

陶瓷工艺学

烧成

喻楚英

13667398610

ychuying@hnu.edu.cn

材料科学与工程学院 612



01 基本概念

02 烧成原理

03 烧成制度

04 烧成设备

05 窑具与装窑

06 现代烧成技术



01 基本概念

02 烧成原理

03 烧成制度

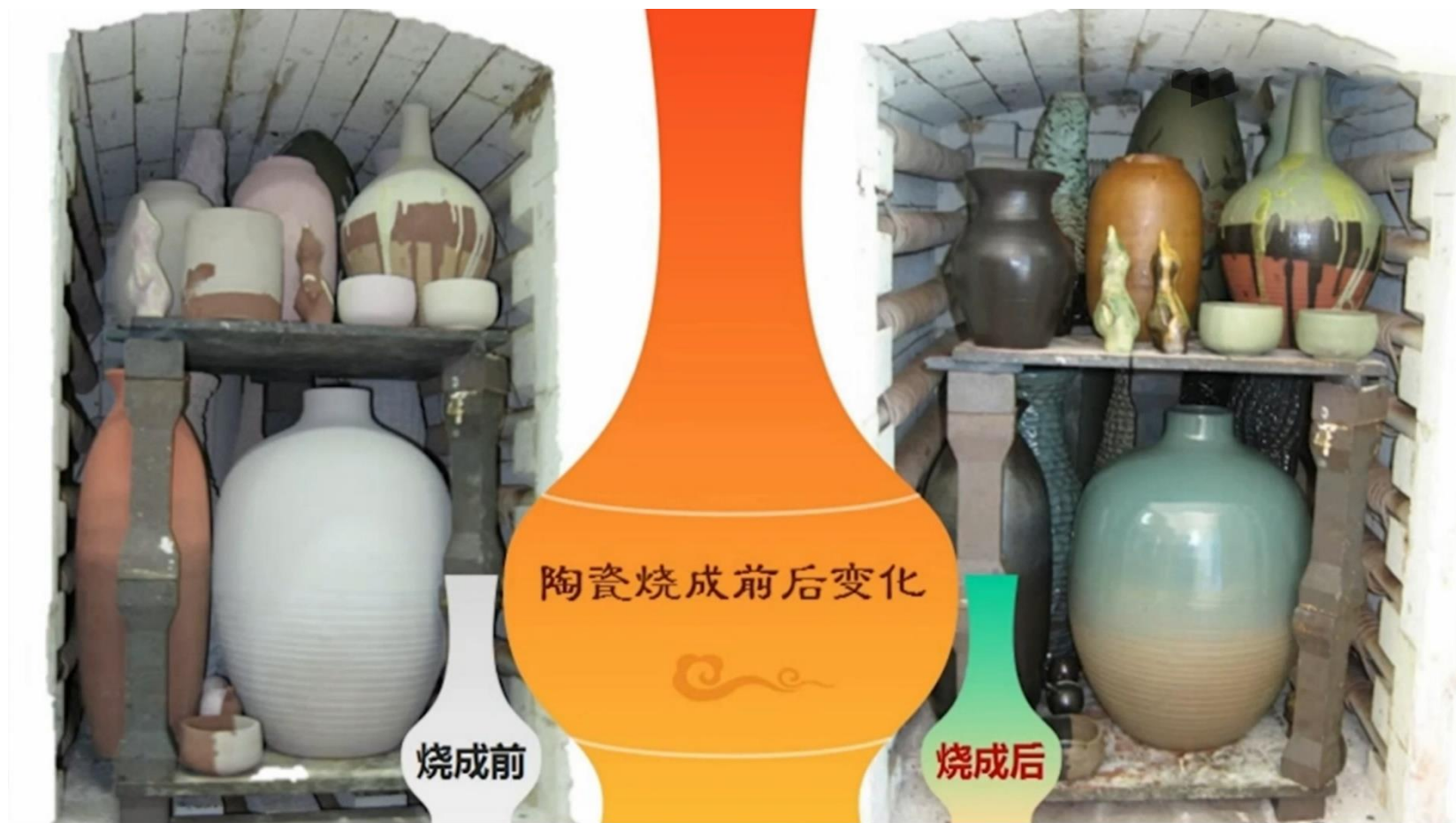
04 烧成设备

05 窑具与装窑

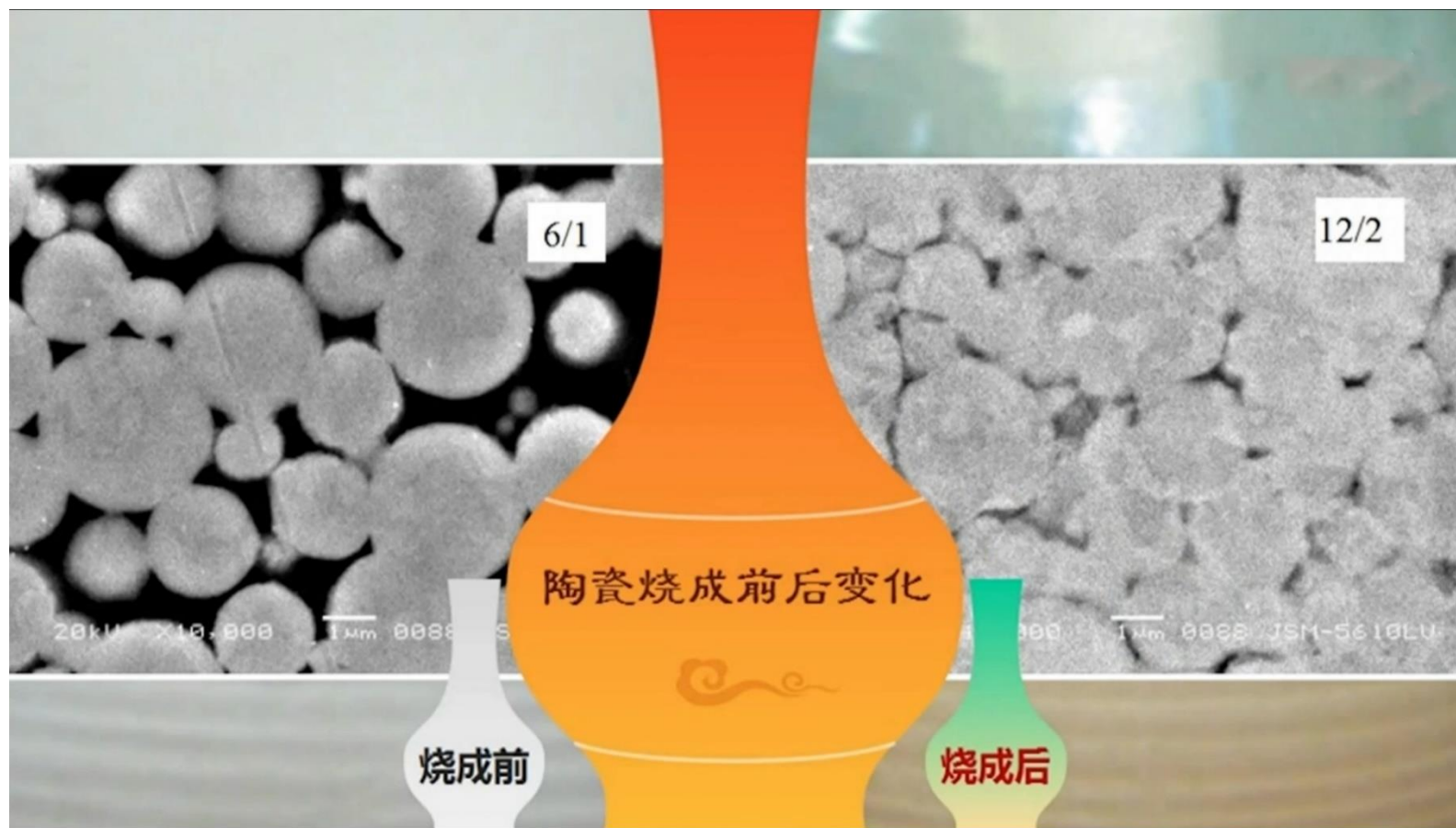
06 现代烧成技术



基本概念



基本概念





烧成

坯体通过热处理并发生一系列物理化学变化，最终形成由晶相、玻璃相和少量气相构成的显微结构且符合相关要求的机械强度、电气绝缘性和耐温度急变性的瓷体。

烧结：生坯在加热到一定温度开始收缩，在低于熔点温度下变成致密烧结体的过程。

煅烧：在一定温度下，于空气或惰性气体中进行热处理，目的是热分解和再结晶。



烧成

坯体通过热处理并发生一系列物理化学变化，最终形成由晶相、玻璃相和少量气相构成的显微结构且符合相关要求的机械强度、电气绝缘性和耐温度急变性的瓷体。

硬件

烧成装备：窑炉、燃料、窑具

软件

烧结过程以及与窑炉相适应的烧成工艺制度。



烧成

坯体通过热处理并发生一系列物理化学变化，最终形成由晶相、玻璃相和少量气相构成的显微结构且符合相关要求的机械强度、（电气绝缘性和）耐温度急变性的瓷体。

烧成进展迅速，窑炉和窑具取得重大的进步，气体燃料，机械化、自动化和微机控制，操作条件和生产环境大为改善，烧成合格率稳步提高，节能高效仍然是重要目标。



烧成中的物理化学反应

烧成既包括了燃料燃烧，物料或坯体的加热及其在加热过程中发生的一系列物理化学反应，直至制品冷却。整个过程存在着复杂的**热量传递**、**质量传递**及**动量传递**过程（简称三传），它们互相影响、相互制约。

热量传递

- 1 燃烧过程：燃料→窑体和制品，窑体→制品；制品传热：表→里
- 2 冷却过程：制品→窑体和气体
- 3 环境空间：窑体→散失给周围的气体 and 物体。



烧成中的物理化学反应

质量传递

- 1 自扩散和相互扩散
- 2 分解、氧化和还原
- 3 生成新相，或低共熔物，或液相而填入各种孔隙。

条件：主要决定于温度和物质的浓度。



烧成中的物理化学反应

动量传递

- 1 窑内气体处于流动状态。燃料和助燃空气不断进入窑内，燃烧产物（火焰、烟气）不断地被排除；热气流通过制品表面，直接影响到制品热量的传递。
- 2 在冷却时又希望隔离热源，避免热气体的流入，往往用外加冷气流的办法。
- 3 动量传递可影响热量的传递和质量的传递。



