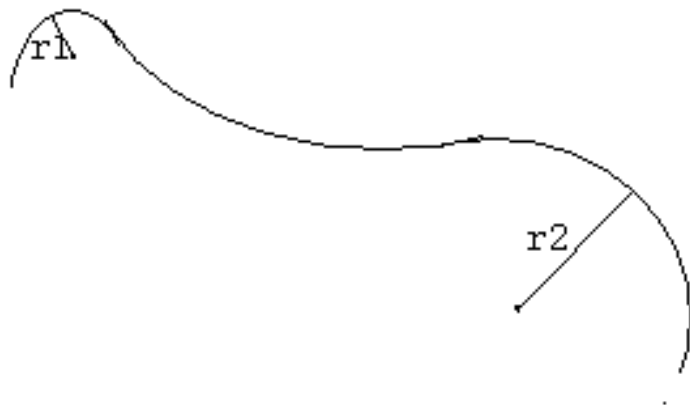
8. 如果是球面, $R'_1 = R'_2$, 则:

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



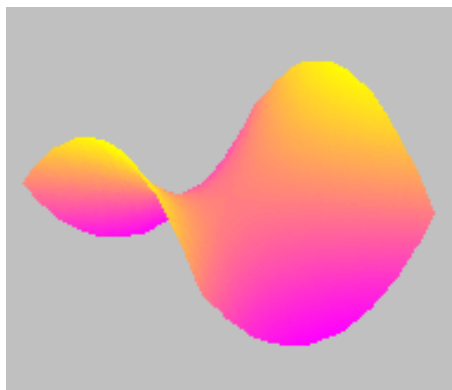
任意弯曲的液面扩大时所做功的分析

•任意表面:



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

•马鞍面:



$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

r_1 : 脊处曲率半径大小, 由内向外, 为正

r_2 : 鞍处曲率半径大小, 由外向内, 为负

6.6 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力

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

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

泰勒展开为:

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

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


6.7 Gibbs Equation

$$\Gamma(\gamma, \alpha)$$

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \bullet \frac{d\gamma}{d \ln a_2}$$

$\Gamma_{2(1)}$: 表示物质2在物质1中的吸附量

a_2 : 物质2在物质1中的活度



$$U^s = TS^s + \sum_i \mu_i n_i^s + \gamma A$$

全微分

$$dU^s = TdS^s + S^s dT + \sum_i n_i^s d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i^s + \gamma dA + Ad\gamma$$

另一种微分

$$dU^s = TdS^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \gamma dA$$

与上式比较得

$$S^s dT + \sum_i n_i^s d\mu_i + Ad\gamma = 0$$

$$d\gamma = -S^s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{等温条件下}$$

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$$



$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

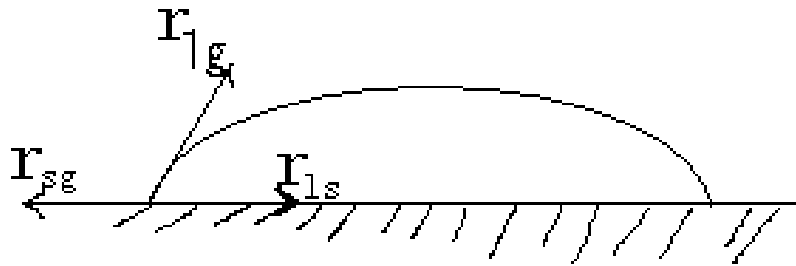
$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

设1组分为溶剂，2组分为溶质，则

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2$$

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a_2}$$

6.8 Young's Equation



设 γ_{lv} , γ_{sl} , γ_{sv} 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,

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

$\theta < 90^\circ$ → 说明液体与固体浸润

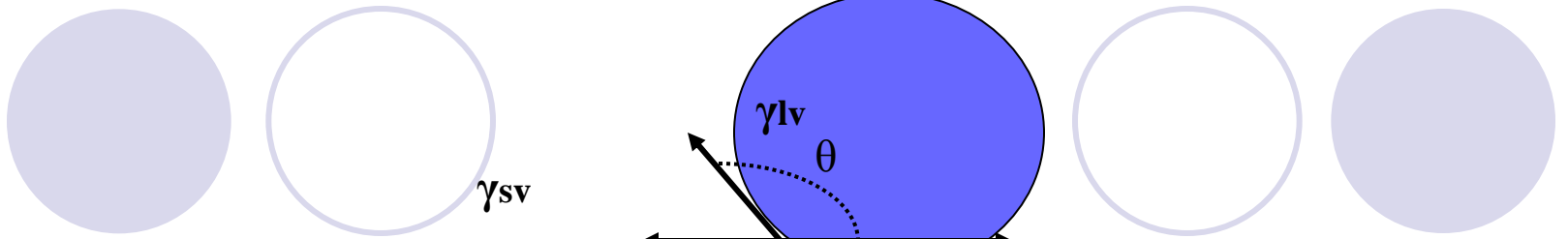
增大固体表面能, 减少固-液界面能, 可以使浸润角减小。

具体途径: 固体表面清洁 (γ_{sv} 小) 或固体与液体之间能发生化学反应。

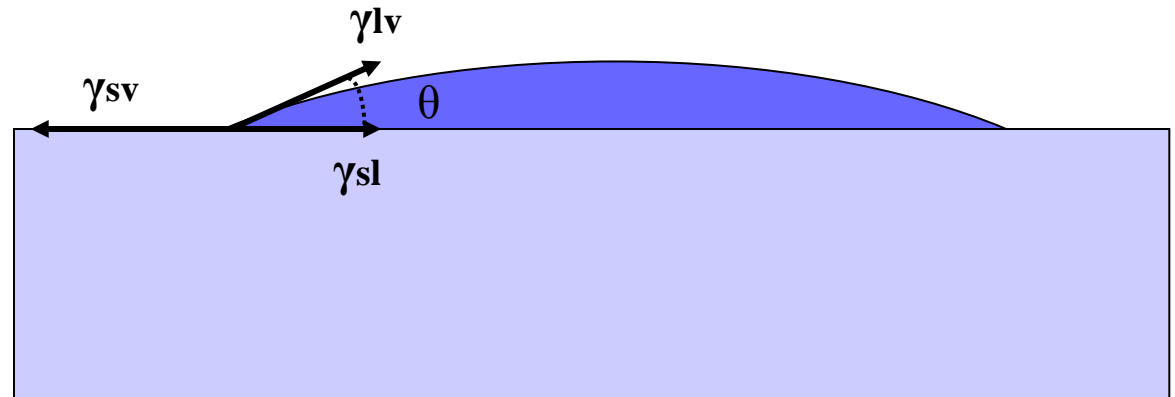
若固-液接触面的面积为 A , 化学反应的吉布斯自由能变为 ΔG

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

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。



Large γ_{sl} , non-wetting
 θ Large



Large γ_{sv} , wetting
 θ small

例1： 将浸在液体中深 x 处、宽为 l 的板抽出来，不计克服的重力，只考虑表面张力的作用，至少需要的力是多大？

分析：

这一过程是减少固-液接触面，同时增大固-气接触面。外力所做的功的最小值应该恰好弥补这两种界面的能量差，即：

$$\Delta G = 2lx(\gamma_{sv} - \gamma_{ls})$$

系数2是考虑了板的前后两面都有这样的过程。那么：

$$F = -\frac{\partial \Delta G}{\partial x} = -2l(\gamma_{sv} - \gamma_{ls})$$

例2： 金属铝的强化：常向液态的金属铝中加入 Al_2O_3 和 SiC ，使之均匀分散在其中，达到强化的目的。但由于这两种固体与液铝的浸润角 $\theta = 140^\circ$ ，即几乎不浸润，所以很难将其分散均匀。

- 为实现强化，可以向体系中加入 Ca ，目的是利用 Ca 和 Al_2O_3 的反应，降低固-液界面能；或用injection的方法，给 Al_2O_3 和 SiC 颗粒以很大的初速度，将其“注射”到液铝中去，也可达到分散的效果。

6.9 分散问题

•考虑3在1和2中的分散情况，设 $\gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_{23}$ 分别是1-2, 1-3, 2-3相之间的界面张力，3在1中的“浸润角”为 θ ，3在2中的“浸润角”为 ϕ 。平衡时：

$$\gamma_{12} = \gamma_{13} \bullet \cos \theta + \gamma_{23} \bullet \cos \phi \quad (1)$$

$$\gamma_{12} \bullet \sin \theta = \gamma_{23} \bullet \sin \phi \quad (2)$$

设 $\sum_{i,j} \gamma_{ij} = \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23}$ ，并定义： $X = \frac{\gamma_{23}}{\sum_{i,j} \gamma_{ij}}$ $Y = \frac{\gamma_{13}}{\sum_{i,j} \gamma_{ij}}$ $Z = \frac{\gamma_{12}}{\sum_{i,j} \gamma_{ij}}$ ，则有
 $X + Y + Z = 1$ 。

$$\text{代入 (1)，得： } Z = Y \cos \theta + X \cos \phi \quad (3)$$

$$\text{代入 (2)，得： } Y \sin \theta = X \sin \phi \quad (4)$$

$$\text{又由 (3)，得： } 1 - X - Y = Y \cos \theta + X \cos \phi \quad (5)$$

$$\text{将 (4) 和 (5)，消去 } \phi \text{，得： } \cos \theta = \frac{X + Y - XY - Y^2 - 0.5}{Y(X + Y - 1)}$$

$$\text{消去 } \theta \text{，得： } \cos \phi = \frac{1 - X(1 + Y^2)Y}{X}$$

知道了三相界面的张力，可由上两式确定3在2和1中的分散情况，即3是处于1中，还是处于2中，还是处于1和2的界面上；若处在1和2的界面上，分布是均匀的，还是一边更多一些等等。

6.10 分散问题

➤ “三角图”表示这种关系，如下：

以 X, Y, Z 为三角形的顶点，顶点处表示 $X = 1$ 或 $Y = 1$ 或 $Z = 1$ 。三角形内和三角形上的每一点都代表了一个界面张力的分配和与之相对应的分散情况：

1) $X + Y = 0.5, Z = 0.5, \theta = \phi = 0^\circ$

这对应于3正好处在1和2的界面上，铺展成膜的情况。

2) $X + Z = 0.5, Y = 0.5, \theta = 0^\circ, \phi = 180^\circ$

这对应于3在2中并贴着1和2的分界面的分散情况。当 $Y > 0.5$ 时，对应的点处在以 $Y = 1$ 为顶点的小三角形内，是3在2内部分散的情况。

3) $Y + Z = 0.5, X = 0.5, \theta = 180^\circ, \phi = 0^\circ$

对应于3在1中并贴着1和2的分界面的分散情况。当 $X > 0.5$ 时，对应的点处在以 $X = 1$ 为顶点的小三角形内，是3在1的内部分散的情况。

4) $X = Y$ 且 $Z \leq 0.5$ ，即 $\theta = \phi$

1) 是4)的特例。对4)的情况，是3在1和2的界面上，并对称分散的。

6.11 表面下的缺陷浓度

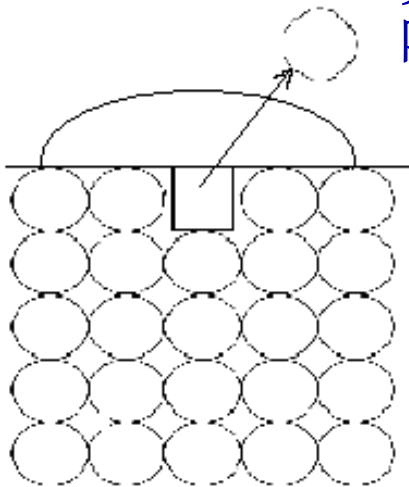
➤ 缺陷浓度C:

缺陷浓度:

$$C = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

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。



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

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

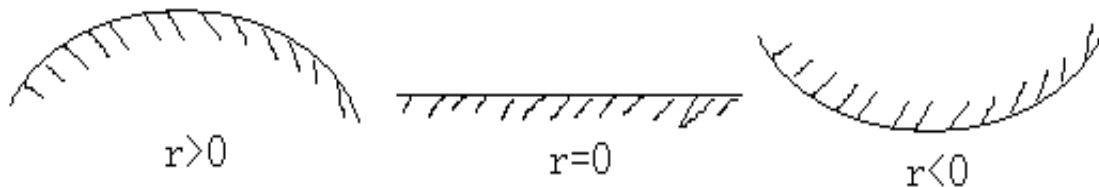
➤ 缺陷浓度C:

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

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

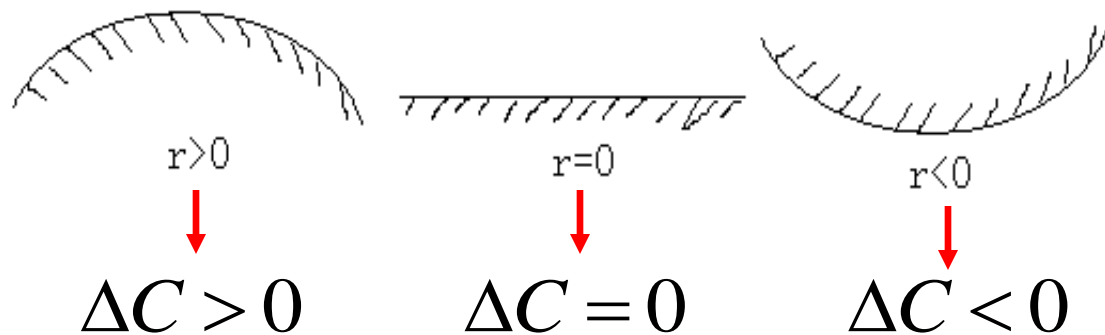
即： $\frac{C-C_0}{C_0} = -\frac{2\gamma\Omega}{rkT}$ 定义 $\Delta C = C - C_0$ 为“表面过剩空位浓度”

$$\text{则：} \quad \Delta C = -\frac{2\gamma\Omega}{rkT} C_0$$



r 是液面的曲率半径，
是有方向的。

➤ 缺陷浓度C:



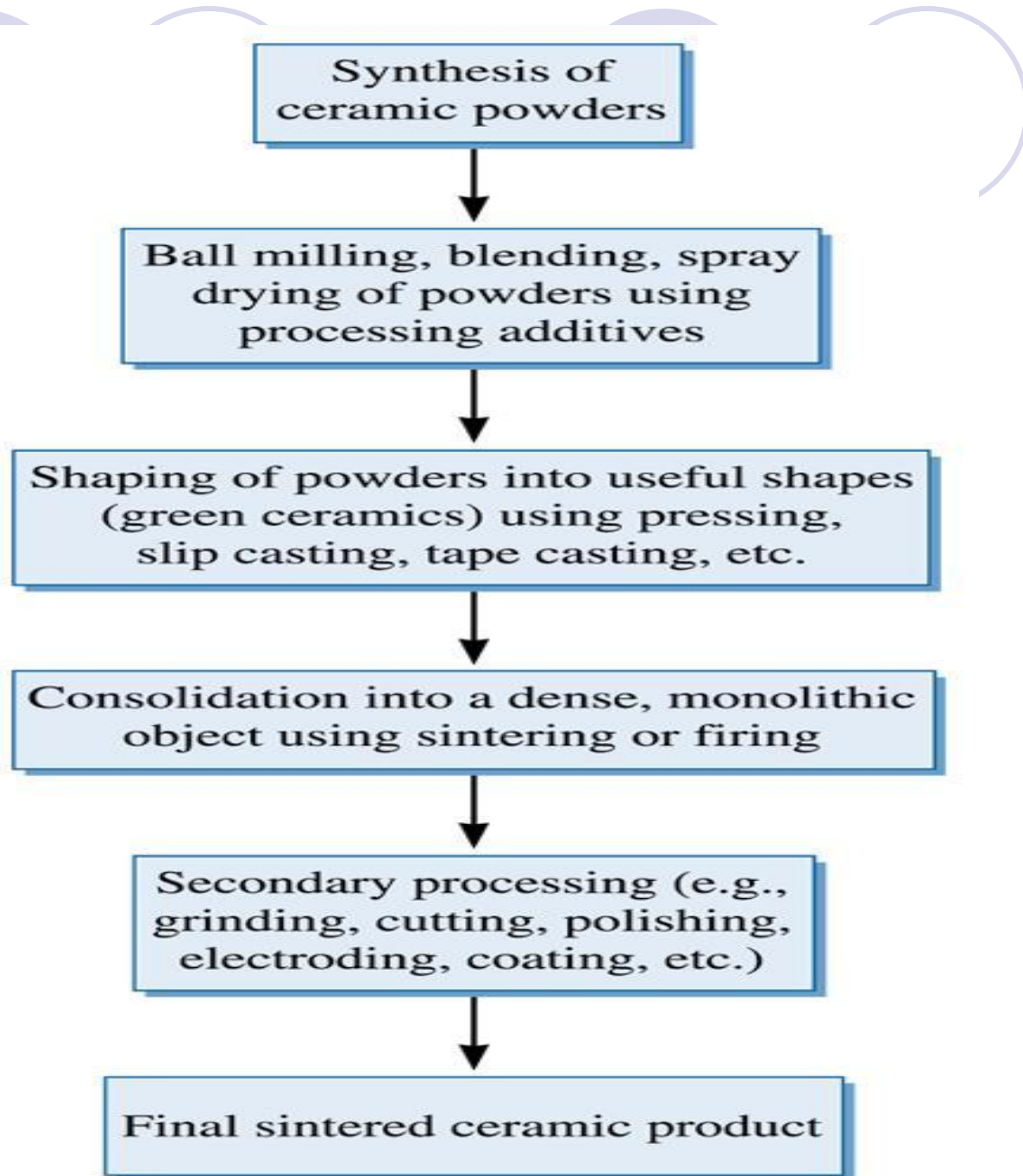
$$\Delta C = -\frac{2\gamma\Omega}{rkT} C_0$$