只有很好地组织好这三种传递过程，才能圆满地完成烧成过程。



烧成方式

- 1 一次烧成：要求坯釉的成熟温度一致，施釉要求较严格，但省能。
- 2 二（多）次烧成：坯、釉分做二（多）次烧成的烧成方式。当生坯的烧成温度较高，或生坯强度较差，釉的成熟温度比坯的低很多时，为保证产品质量和便于施釉操作的机械化，常采用此种方式。

01 基本概念

02 烧成原理

03 烧成制度

04 烧成设备

05 窑具与装窑

06 现代烧成技术





烧成理论主要研究粉末压坯在烧成过程中的微观结构演化以及物质传递规律。

烧成驱动力

烧成热力学，解决why的问题

表面能降低

物质迁移方式

烧成动力学，解决how的问题

温度差、浓度差



驱动力

烧成是系统总能量减少的过程，其实质上是烧成制品由介稳态向稳定态转变的过程。

- 1 粉末颗粒增大，粉末的总比表面积和总表面能减小。
- 2 烧结体内孔隙的总体积和总表面积减小。
- 3 粉末颗粒晶格畸变和部分缺陷消除。
- 4 烧成一般不能自动进行，而要升高到一定的温度才可。



驱动力

烧成最明显的现象

- 1 外型尺寸收缩
- 2 密度增加；硬度和机械强度显著提高
- 3 对水和酸的稳定性大大增强
- 4 电气性能及其它性能的改善

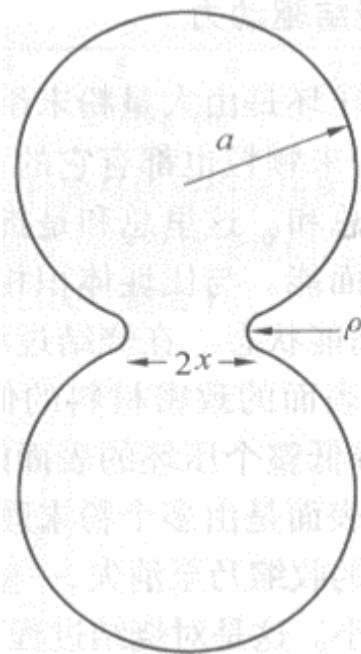


驱动力

1 作用在烧结颈上的原动力。

烧结颈： 烧结时， 两相邻颗粒间相互接触并不断长大的区域。

- 烧结颈部区域与粉末颗粒其它部位之间的自由能或化学势之差。
- 烧结颈部为张应力， 导致烧结颈长大， 孔隙体积收缩。
- 随着烧结进行， $|\rho|$ 增加， 烧结驱动力减小。