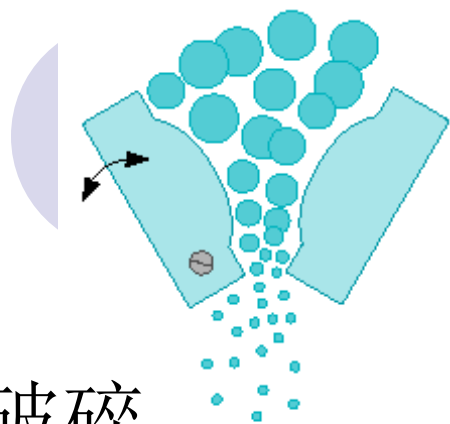
Chapter Seven

烧结 Sintering

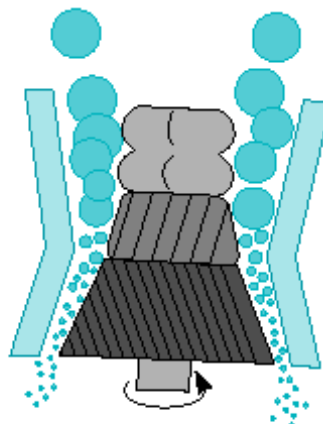
陶瓷制造工艺流程

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

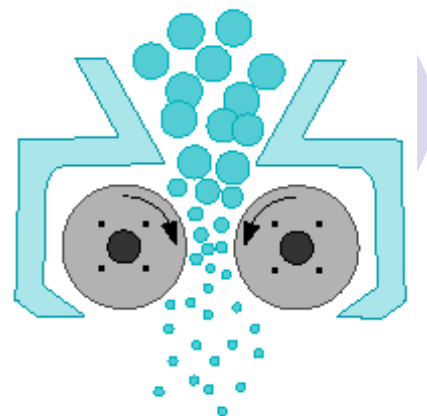




Jaw crusher



Rotary crusher



Crushing rollers



Hammermill

Cylindrical container
with integral bottom
and removable lid

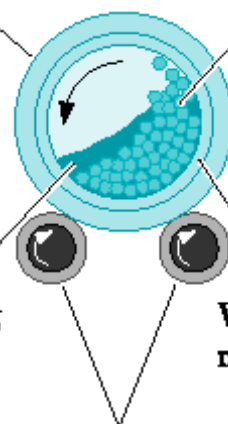
Grinding media
tumbling as
mill turns

Slurry containing
suspension of
particles
being sized

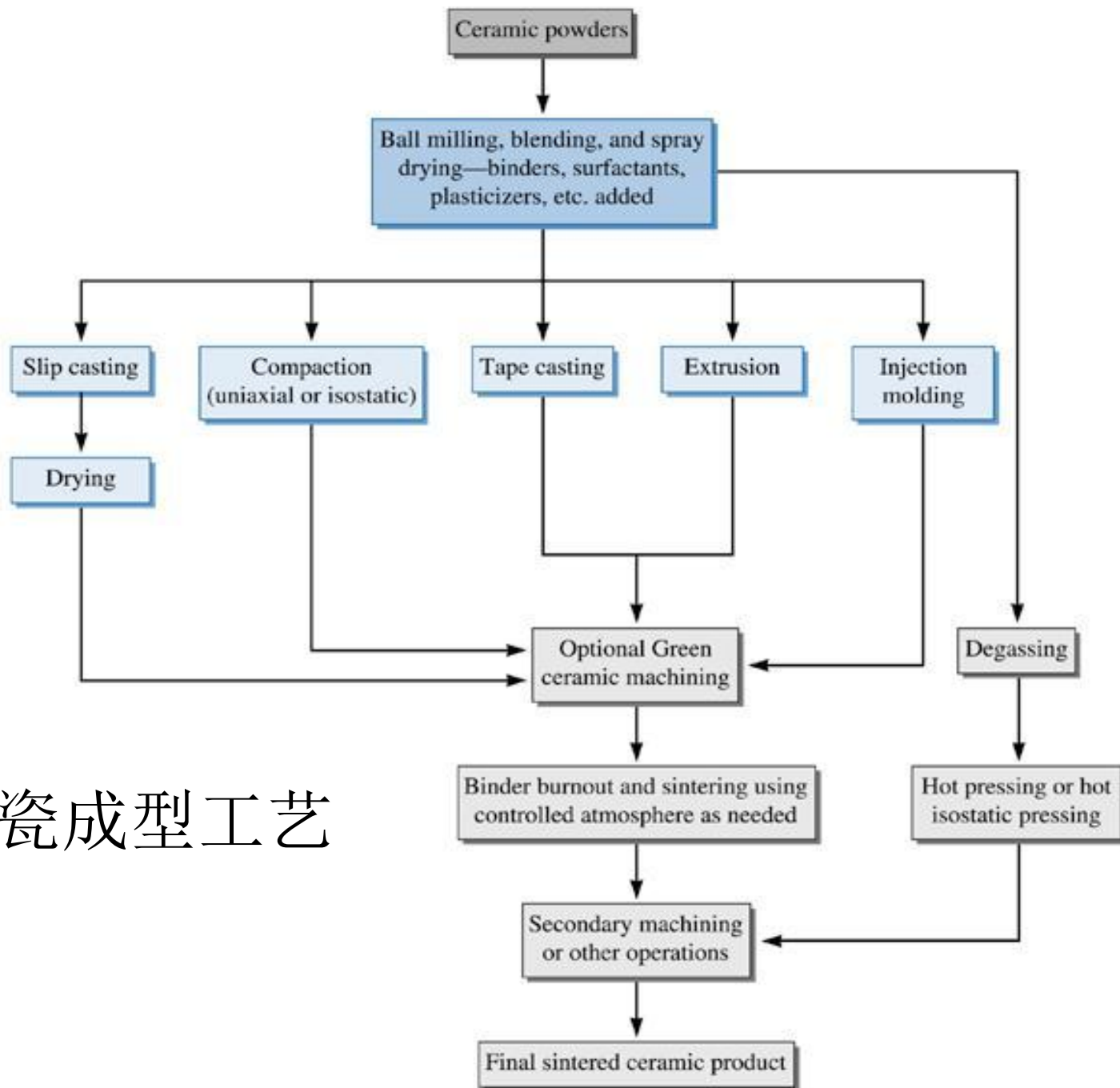
Wear-resistant
mill lining

Rubber-coated rollers
connected by a belt and
pulley to a drive motor

Typical ball mill

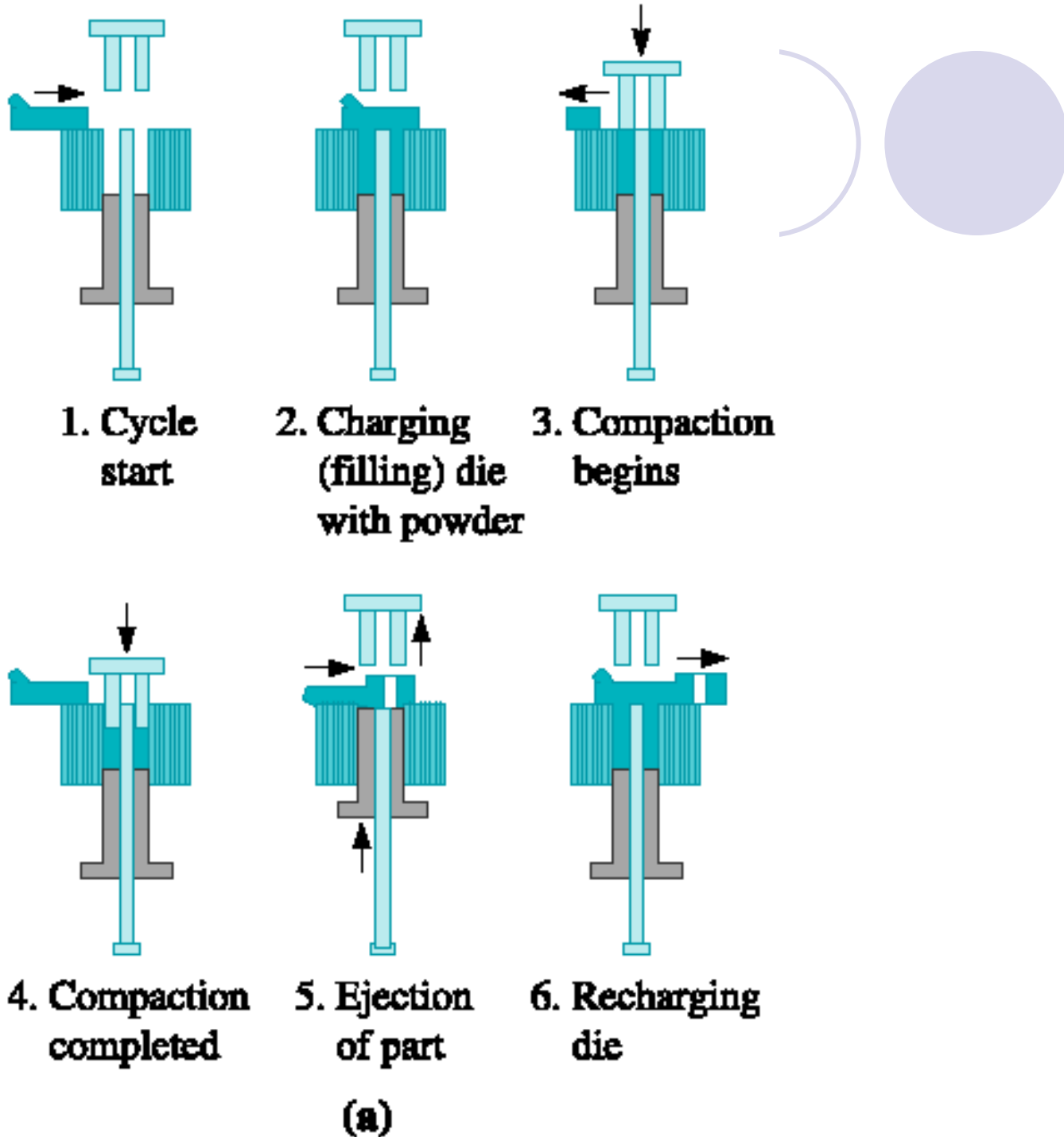