两球烧结在一起的模型
球形粉末半径为 α ， 接触部烧结颈的宽度为 $2x$ ， 颈部凹处的曲率半径为 ρ



驱动力

2 扩散驱动力-空位浓度梯度

- 过剩空位浓度梯度引起烧结颈表面下微小区域内的空位向粉末颗粒内扩散，从而造成原子在相反的方向上的迁移，使颈部得以长大。

3 蒸发-凝聚物质迁移动力---饱和蒸汽压差

- 烧结颈的蒸汽压低于颗粒表面的蒸汽压，将导致物质向烧结颈迁移

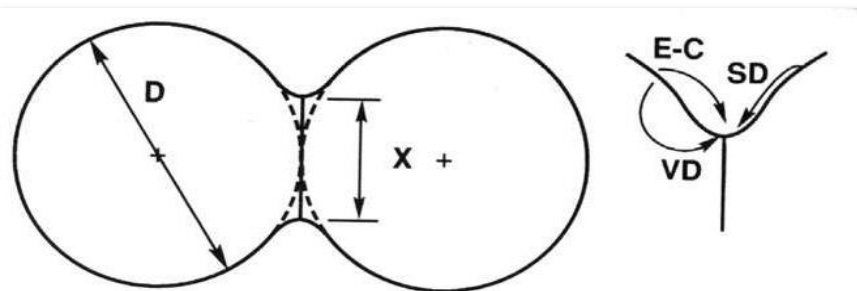
4 烧结收缩应力---宏观烧结应力



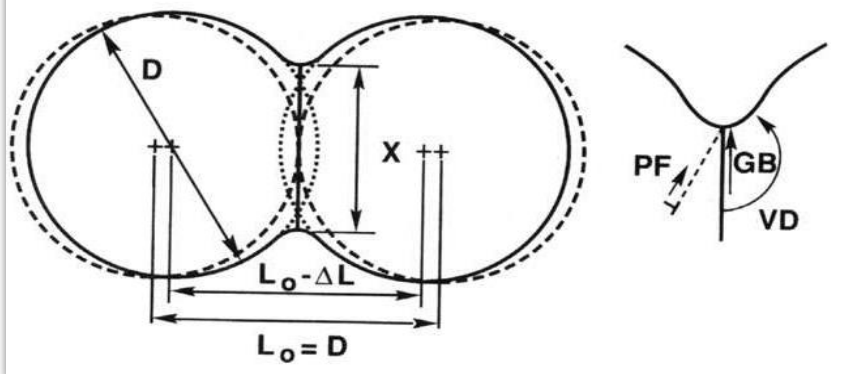
烧结机构

研究烧结的动力学问题，包括烧结过程中的物质迁移方式和迁移速率。

表面迁移



体积迁移



两球烧结模型的物质迁移类型

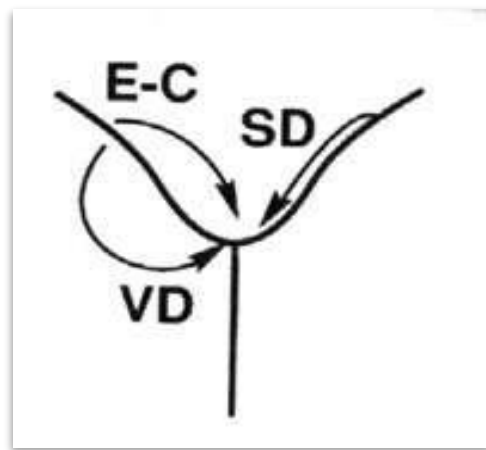


烧结机构

表面迁移

物质在颗粒表面流动而引起的迁移，此时烧结体的基本尺寸、密度不变。

1 表面扩散：颗粒表面层原子向颈部扩散。导致颗粒产生“桥接”和烧结颈长大。



2 蒸发-凝聚：由于饱和蒸气压差的存在，使物质由饱和蒸气压较高的颗粒表面向空间蒸发，借蒸气压差通过气相向颈部空间扩散，沉积在颈部。



烧结机构

体积迁移

体积扩散、塑性流动以及非晶物质的粘性流动，通常发生在烧结的后期。

1 体积扩散：借助于空位运动，原子等向颈部迁移。

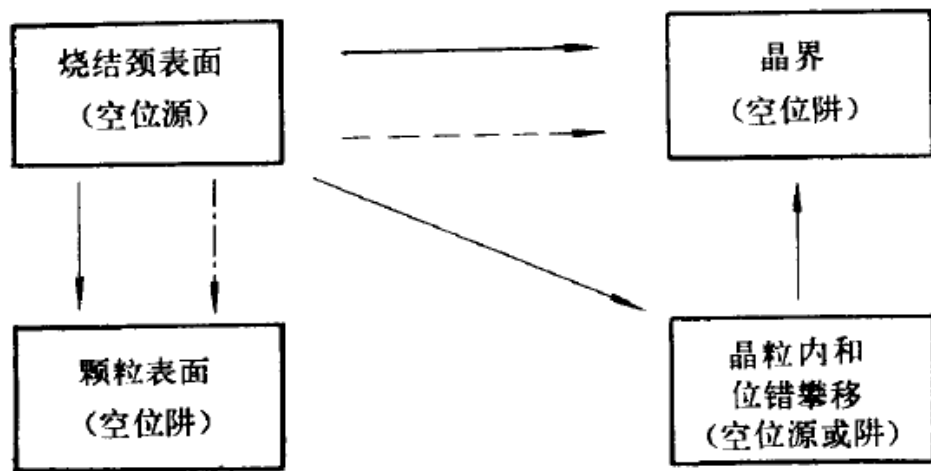


图 5-10 烧结时空位扩散途径

—— 体积扩散； - - - 晶界扩散； - . - . - 表面扩散



烧结机构

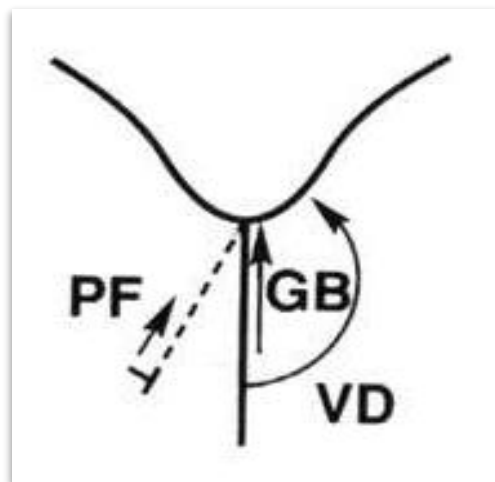
体积迁移

体积扩散、塑性流动以及非晶物质的粘性流动，通常发生在烧结的后期。

2 粘性流动： 非晶材料在剪切应力作用下产生粘性流动，物质向颈部迁移。

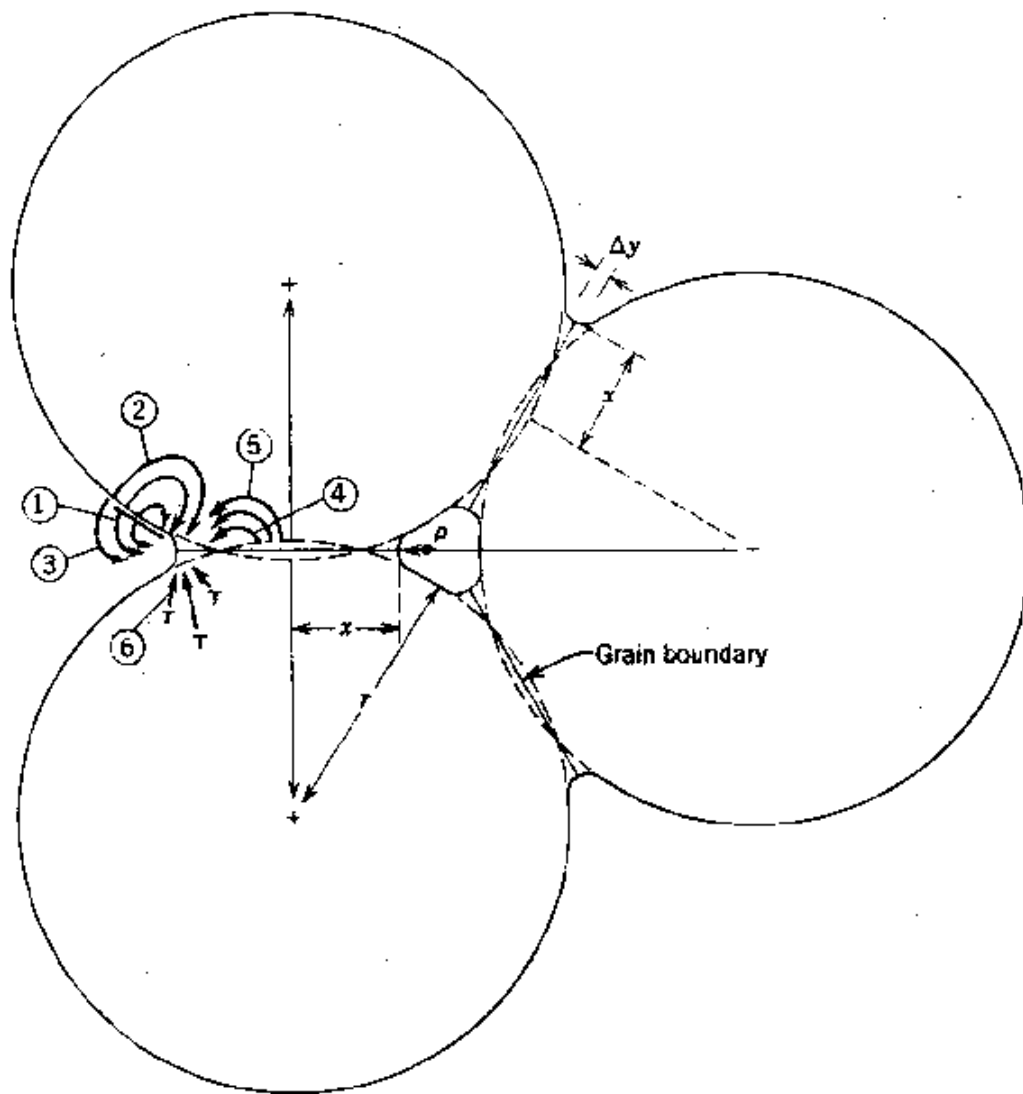
3 塑性流动： 烧结温度接近物质熔点，当颈部的拉伸应力大于物质的屈服强度，发生塑性变形，物质向颈部迁移。

4 晶界扩散： 晶界为快速扩散通道。原子沿晶界向颈部迁移。





烧结机构



- 1、表面扩散
- 2、晶格扩散-表面
- 3、蒸发-凝聚
- 4、晶界扩散
- 5、晶格扩散-晶界
- 6、塑性流动-位错



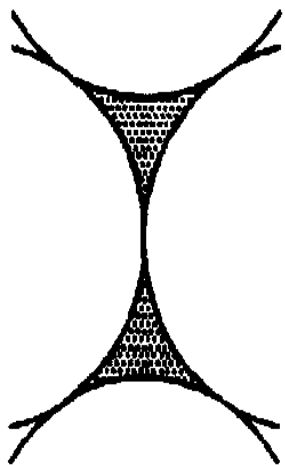
烧结机构

- 1 对于较低温和有应力作用下，粘塑性流动机构起作用。
- 2 高温时，晶界和体积扩散机构发挥重要作用。晶界扩散伴随着体积扩散，不能单独起作用，但晶界扩散更易进行。
- 3 细粉（压坯）烧结时，表面扩散起重要作用。表面扩散在烧结初期会导致孔隙收缩和体积改变，在烧结后期则不改变体积，只导致孔隙表面状况和形状改变。
- 4 对于高蒸气压材料或活性气氛中烧结，蒸发-凝聚机构起重要作用，可改变孔隙形状，不改变孔隙体积。

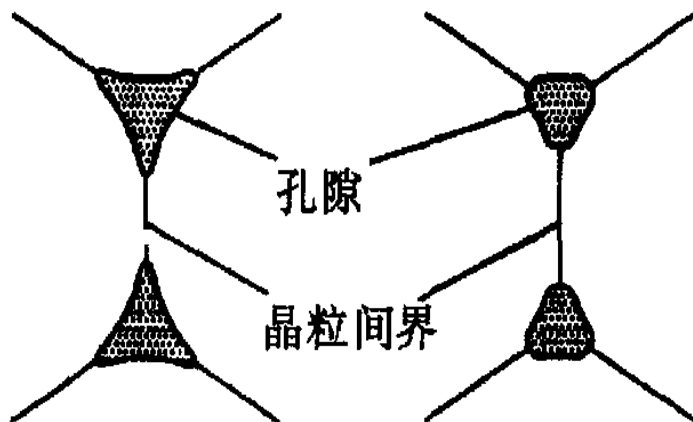


基本过程

烧结过程可分为初期、中期和后期三个阶段。

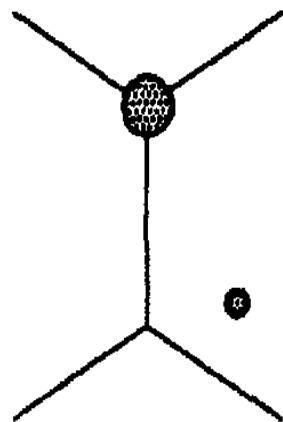


点接触



开始阶段

中间阶段



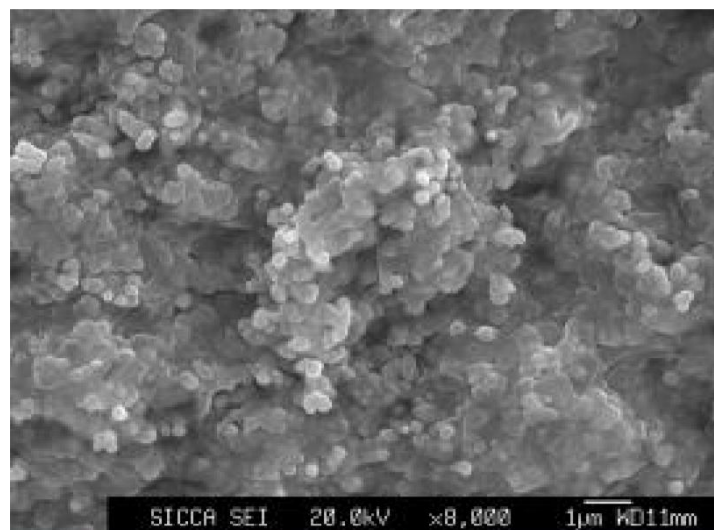
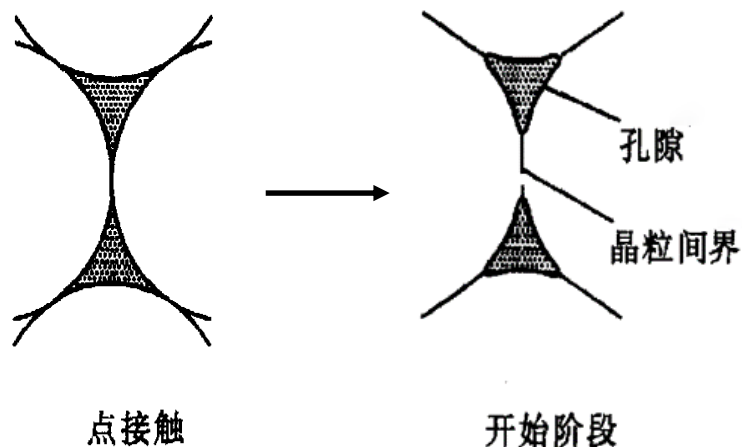
最终阶段



基本过程

初期阶段

- 表面扩散作用明显，颗粒间原始接触点或面转变成晶粒结合，形成烧成颈。
- 颗粒内晶粒尚未发生变化，颗粒外形也基本上没有改变。
- 坯体气孔率大，收缩约为1%。
- 烧结体的强度和导电性明显增加。

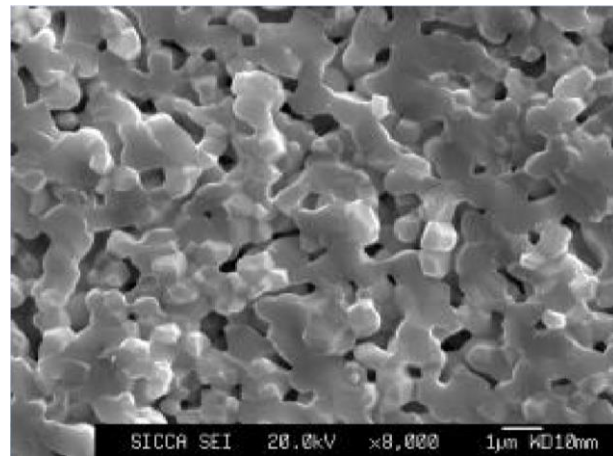
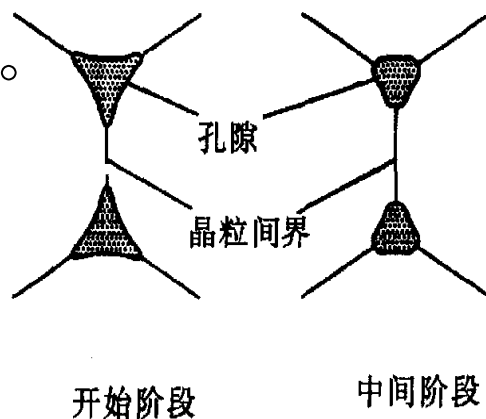




基本过程

中期阶段

- 以晶界和晶格扩散为主，颗粒开始粘结，烧结颈扩大，颗粒间距缩小。晶界开始移动，晶粒正常生长。
- 孔隙结构变得光滑，形成连续的孔隙网络。气孔逐渐变成有三个颗粒包围的圆柱形管道，气孔相互连通。
- 坯体气孔率降低为5%，收缩达80%~90%。开始发生再结晶及晶粒长大。