原料破碎

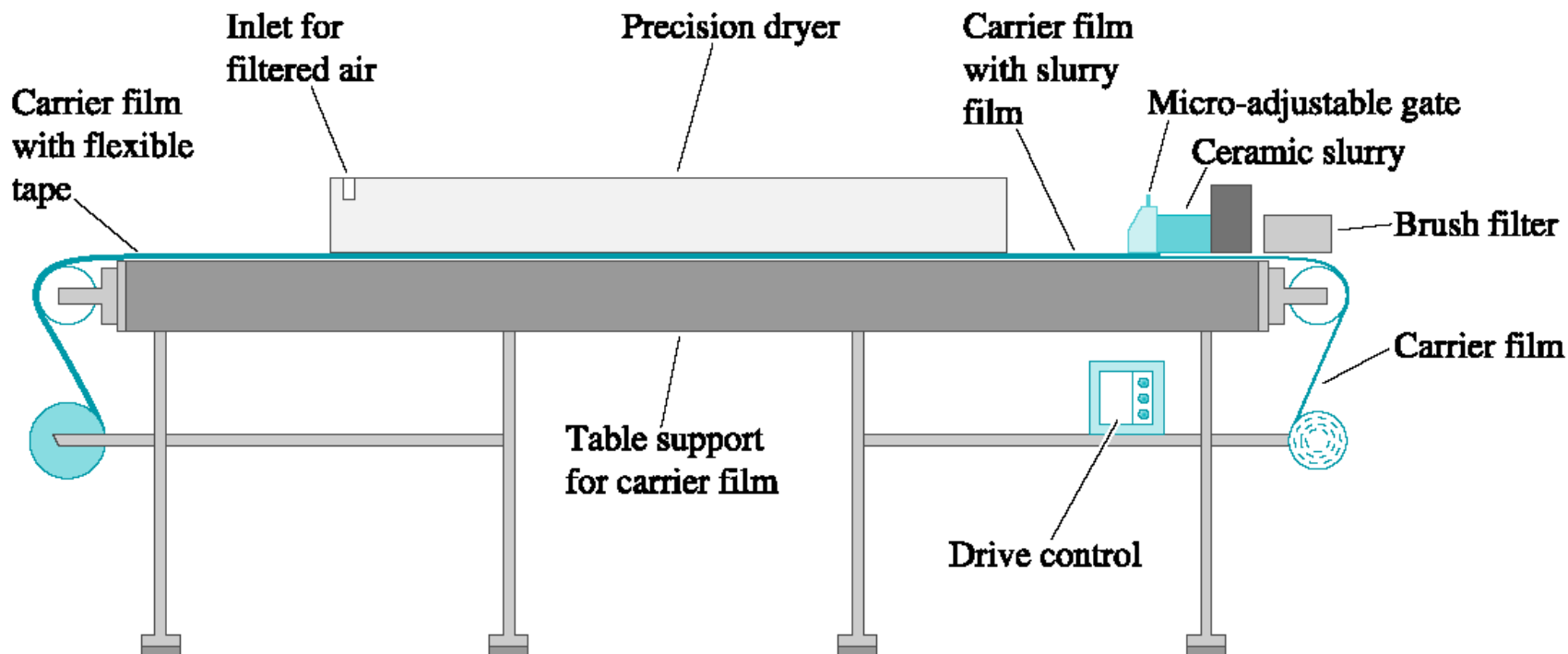


陶瓷成型工艺

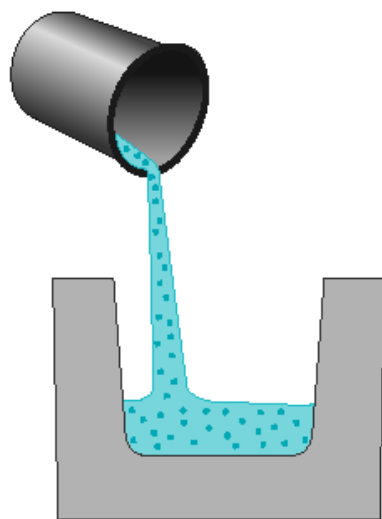
冲压成型



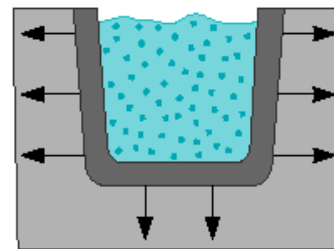
流延成型,制备薄膜材料



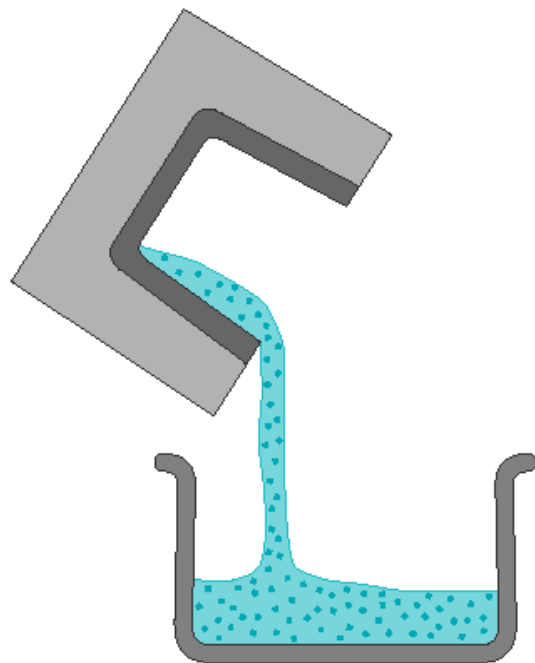
注浆成型



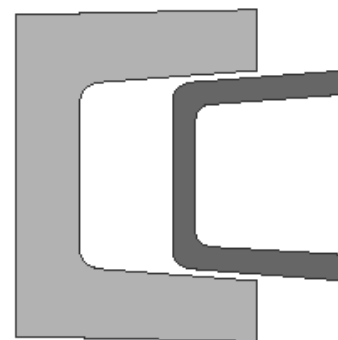
(a)
Fill mold with slip



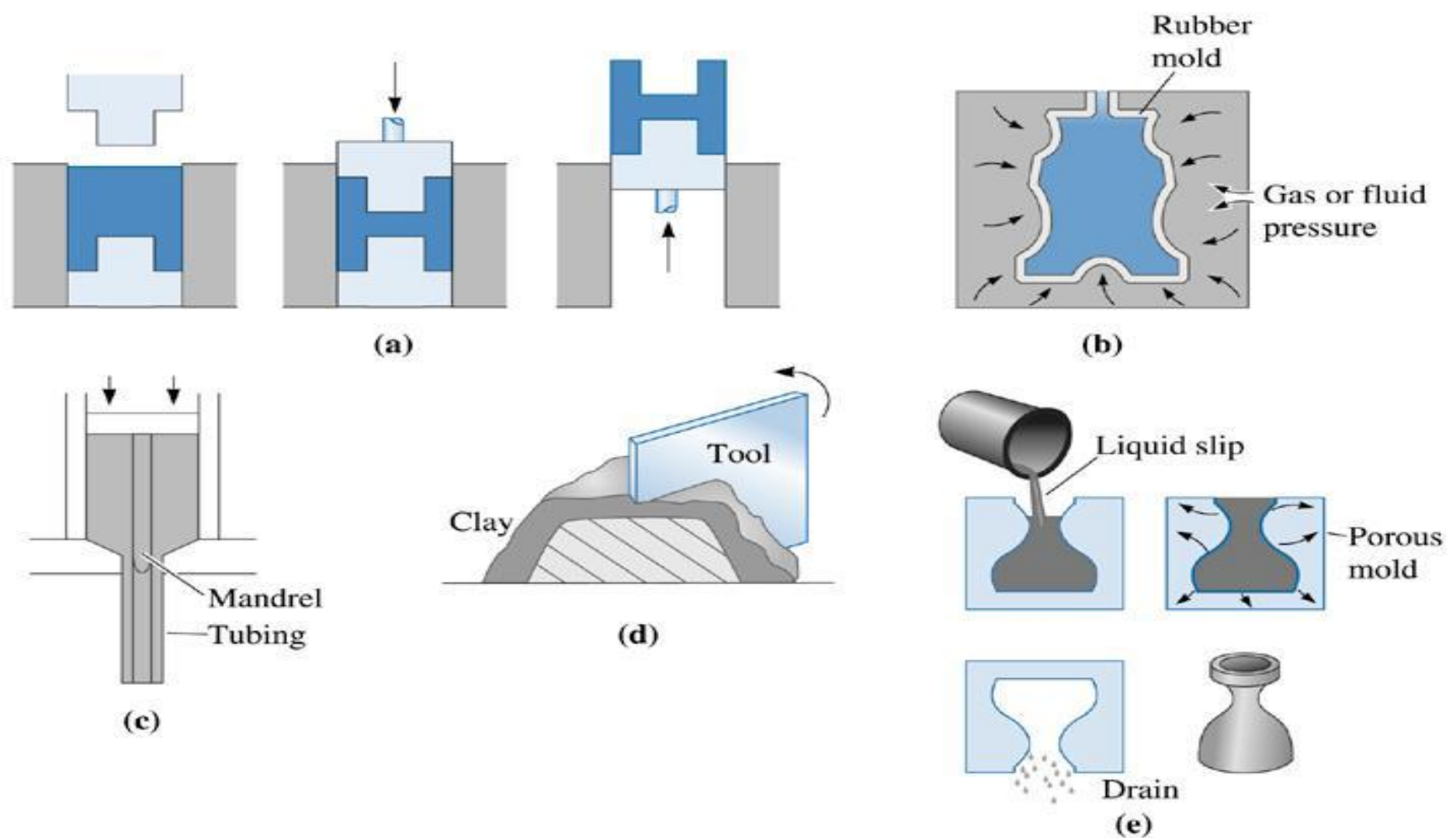
(b)
Mold extracts liquid, forms
compact along mold walls



(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.

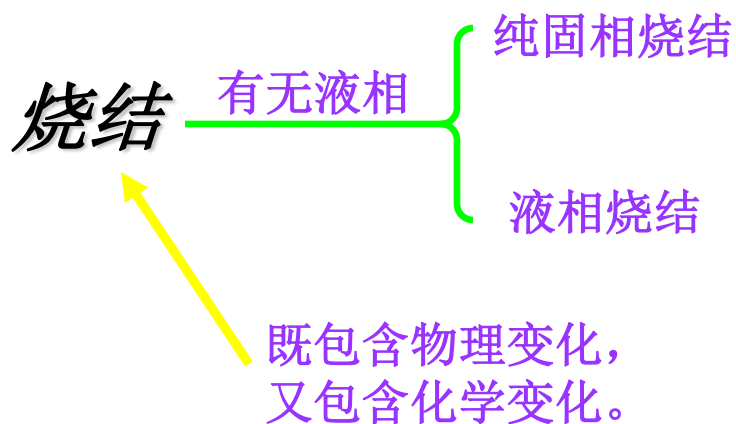
多晶陶瓷材料的成型: **(a)** 压力成型, **(b)** 冷等静压, **(c)** 挤出, **(d)** 塑性成型, **(e)** 注浆成型.

➤ 烧结动力学模型及其机理

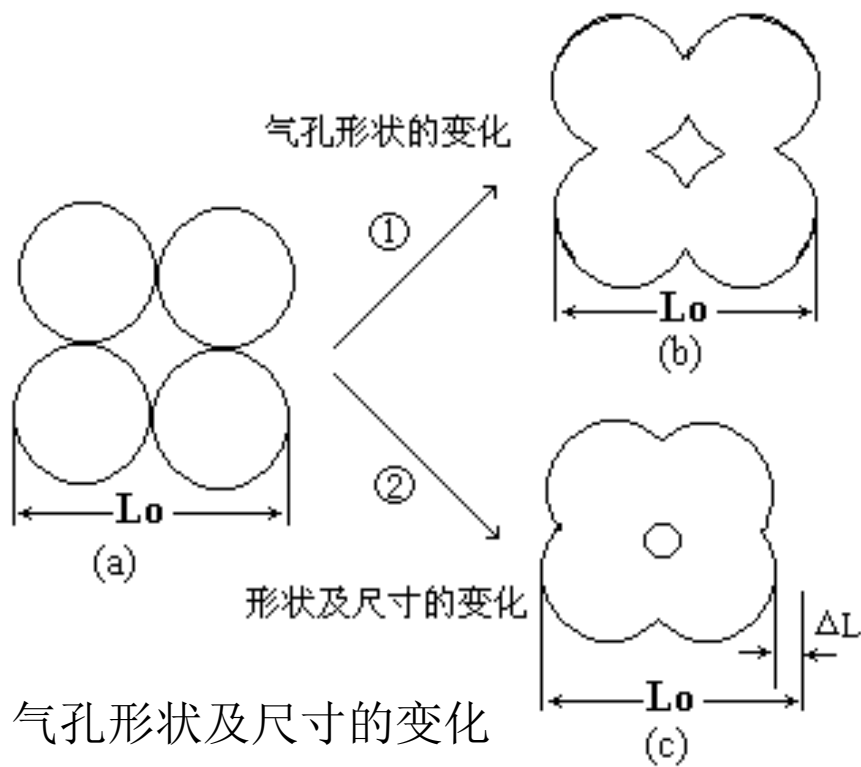
- 7.1 烧结的定义
- 7.2 固相烧结及其动力学模型
- 7.3 液相烧结动力学模型与理论
- 7.4 影响烧结的因素
- 7.5 特种烧结法