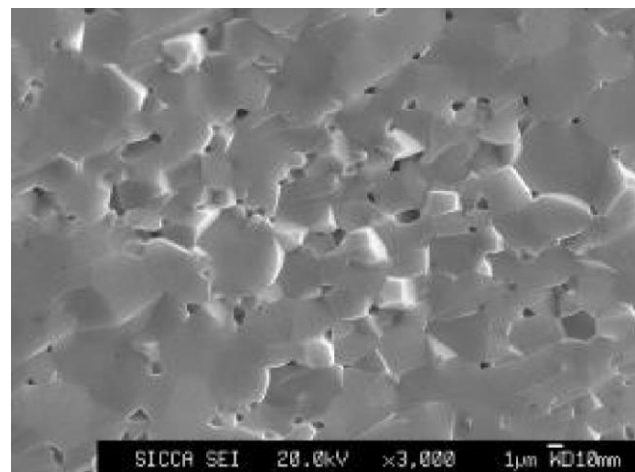
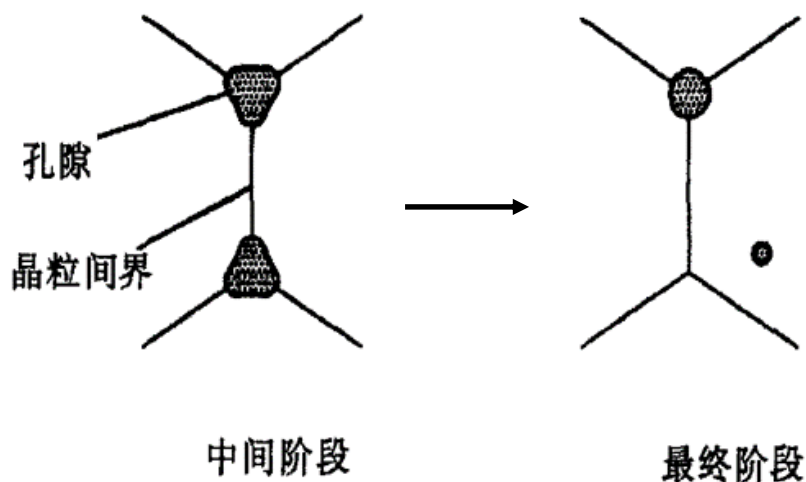




基本过程

后期阶段

借助于体积扩散，气孔已孤立、球化及收缩。由于晶粒的长大，孔隙与晶界脱离而成为孤立孔隙。空位扩散到晶界处，孔隙才继续收缩。坯体收缩达90%~100%。





影响因素

原始粉料的粒度

- 1 从理论上计算，当起始粒度从 $2\mu\text{m}$ 缩小到 $0.5\mu\text{m}$ ，烧结速率增加64倍，这相当于粒径小的粉料烧结温度降低 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。
- 2 MgO 起始粒度为 $> 20\mu\text{m}$ 时，即使在 1400°C 保持很长时间，仅能达相对密度70%；若粒径 $< 20\mu\text{m}$ ，温度为 1400°C 或粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下，温度为 1000°C 时，烧结速率很快；如果粒径在 $< 0.1\mu\text{m}$ ，其烧结速率与热压烧结相当。



影响因素

原始粉料的粒度

- 3 为防止二次再结晶，起始粒径必须细而均匀，如果细颗粒内有少量大颗粒存在，则易发生晶粒异常生长而不利烧结。一般氧化物材料最适宜的粉末粒度为 $0.05 \sim 0.5\mu\text{m}$ 。
- 4 原始粉末的粒度不同，烧结机理有时也会发生变化。例如氮化铝陶瓷烧结，据报道当粒度为 $0.78 \sim 4.4\mu\text{m}$ 时，粗颗粒按体积扩散机理进行烧结，而细颗粒则按晶界扩散或表面扩散机理进行烧结。



影响因素

外加剂的作用

1 外加剂与烧结主体形成固溶体

条件：离子大小、晶格类型及电价数接近。

结果：使主晶相晶格畸变，缺陷增加，便于结构基元移动而促使烧结。有限置换型固熔体比形成连续固熔体更有助于促进烧结。

2 外加剂与烧结主体形成液相

由于液相中扩散传质阻力小、流动传质速度快，因而降低了烧结温度 and 提高了坯体的致密度。



影响因素

外加剂的作用

3 外加剂与烧结主体形成化合物

烧结透明的 Al_2O_3 制品时，加入 MgO 或 MgF_2 ，以形成镁铝尖晶石（ MgAl_2O_4 ）而包裹在 Al_2O_3 晶粒表面，以抑制晶界移动速率，充分排除晶界上的气孔，对促进坯体致密化有显著作用。

4 外加剂阻止多晶转变

加入5% CaO 于 ZrO_2 中，生成阴离子缺位固溶体，同时抑制晶型转变，使致密化易于进行。



影响因素

外加剂的作用

5 外加剂起扩大烧结范围的作用

加入适量 La_2O_3 和 Nb_2O_5 ，可使锆钛酸铅材料的烧结范围由 $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。



注意：只有适量的外加剂才能促进烧结，过量则会妨碍烧结相颗粒的直接接触。

例：纯 Al_2O_3 时烧结活化能为 502 kJ/mol ，加入 $2\%\text{MgO}$ 后为 398 kJ/mol ，加入 $5\%\text{ MgO}$ 时，升高到 545 kJ/mol ，则起抑制烧结的作用。



影响因素

烧成温度和保温时间

- 1 提高烧成温度对传质有利。温度过高也会促使二次再结晶而使制品性能恶化，烧成时会使液相量增加，粘度下降，使制品变形。
- 2 高温阶段以体积扩散为主，低温阶段以表面扩散为主。如材料的烧成在低温时间较长，会因表面扩散改变了气孔的形状而给制品性能带来损害。故应尽可能快地升到高温以创造体积扩散的条件。



影响因素

气氛的影响

烧成气氛可分为氧化、还原和中性三种。

- 1 在由扩散控制的氧化物烧成中，气氛的影响与扩散控制因素有关，与气孔内气体的扩散和溶解能力有关。

若氧化物的烧结是由阳离子扩散速率控制，则在氧化气氛中烧成，表面积聚了大量氧，使阳离子空位增加，有利于阳离子扩散的加速而促进烧成。



影响因素

气氛的影响

- 2 进入封闭气孔内气体的原子尺寸愈小愈易扩散。气孔消除也愈容易。
- 3 当样品中含有铅、锂、铋等易挥发物质时，控制烧结时的气氛更为重要。如锆钛酸铅材料烧结时，必须要控制一定分压的铅气氛，以抑制坯体中铅的大量溢出。并保持坯体严格的化学组成，否则将影响材料的性能



影响因素

成型压力的影响

1 成型压力愈大，对烧结愈有利。但若压力过大使粉料超过塑性变形限度，就会发生脆性断裂。

生坯内粉料的堆积程度、加热速度、保温时间、粉料粒度分布等都对烧成有一定的影响。

影响因素很多，且相互间的关系也较复杂，在研究烧结时若不充分考虑这众多因素，就不能获得具有重复性和高致密度的制品，并进一步对烧结体的显微结构和机、电、光、热等性质产生显著的影响。



示例



- 1 低温阶段(室温 ~ 300°C)
- 2 氧化分解阶段 (300 ~ 950°C)
- 3 高温阶段 (950°C ~ 烧成温度)
- 4 冷却阶段 (烧成温度 ~ 室温)



示例

低温阶段(室温 ~ 300°C)

- 1 排除坯体中的残余水分（约为2 ~ 5%）。坯体的强度和气孔率都相应的增加。
- 2 在120 ~ 140°C间，由于坯体内颗粒间尚有一定的孔隙，水分可以自由排出，可以迅速升温。
- 3 随着温度进一步提高，坯体中毛细管逐渐变小，坯体内汽化加剧，此时应均匀慢速升温，尤其是厚度和形状复杂的坯体更应注意。
- 4 此外，要求通风良好，以使水蒸气迅速排出窑外，避免冷聚在坯体表面。



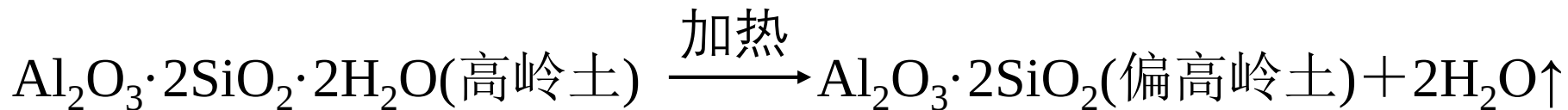
示例

氧化分解阶段（300 ~ 950℃）

坯体发生了较复杂的物理化学变化：

1 粘土和其他含水矿物排除结构水

- 粘土矿物脱去结构水与升温速度有关，升温速度加快，结构水的排除移向高温，结晶不良的矿物脱水温度较低。
- 高岭石类矿物含结构水量较多，在450 ~ 600℃之间集中排出。





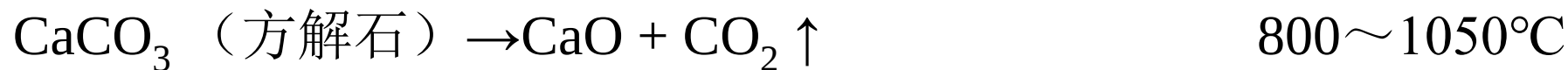
示例

氧化分解阶段（300 ~ 950℃）

坯体发生了较复杂的物理化学变化：

2 碳酸盐分解

➤ 碳酸盐的分解温度与其结晶程度，升温速度和气氛有关。





示例

氧化分解阶段（300 ~ 950℃）

坯体发生了较复杂的物理化学变化：

3 有机物、碳素和硫化物被氧化

➤ 有机物和碳素的氧化反应将持续至1100℃。



➤ 硫化物的氧化反应在800℃左右完成。



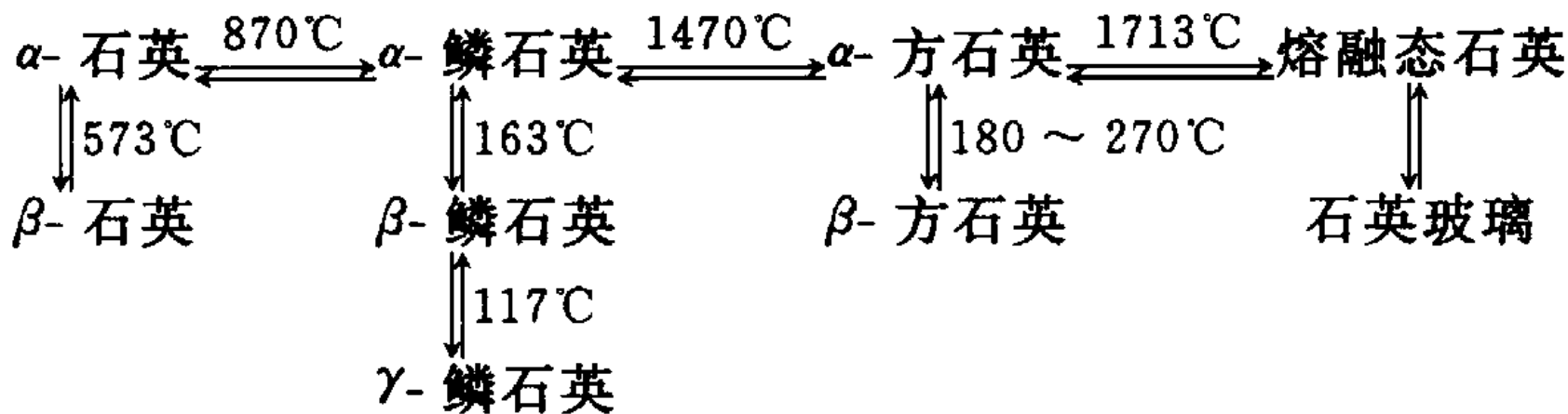


示例

氧化分解阶段（300 ~ 950°C）

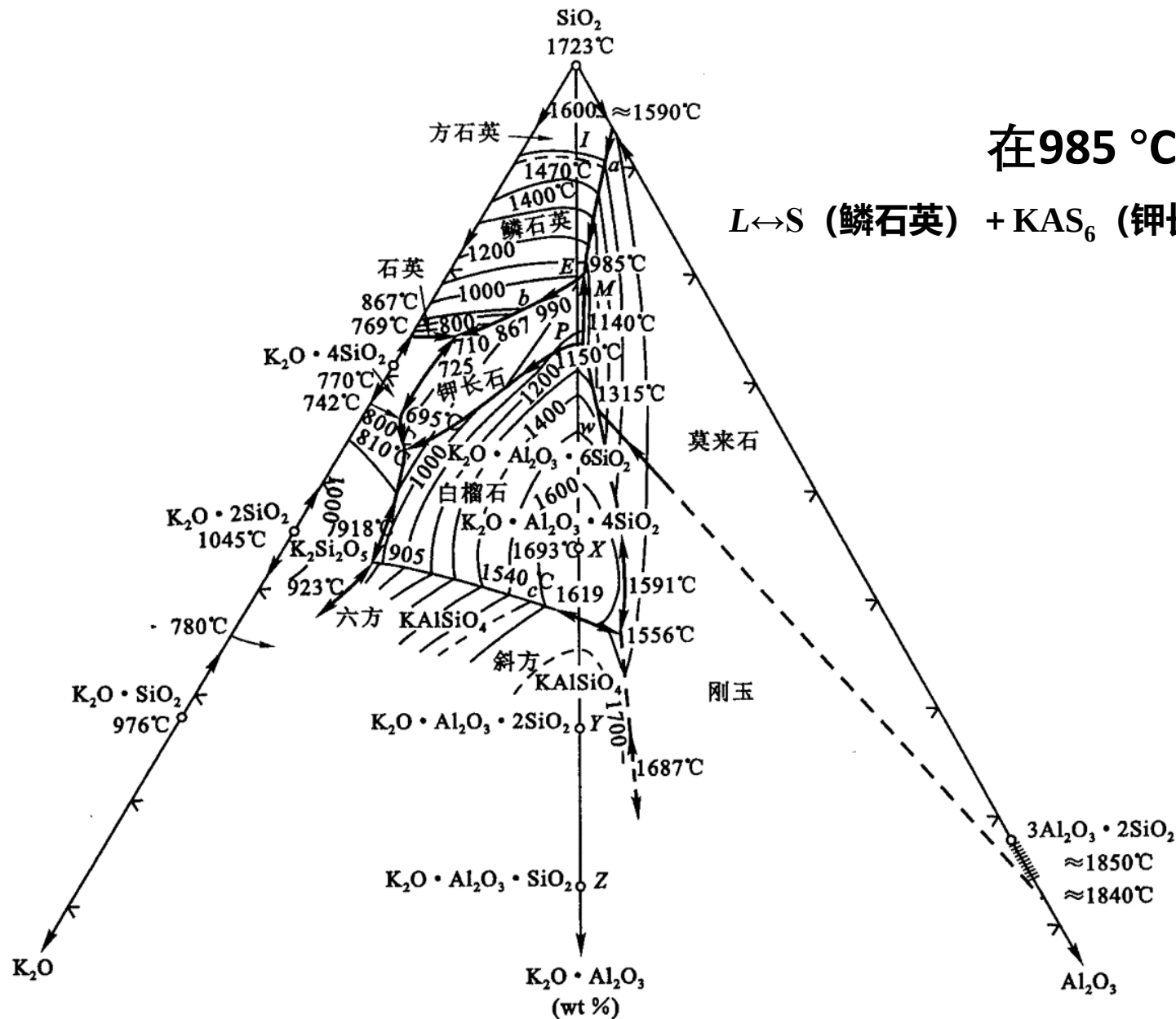
坯体发生了较复杂的物理化学变化：

4 石英的晶型转化



➤ 573°C时， $\beta\text{-SiO}_2 \rightarrow \alpha\text{-SiO}_2$ ，体积膨胀0.82%。

烧成原理





示例

氧化分解阶段（300 ~ 950℃）

坯体发生了较复杂的物理化学变化：

4 石英的晶型转化

- 在 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系统中，985℃时出现共熔物，由于杂质的存在，该共熔点的温度较相图所示温度约低60℃以上，即900℃左右时将在长石与石英，长石和被分解后的粘土颗粒的接触部位出现熔滴。



示例

氧化分解阶段（300 ~ 950°C）

- 1 300--500°C为受热膨胀。
- 2 500--600°C，高岭土多的收缩大，伊利石或石英多的则呈膨胀。
- 3 650--850°C，粘土收缩较大，高温型石英负膨胀，长石有较大膨胀，含粘土多的坯体收缩，含长石多的坯体平缓膨胀。
- 4 850--900°C，长石显著膨胀，粘土收缩相对平缓，总膨胀较小。此阶段危险性不大，可快速升温。但受窑炉类型制约。



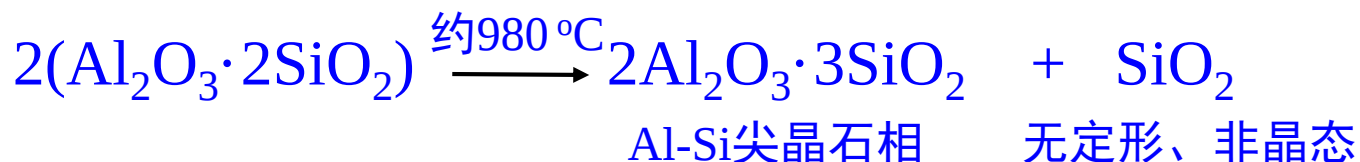
示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

1 氧化保温期（950 ~ 1050°C），主要反应：

➤ 继续氧化分解反应并排除结构水。

➤ 偏高岭石转化为铝硅尖晶石和无定形SiO₂，



➤ 液相开始出现，并开始熔融石英。



➤ 在液相存在下，无定形石英和部分石英晶体转化为方石英。



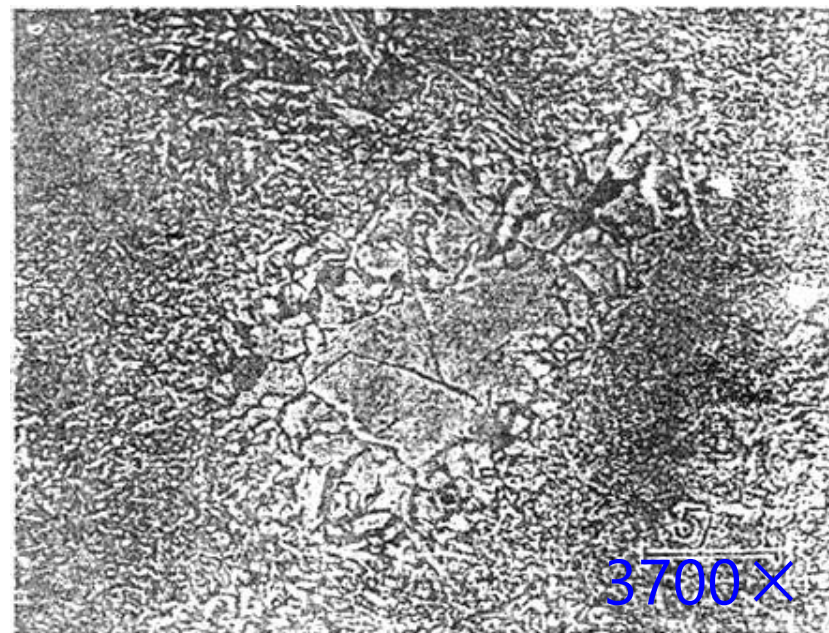
示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