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。



图(a) 成型后的坯体

气孔率约为25-60%；
颗粒之间只有点接触。

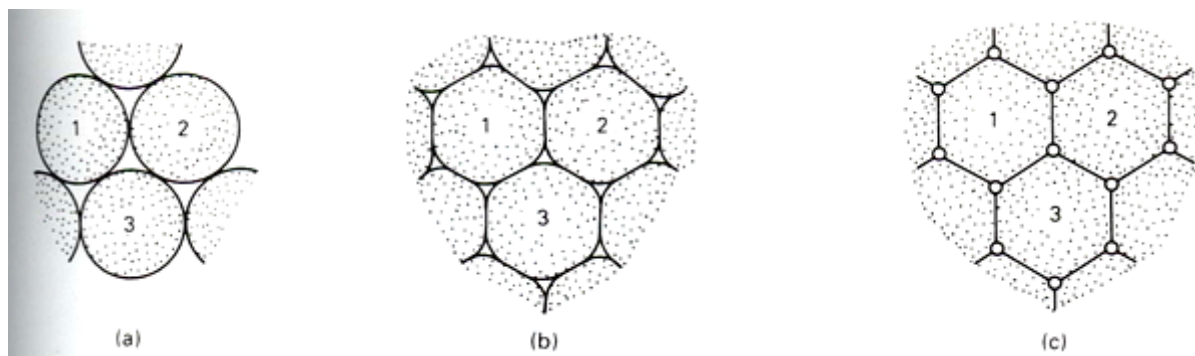
图(b) 高温下烧结

颗粒间接触界面扩大，逐渐形成晶界，
气孔的形状变化；

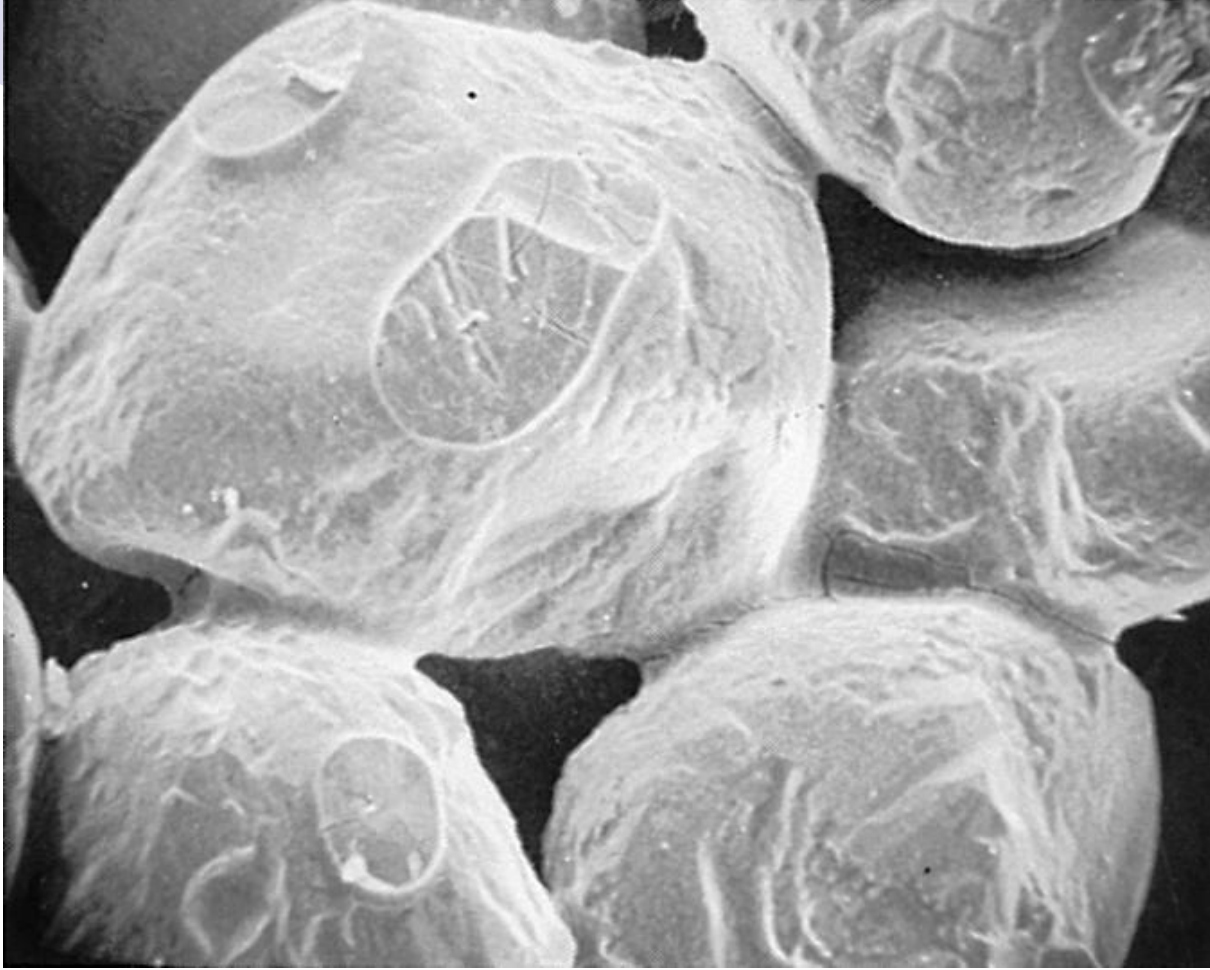
图(c) 进一步烧结

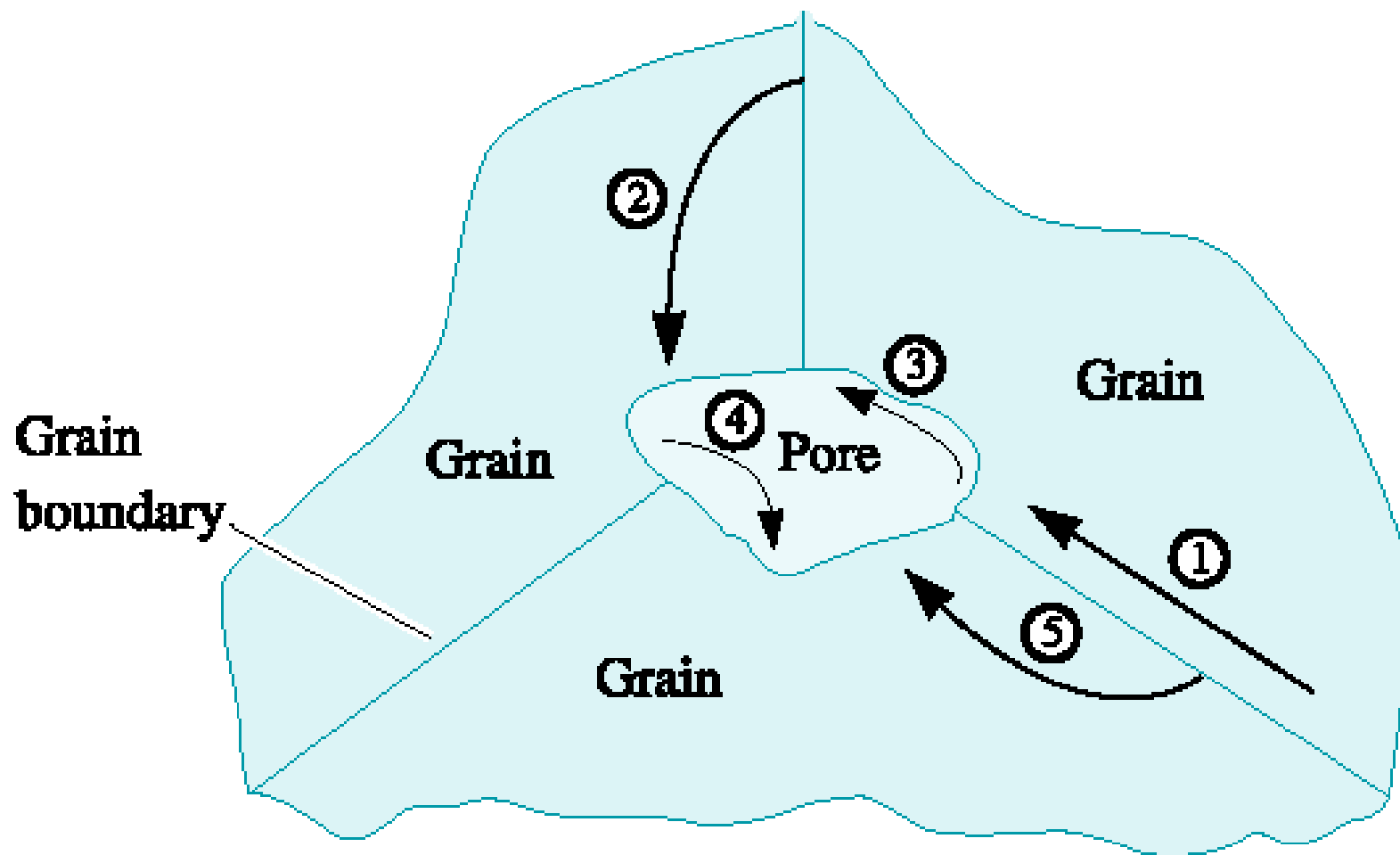
大部分甚至全部气孔从坯体中排除；

图7.1 气孔形状及尺寸的变化

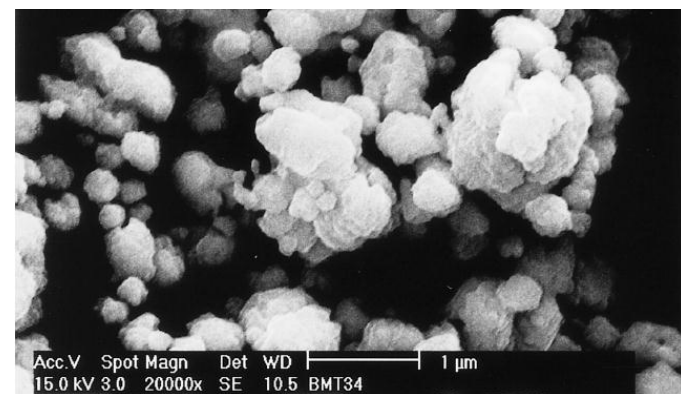


©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, Inc. is a trademark used herein under license.



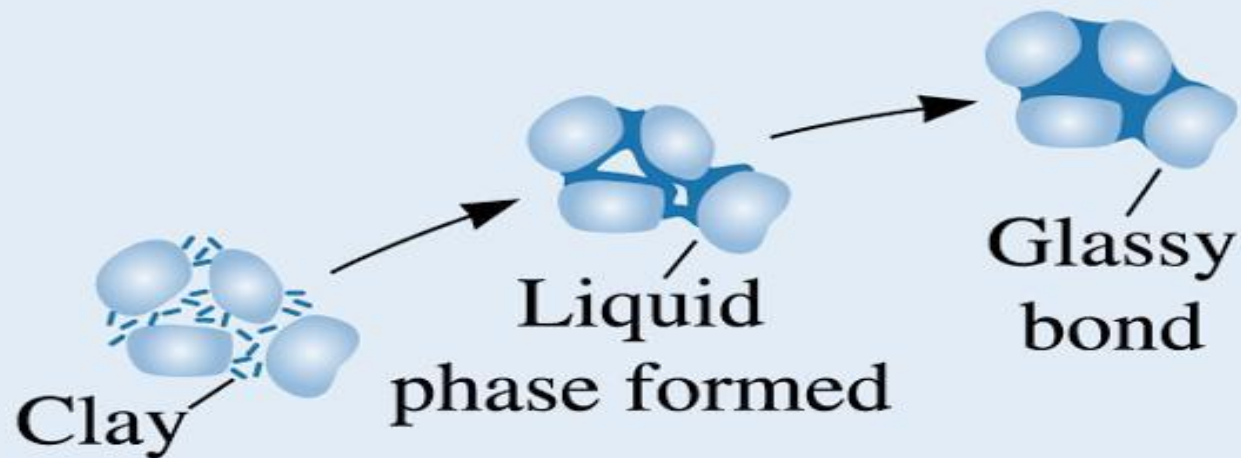


(c)

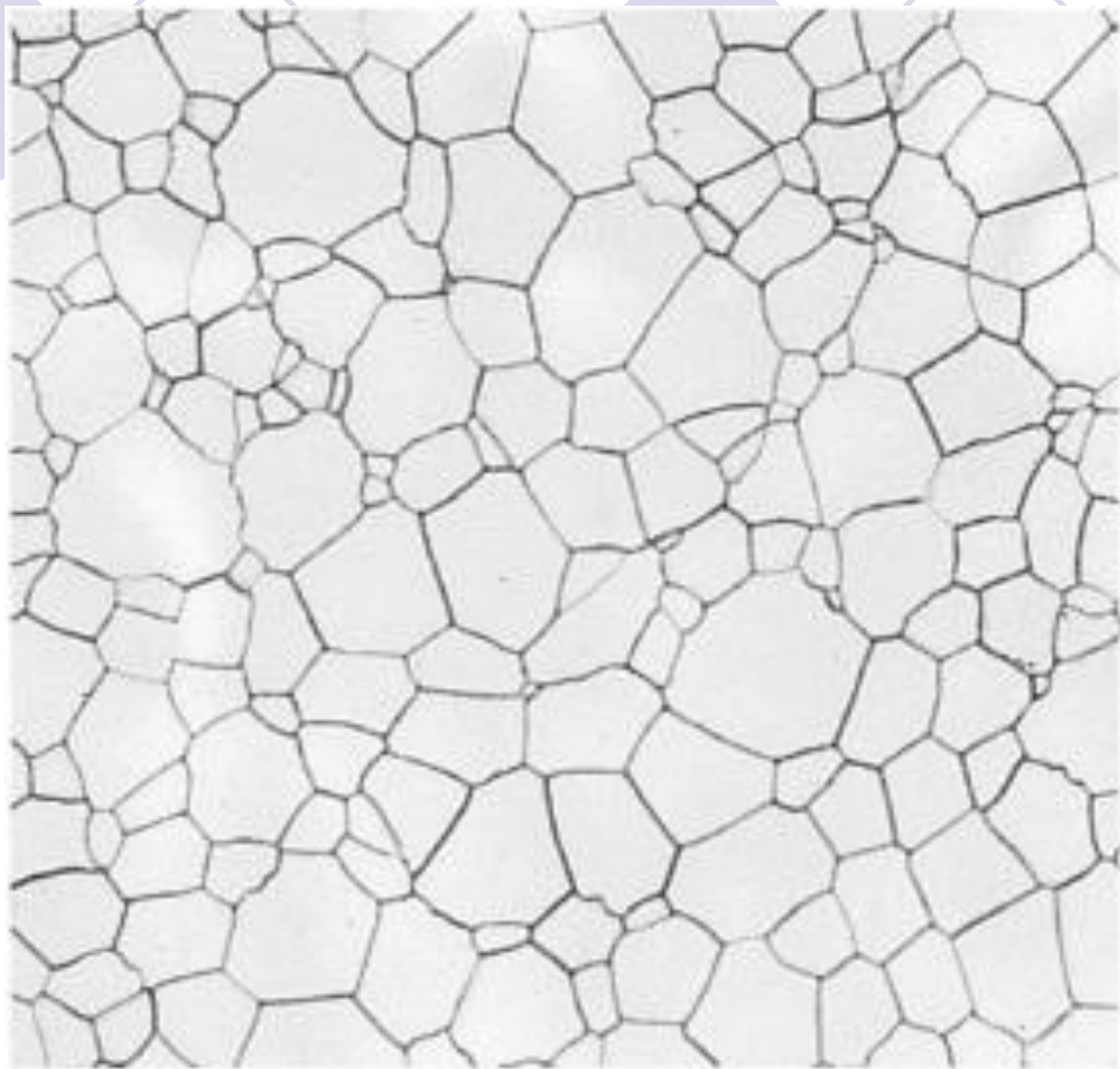


(b)

Density



Firing time



烧结温度 (范围)

决定

制品要求

原料种类

工艺条件

• 开始烧结温度

金属：约 $0.3-0.4T_m$

无机盐类：约 $0.57 T_m$

硅酸盐类：约 $0.8-0.9T_m$

开始烧结温度 < 熔融温度

物料开始烧结温度 \longleftrightarrow 质点开始迁移的温度

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。

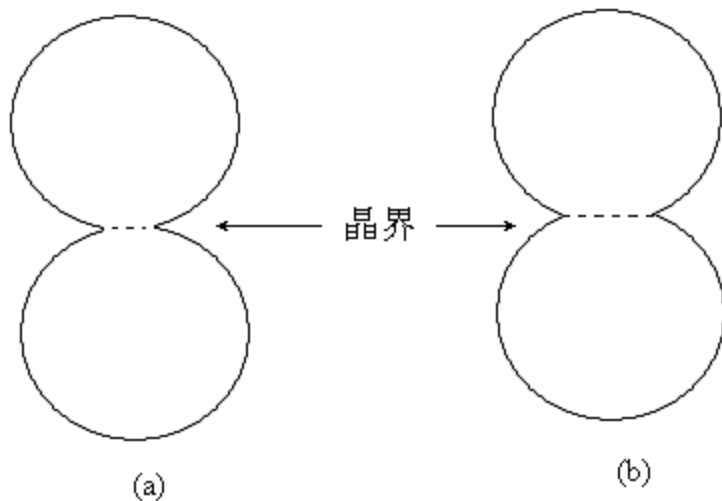
- 在实际生产中，烧结与固相反应往往是同时进行的。在一些陶瓷材料烧结中还会出现晶型转变、化合物分解和形成气体等等的复杂过程。

7.2 固相烧结及其动力学模型

主要研究：物质迁移机理、动力学、，晶粒成长、气孔排除及固相烧结的显微结构等。

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；

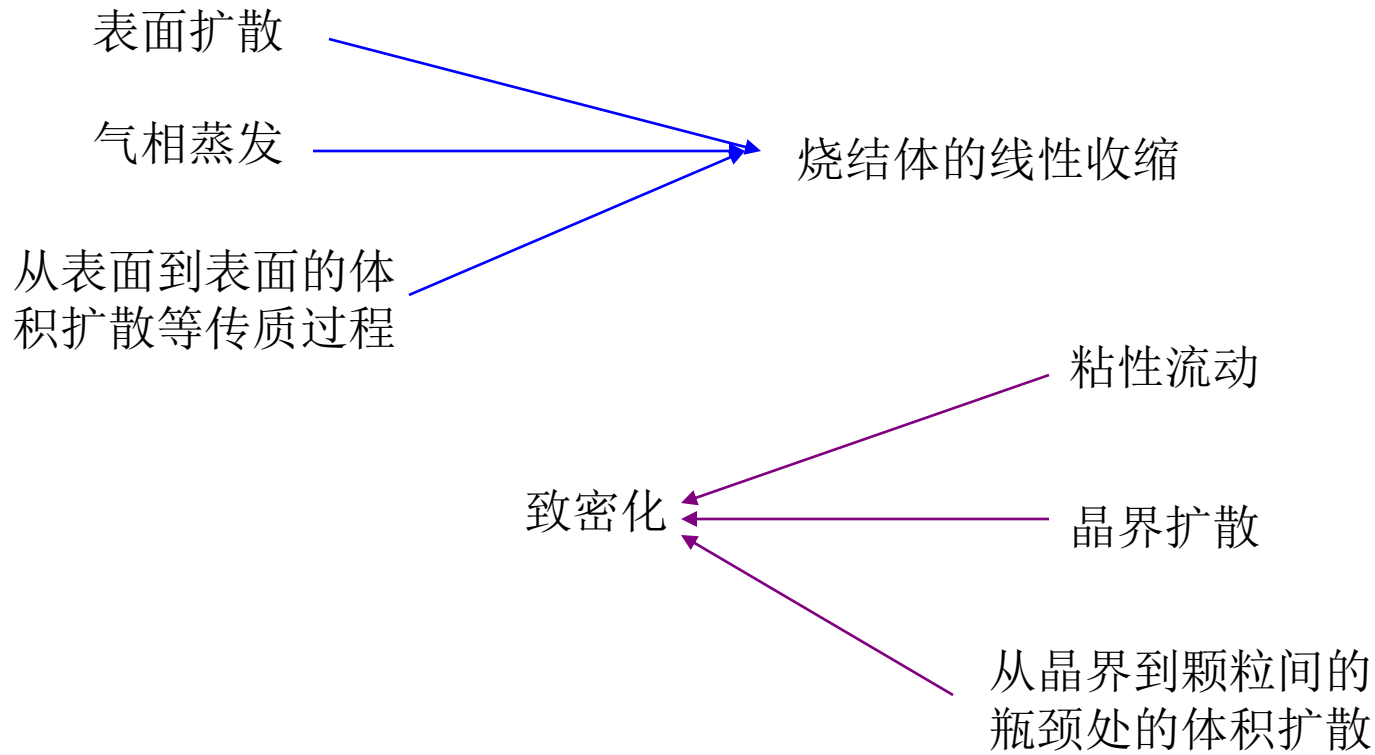
(b) 形成晶界需要消耗能量，晶界被局限在接触面积最小的颈部而不能移动，晶粒一般不长大。

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



$T \uparrow$ ，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

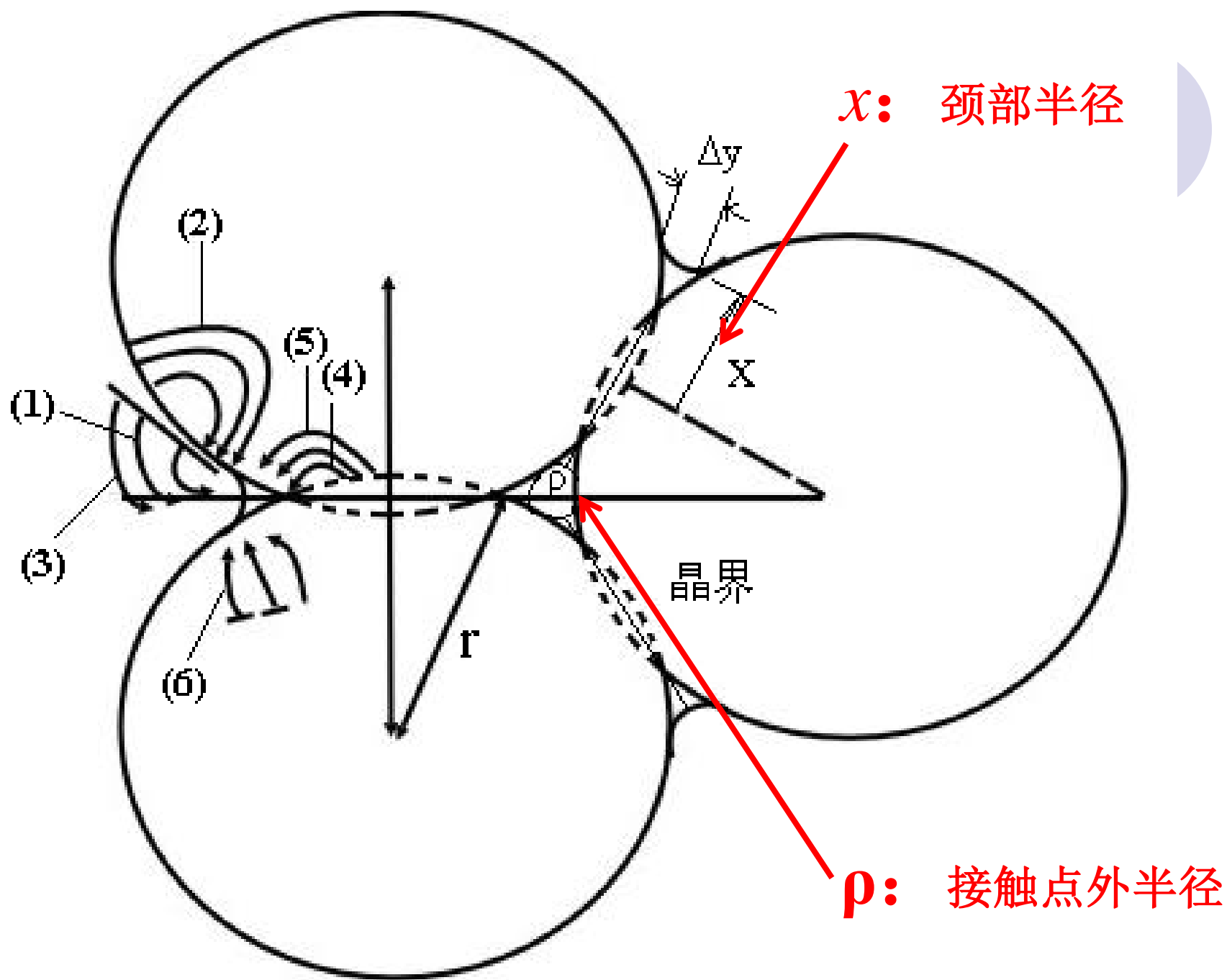
在烧结初期

- 球体表面具有正曲率，其蒸汽压大于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，蒸气压低

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气压低的颈部表面凝聚，使颈部长大。

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

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气压





凝聚速度

在两个球体接触的模型中，因颈部的曲率半径为 σ ，接触面半径为 x ，则：

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

∴ 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：

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

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：

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	$x^2/2r$	$\pi x^3/r$	$\pi x^4/2r$

表不同烧结模型颈部相应参数的近似值



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：

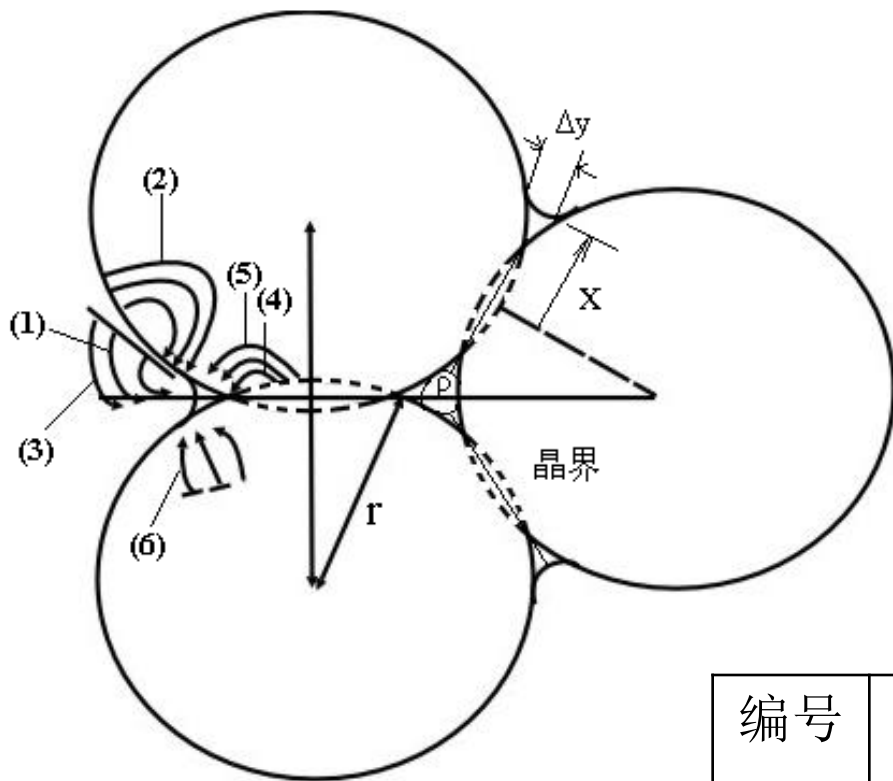


图9.2 烧结初期物质的迁移路线

其余四种物质迁移过程的
推动力仍然是表面张力；

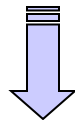
1和3扩散过程是物质从表面迁移到颈部，
迁移与蒸发凝聚过程类似，在物质迁移
的同时，颗粒中心间距没有改变，这种
传质不引起坯体收缩；