1 氧化保温期（950 ~ 1050°C），主要反应：



坯体中的石英晶体
具有明显的熔蚀边



电瓷坯体中石英颗粒部分转化
为方石英的电子显微镜图片

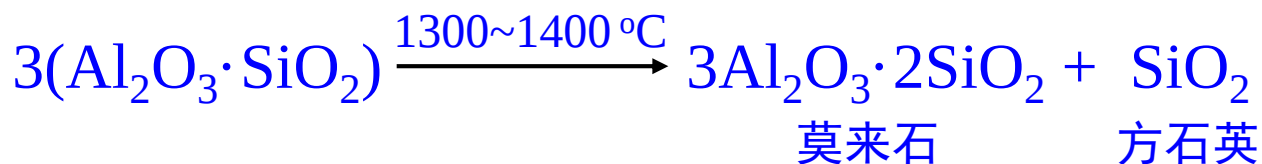
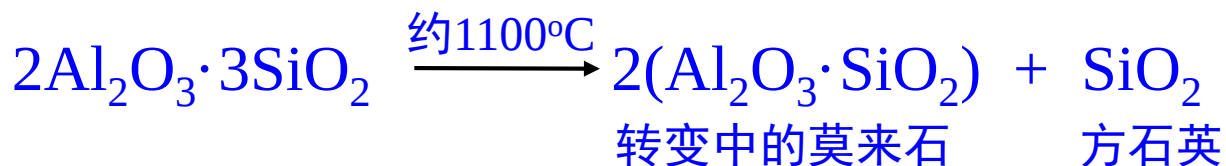
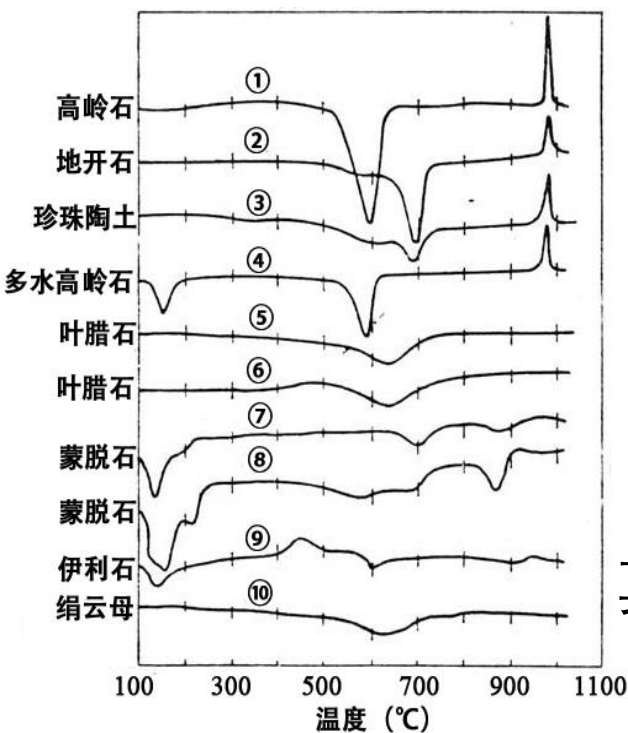


示例

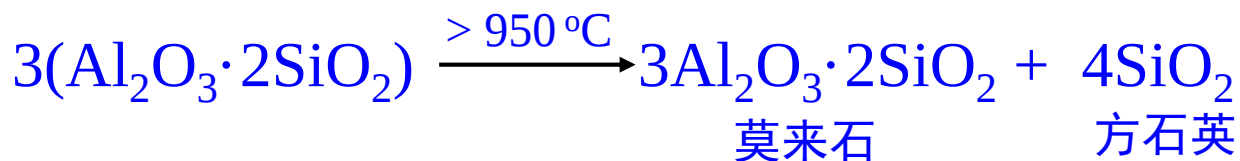
高温阶段（950℃～烧成温度）

2 还原期（1050～1180℃），主要反应：

➤ 由铝硅尖晶石形成一次莫来石和方石英。



目前：温度上升并接近1000℃时就开始生成莫来石，同时游离出活性较大的非晶态SiO₂。



各种黏土矿物的差热曲线



示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

2 还原期（1050 ~ 1180°C），主要反应：

➤ 长石熔体中析出二次莫来石。

莫来石： 鳞片状、人字形、针状或细柱状晶体，机械强度高，热稳定、化学稳定性好。密度 3.15 g/cm^3 ，熔点 1810°C ，熔融后分解为刚玉和石英玻璃。

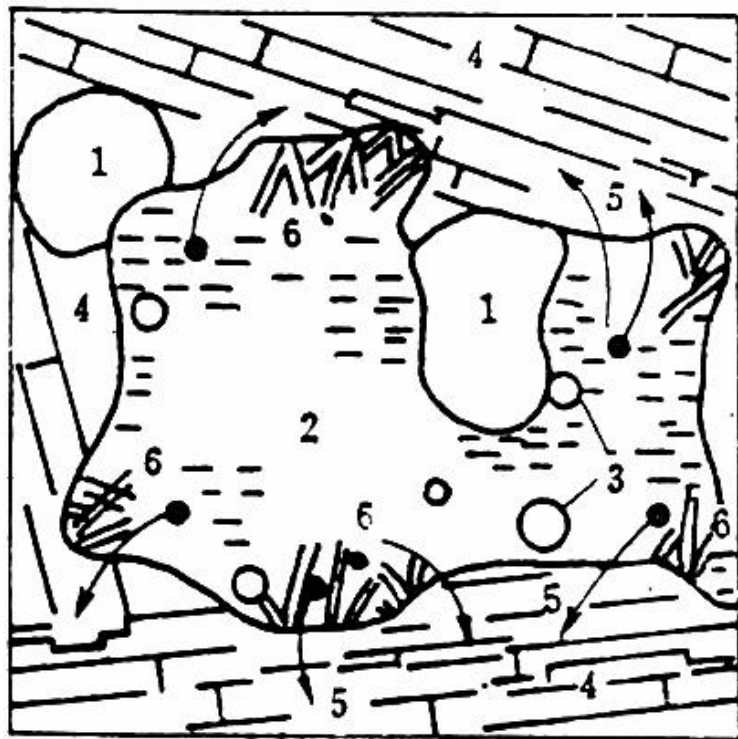


示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

2 还原期（1050 ~ 1180°C），主要反应：

- 由粘土矿物转变生成的**细粒、鳞片状**一次莫来石。
- 由熔体中析出的**针状**二次莫来石。



坯体中莫来石的生成

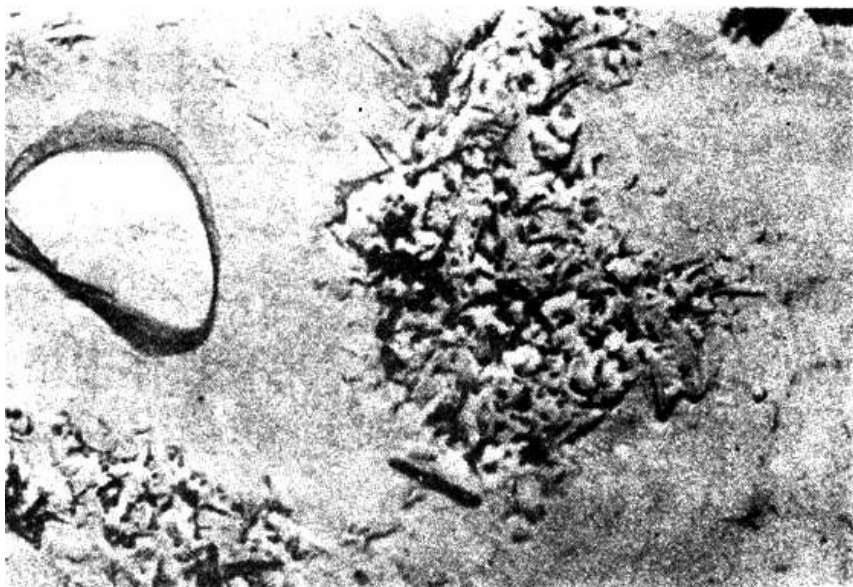
1-石英；2-长石熔体；3-气泡；4-高岭石；
5-一次莫来石；6-二次莫来石



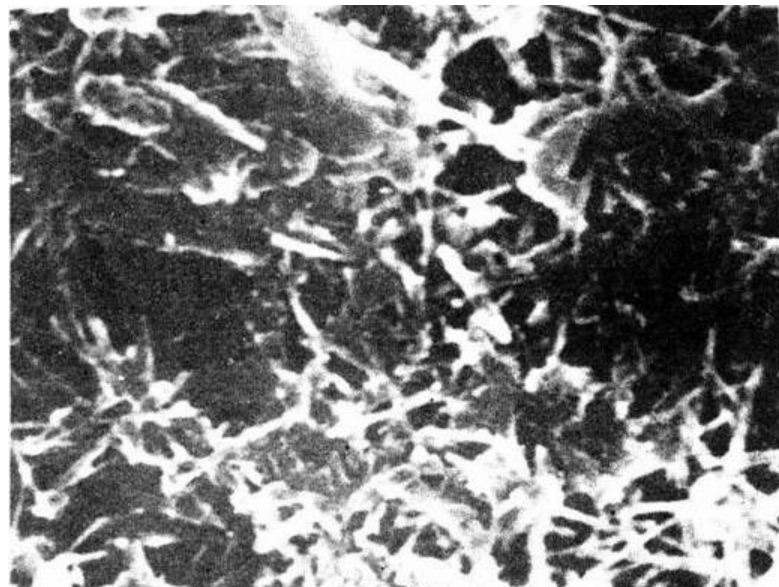
示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

2 还原期（1050 ~ 1180°C），主要反应：



瓷坯中网状莫来石和粒状
石英透射电镜 13000×



瓷坯中网状二次莫来石
扫描电镜 20000×



示例

高温阶段（950℃～烧成温度）

2 还原期（1050～1180℃）

➤ 硫酸盐的分解和高价铁的还原与分解。

气氛	矿物	反应产物	分解温度℃
氧化 气氛	$2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$4\text{FeO}+\text{O}_2\uparrow$	1370
	2CaSO_4	$2\text{CaO}+2\text{SO}_2\uparrow+\text{O}_2\uparrow$	1370
	$2\text{Na}_2\text{SO}_4$	$2\text{Na}_2\text{O}+2\text{SO}_2\uparrow+\text{O}_2\uparrow$	1330
还原 气氛	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{C}$	$2\text{FeO}+\text{CO}\uparrow$	1100
	CaSO_4+C	$\text{CaO}+\text{SO}_2\uparrow+\text{CO}\uparrow$	800
	CaSO_4+CO	$\text{CaO}+\text{SO}_2\uparrow+\text{CO}_2\uparrow$	1100
	$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{C}$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{SO}_2\uparrow+\text{CO}\uparrow$	1000
	$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CO}$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{SO}_2\uparrow+\text{CO}_2\uparrow$	1000