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

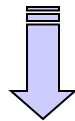
7.2.2 扩散传质及其机理

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

物质的扩散
← 晶格空位的反向迁移

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的
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 $A \frac{\Delta c}{\sigma} D' = \frac{dv}{dt}$ 式进行积分，得：

$$\frac{x^7}{r^3} = \frac{56\gamma\delta^4}{kT} D_s t$$

D_s 为表面扩散系数

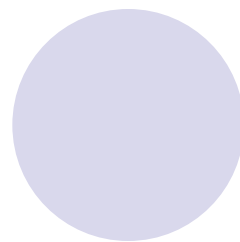
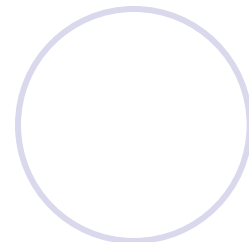
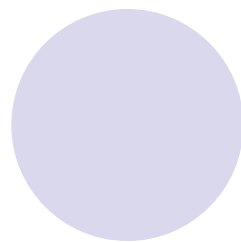
进一步变为整理为：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma\delta^4 D_s}{kT} \right)^{1/7} r^{-4/7} t^{1/7}$$

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

动力学模型与理论



✓ 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。

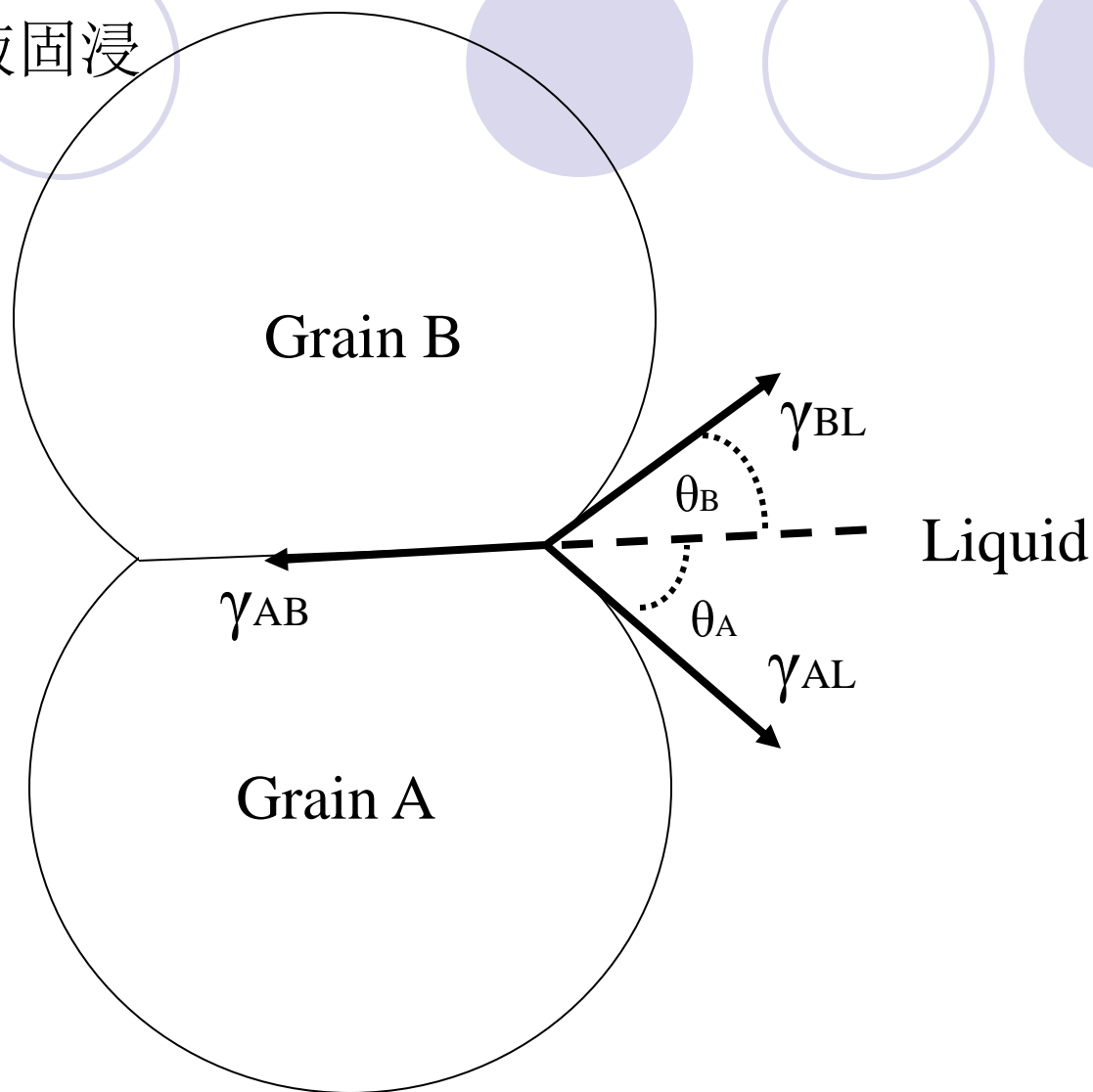
✓ 烧结过程中可能出现的物理效应:

- (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。



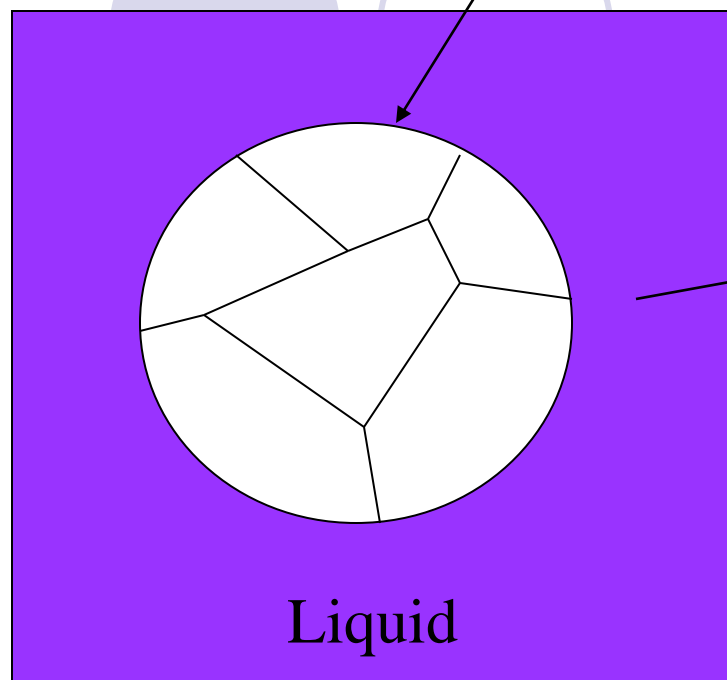
液相的存在往往会加剧烧结过程

液相烧结时由于液固浸润 θ_A 与 θ_B 趋于0.

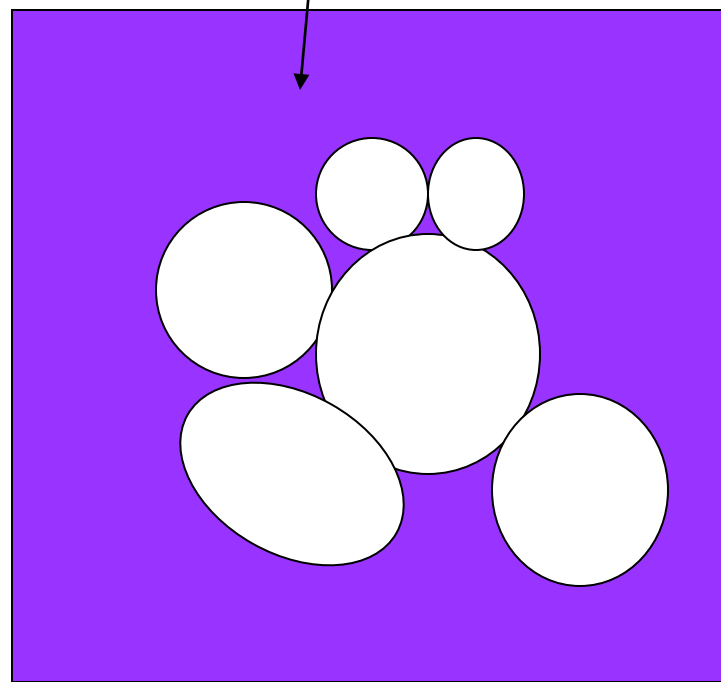
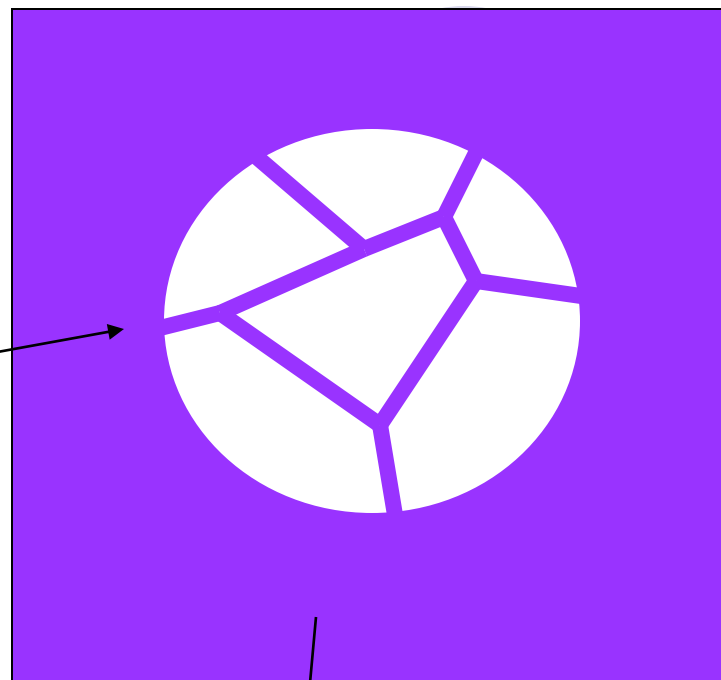


$$\gamma_{AB} = \gamma_{BL} \cos(\theta_B) + \gamma_{AL} \cos(\theta_A)$$

多晶颗粒

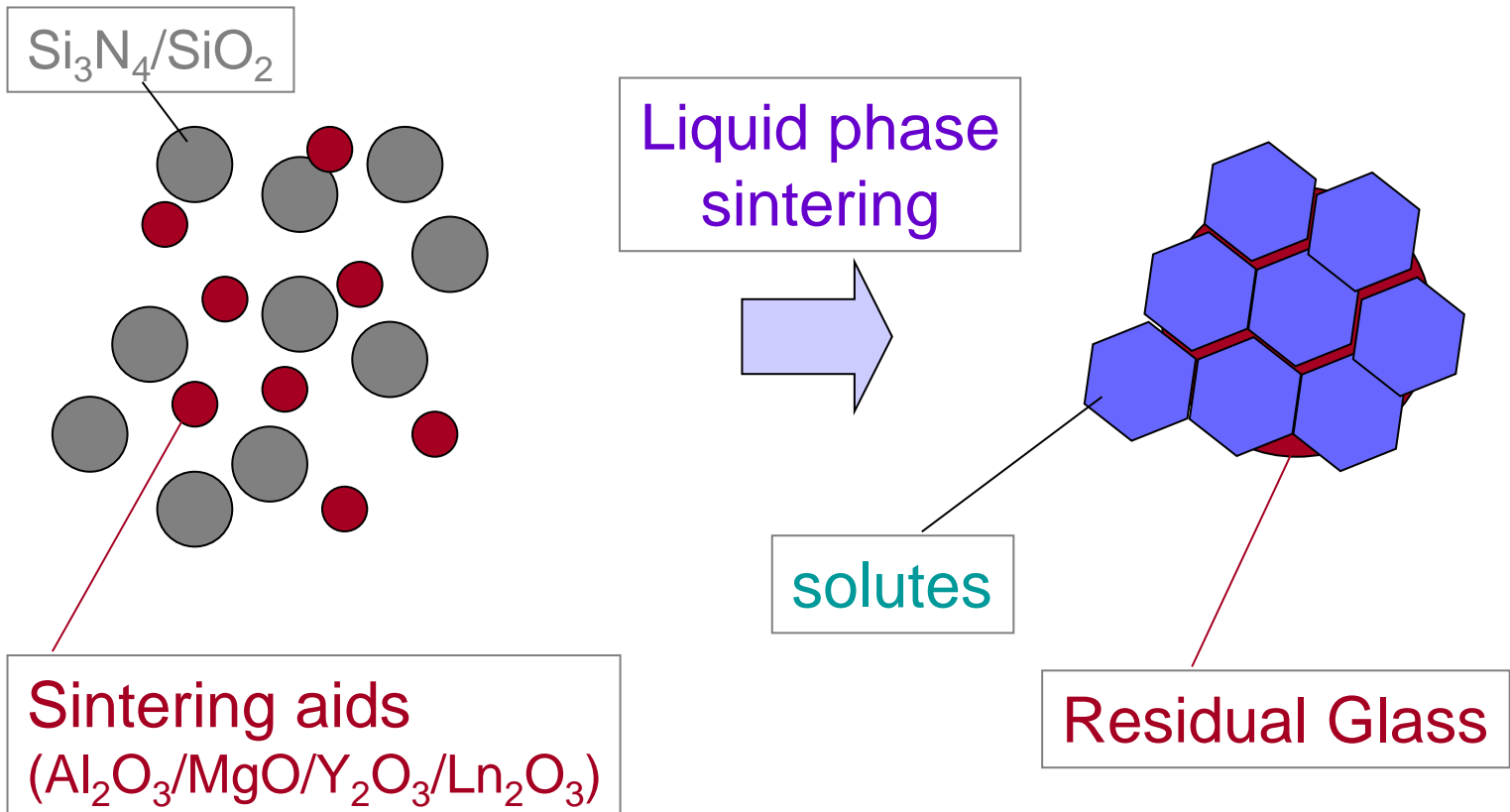


多晶颗粒在烧结初期会被液相侵蚀为园型颗粒

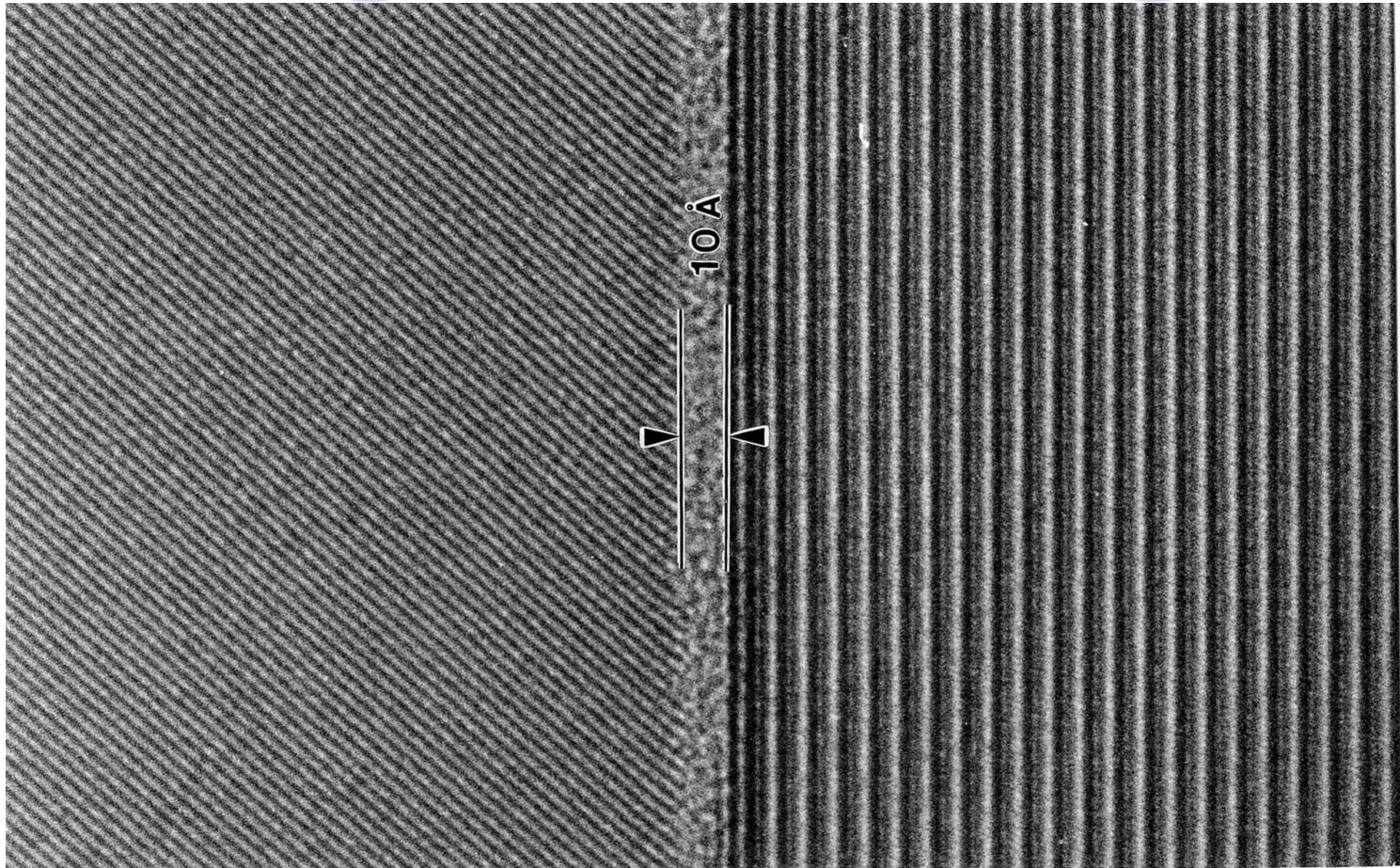


Sintering of Si_3N_4 ceramics

More difficult to sinter than oxide ceramics



Intergranular glassy film in high-purity & undoped Si_3N_4 ceramics



Tanaka et al 1993

Sintered by hot-isostatic-pressing at 1950°C and 170 MPa.

7.3 液相烧结动力学 模型与理论

➤ 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。

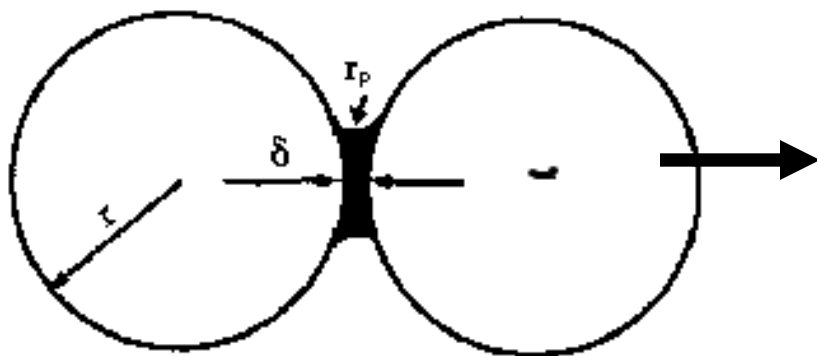
只有液相量足够填充瓷坯气孔时，才能保证坯体充分致密化。

瓷料产生强烈致密化的阶段。

实验资料表明：

液相出现后，在形成的液相比较少的坯体中，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，液相处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；

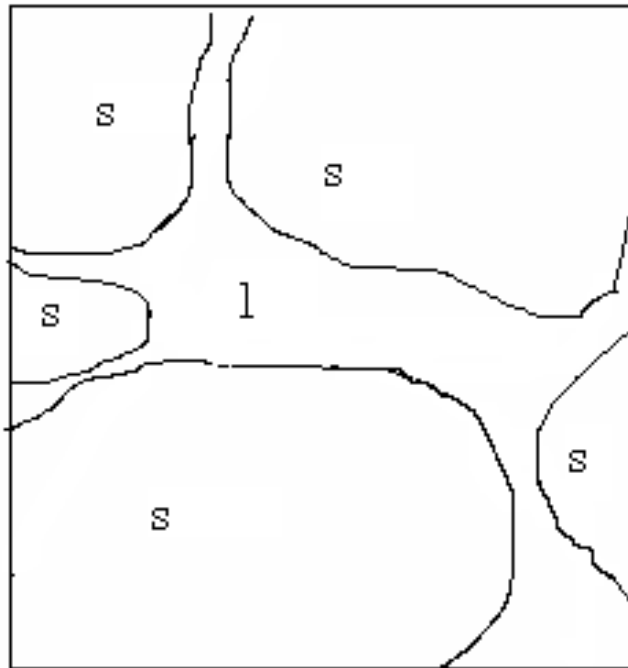
- (2) 固相在液相中可观的溶解度；

- (3) 固相能被液相润湿；

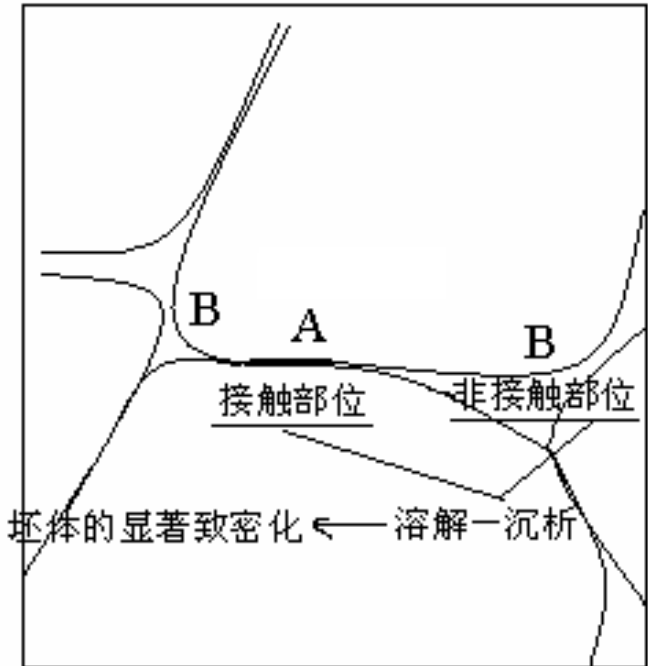
- 溶解—沉淀传质过程的推动力： 细颗粒间液相的毛细管压力

7.3.2 溶解—沉淀过程

固—液相烧结过程中的物质迁移



液相表面张力的作用 →



收缩率:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^3 = \frac{K \gamma_{LV} \delta D C_0 V_0}{R T r^{-4} t}$$

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：

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

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

最终：

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 \longrightarrow 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。

9.4 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。

加压操作：(1)恒压法即，整个升温过程中都施加预定的压力。
(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。

7.5 热压烧结

热压烧结促进致密化的机理：（三种）

- 其一，由于高温下的塑性流动。
- 其二，由于压力使颗粒重新排列，使颗粒碎裂以及晶界滑移而形成空位浓度梯度。
- 其三，由于空位浓度梯度的存在而加速了空位的扩散，通常认为，热压初期主要是颗粒重新排列和塑性流动，热压后期主要是空位的扩散。

新年快乐

人生路上风景和我共赏

佳节时分幸福与你同享