示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

2 还原期（1050 ~ 1180°C）

➤ 液相的大量生成。

a) 长石-石英、长石-粘土、长石-石英-粘土于950°C开始出现低共熔物质

b) 碱性氧化物和石英、铁质也会生成低共熔物

c) 长石颗粒在1100 °C以上熔融

➤ 还原期的起始温度一般比釉的软化温度低150°C左右，使气体在釉面气孔未被封闭前排出。



示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

2 还原期（1050 ~ 1180°C）

- 升温速度平缓(30--35°C/小时)，使分解反应充分进行。烟气中控制CO(0 ~ 4)%，游离O₂(0 ~ 1)%。釉面封闭时作为还原结束温度。
- 由于液相的粘滞流动和表面张力的拉紧作用，填充坯内孔隙，促进晶粒重新排列，颗粒互相靠拢，坯体显著收缩致密，气孔率降低，气孔数目减少。形状变圆，坯体强度显著提高。



示例

高温阶段（950℃～烧成温度）

3 弱还原期（1180℃～止火温度）

- 还原烧成操作后要换成中性气氛或弱还原气氛，这样使沉积的炭粒能充分燃烧，防止釉面污染，更重要地是使液相继续发展，促进莫来石晶体进一步长大。
- 由于中性气氛很难控制，为了防止铁的氧化使瓷器发黄，更不希望出现氧化气氛，大多采用弱还原气氛。



示例

高温阶段（950℃～烧成温度）

3 弱还原期（1180℃～止火温度）

➤ 弱还原期烟气组成是：

CO_2 （16 ~ 9）%；

O_2 （0.5 ~ 1）%；

CO （1 ~ 3）%。



示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

4 高火保温

- 以完善坯体的物理化学反应，保证组织结构均一，调整窑内各部位温差。
- 一般高火保温维持2 ~ 4h。弱还原期升温速度一般控制在10 °C/h左右。坯体中显气孔率小于5%时作为弱还原的结束温度。

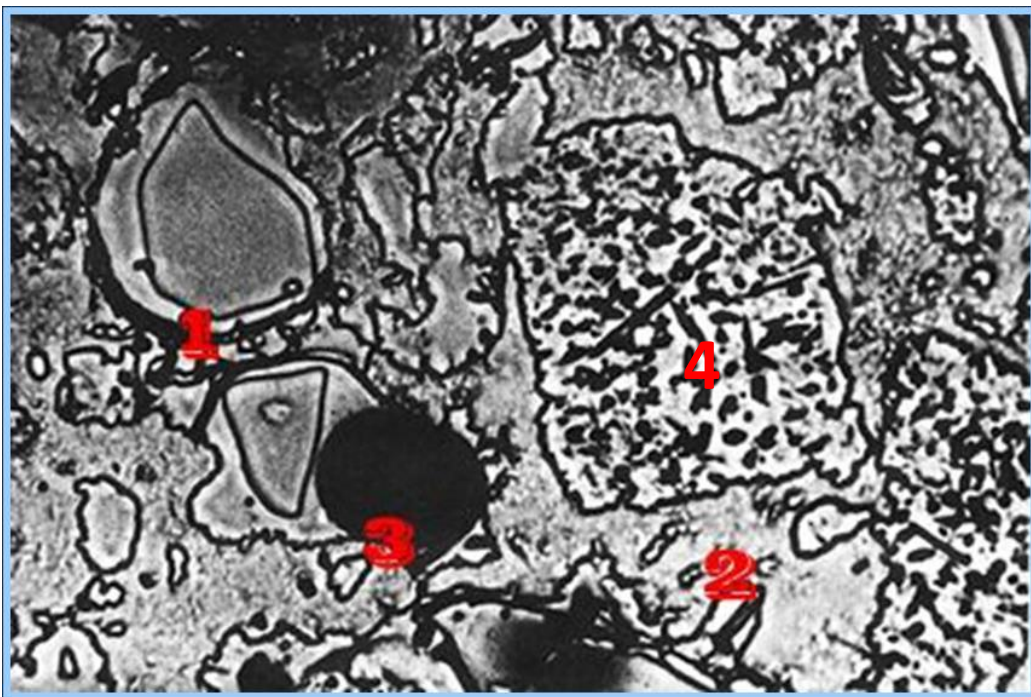


示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

5 玻化成瓷期：还原期和弱还原期。

➤ 大量液相填充坯体孔隙，形成晶体均匀分布在玻璃基质中的显微结构，称为玻化或者瓷化。



- 1、石英
- 2、玻璃相
- 3、气孔
- 4、莫来石



示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

5 玻化成瓷期：还原期和弱还原期。

大量液相可以：

- ① 填满坯体空隙，粘结晶粒，使瓷坯致密成为整体。
- ② 促进莫来石生成发育、降低烧成温度、促进烧结。
- ③ 阻止或延缓多晶转变。
- ④ 长石熔体粘度很高，石英和粘土分解产物的熔解又不断的提高液相的粘度，使坯体具有很宽的烧成范围和对组分变化的较低敏感性。



示例

高温阶段（950 °C ~ 烧成温度）

5 玻化成瓷期：还原期和弱还原期。

因此长石质瓷中液相量可高达50 ~ 60%。但液相量过多，将使瓷坯的骨架削弱，增加变形倾向；过少则不能填满坯体空隙，降低瓷的机电性能。

除粘度，陶瓷形状在烧成过程中的稳定性还与坯体中的结晶相含量也有很大关系。莫来石晶体的线性尺寸不断增大，交错贯穿，它与残余的石英粒子构成了“骨架”，增强了瓷坯的结构强度。



示例

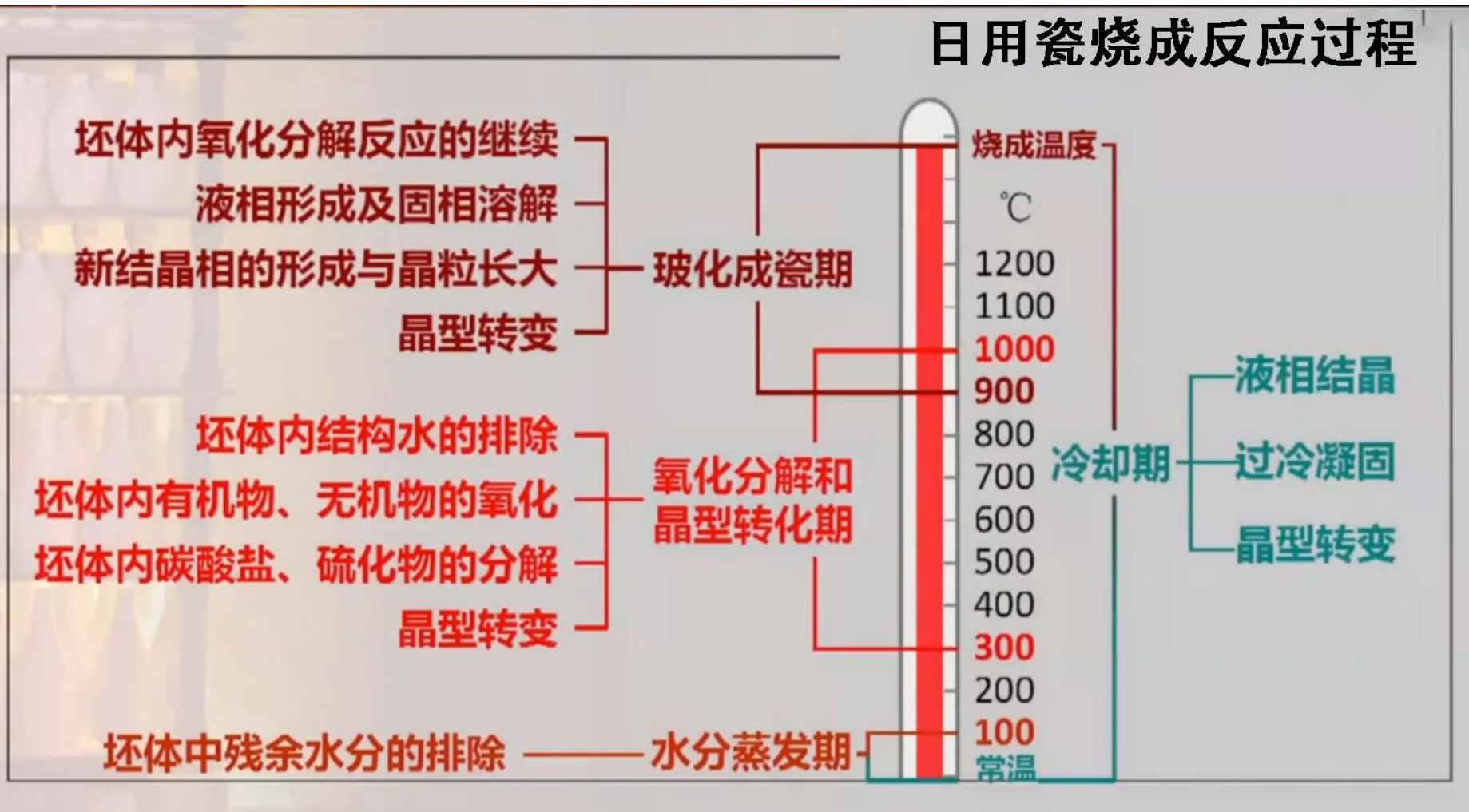
冷却阶段阶段（烧成温度～室温）

- 由烧成温度至 850°C 时，坯内液相由塑性状态开始凝固； 850°C 以下时，坯内液相完全凝固，此时必须注意坯体内外温差所造成的热应力和石英晶型转变时体积收缩应力对坯体的不利影响，因此冷却不宜过快，降温速度应控制在 $40 \sim 70^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 。



示例

日用瓷烧成反应过程





釉的形成

釉料在加热过程中发生的物理化学反应，也可分为矿物脱水 and 分解、化合、烧结、熔融等阶段。

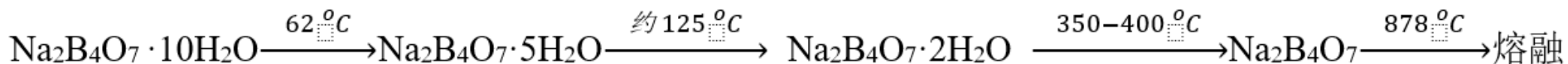
- 低温釉：指烧成温度在 $600\sim 950^{\circ}\text{C}$ 的釉
- 中温釉： $950\sim 1200^{\circ}\text{C}$
- 高温釉： $1200\sim 1380^{\circ}\text{C}$



釉的形成

1 脱水 and 分解

- 釉原料发生脱水反应，滑石（800 ~ 1000℃），硼砂（200℃ ~ 1400℃）。



- 碳酸钾1100℃以上；碳酸钠1500℃以上；碳酸钡的分解温度从915℃开始，一直持续到1350℃。
- 长石在800℃以上时放出大量所吸附的各种气体。
- 氧化铅、硼砂、氧化锑等均有不同程度的挥发。



釉的形成

2 化合

- 某些成分可通过固相反应生成新物质。碱金属和硅酸从700°C起至950°C，可形成可熔性硅酸盐，1150°C成为有流动性的溶液。
- CaCO_3 和 SiO_2 在800°C使反应生成 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ， CaCO_3 和高岭土在500 ~ 600°C时开始反应。
- 与硅酸反应最快的是氟化物。水蒸汽的存在将加速反应的进行。



釉的形成

2 化合

- 烧结是将粉末状态的物质经过热处理转化为凝集块状的物质。釉料中由于共熔物的生成形成熔层，硅酸不断向熔层溶解，长石熔化，在熔体的表面张力作用下，釉层转变为坚实致密的烧结体。
- 在烧结过程中，釉料体积收缩增大，气孔率降低。



釉的形成

3 熔融

- 釉熔融是经过高温处理由固相转化为液相的过程。除高温外，化学分解、化合、扩散和溶解都促进了熔融，烧结也促使釉的熔融。
- 在釉的烧结和熔融过程中，并与坯体相互反应，渗透形成了坯釉中间层，当釉层熔融并进入充分流动的阶段，由于气体的逸出和对流作用，使釉逐渐趋于均质，在表面张力的作用下，均匀铺展在坯的表面上，此时，釉已进入成熟。

01 基本概念

02 烧成原理

03 烧成制度

04 烧成设备

05 窑具与装窑

06 现代烧成技术





定义

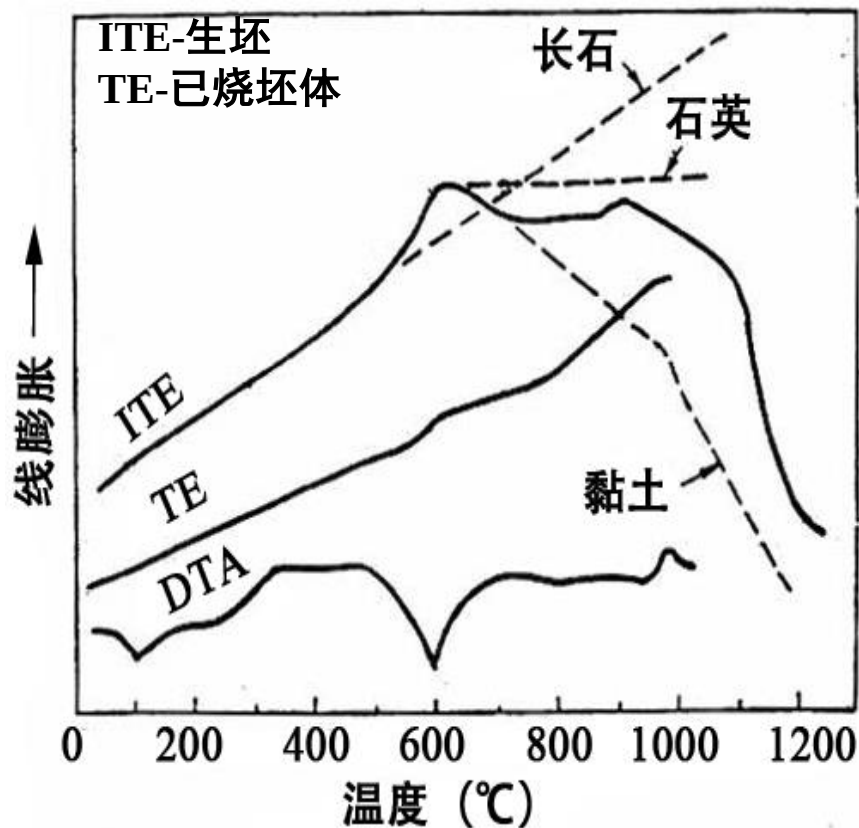
烧成制度包括温度制度、气氛制度和压力制度。温度和气氛是影响产品性能的重要因素，压力制度旨在保证温度制度和气氛制度的实现。



烧成制度的制定依据

1 坯料在加热过程中的性状变化。

- **资料：**坯料的差热、失重和烧成收缩及密度变化曲线。
- **确定：**合理的升温速度、止火温度和烧成温度范围。
- **最优点控制：**既不影响产量又要减轻体积变化所造成的危害。



三组分陶瓷的热分析综合图谱



烧成制度的制定依据

- 2 坯体的形状、厚度和含水率：对于大型、厚壁制品，升温不能过快，保温时间不宜过短。
- 3 窑炉结构、容量、燃料和装窑密度。
- 4 烧成方式：一次烧成和二次烧成。



可借鉴同类产品的生产经验制定烧成制度，但要经过试烧，调整后才能用于正式生产。



温度制度的确定

温度制度包括升温速度，烧成温度、保温时间及冷却速度。

升温速度

- 升温速度是根据烧成时样品产生的热应力大小和抵抗热应力的能力决定的。
- 热应力包括物料的热膨胀(或收缩)；沿制品厚度方向上的热梯度。



温度制度的确定

升温速度

1 低温阶段：升温速度取决于坯体的颗粒组成、粘土含量、入窑水分及装坯密度和温差等因素。

此时大型制品的温升速度为 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{时}$ ，中小制品为 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 。

2 分解和氧化阶段：升温速度取决于坯体中粘土类型及含量，窑炉结构、窑内气氛，气流速度等。

➤ 一般，除含有粘土较多的坯体，在其结晶水排除范围不能升温太快外，均可快速升高。



温度制度的确定

升温速度

1 低温阶段：升温速度取决于坯体的颗粒组成、粘土含量、入窑水分及装坯密度和温差等因素。

此时大型制品的温升速度为 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{时}$ ，中小制品为 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 。

2 分解和氧化阶段：升温速度取决于坯体中粘土类型及含量，窑炉结构、窑内气氛，气流速度等。

➤ 大型坯体为 $20 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 、中小型坯体达 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}/\text{时}$ ，薄壁制品可达 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 。



温度制度的确定

升温速度

- 3 高温阶段：**升温速度取决于窑炉结构、装窑密度、坯体的收缩程度。
- 窑容积大，温差大，装窑密度大；或坯体中粘土和溶剂含量多，收缩值大；烧结范围窄时，应缓慢升温。
 - 在强还原阶段，温升速度为 $25 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。弱还原阶段，中小坯体为 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ；大坯件为 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。
 - 高火保温阶段，液相大量出现，升温速度就不重要了，为使坯体反应完全，窑内温度均匀，升温速度控制在 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 左右为宜。



温度制度的确定

烧成温度

烧成温度是指瓷坯在烧成时获得最优性质相应的温度，即操作时的止火温度。

➤ 坯体的烧成温度先是根据坯体的收缩率和气孔率的变化及其烧结情况确定其烧成范围。

最后将产品在生产窑中试烧，测定产品的性能后确定。

➤ 从物理化学变化过程来看，烧成温度取决于坯体内液相和晶相的比例及升温时液相粘度的变化。

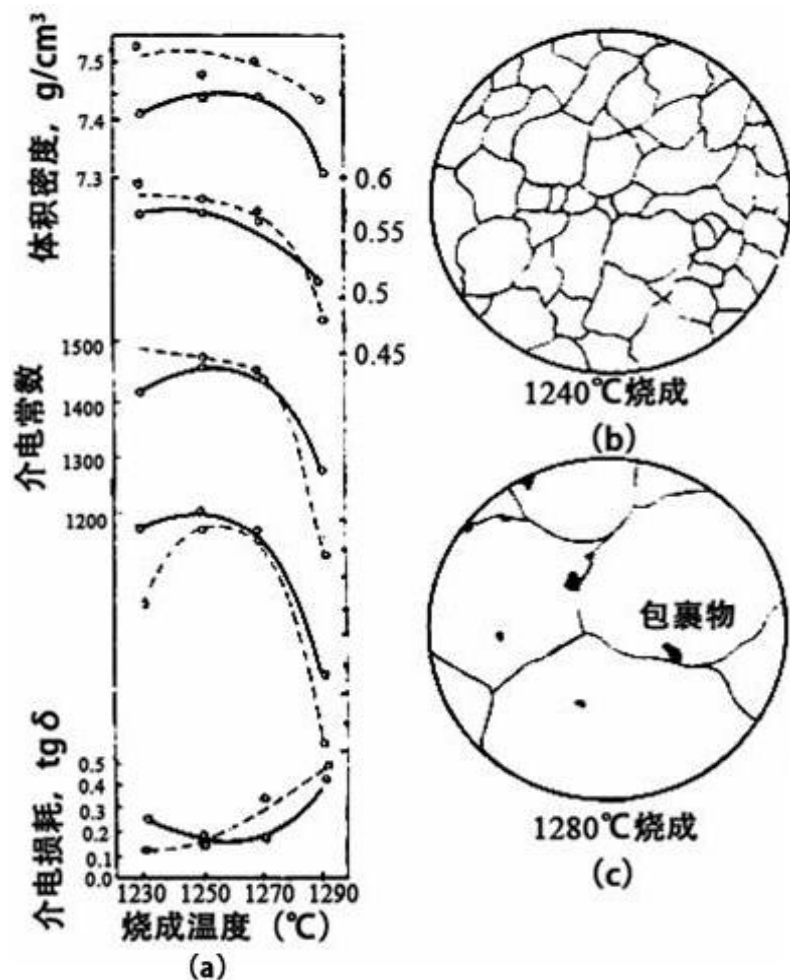
➤ 各类产品的配方，细度不同，在同一温度下的液相粘度都不同，故其止火温度也不一样。



温度制度的确定

烧成温度

烧成温度的高低，直接影响晶粒尺寸，液相的组成和数量，以及气孔的形貌和数量。它们综合的对陶瓷产品的物化性能有重大影响。



组成为 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}) + \text{CeO}_2 0.5\%$ 的压电陶瓷的烧成温度与压电性能和组织结构之间的关系



温度制度的确定

保温时间

两次保温

1 氧化阶段结束时即转入还原阶段之前，称为中火保温或氧化保温。

- 其目的是使分解和氧化反应能在坯体烧结和釉层封闭之前进行完全，并均匀窑内温度。
- 保温时间：大型坯件8 ~ 12小时，小型坯件4 ~ 6小时。



温度制度的确定

保温时间

两次保温

2

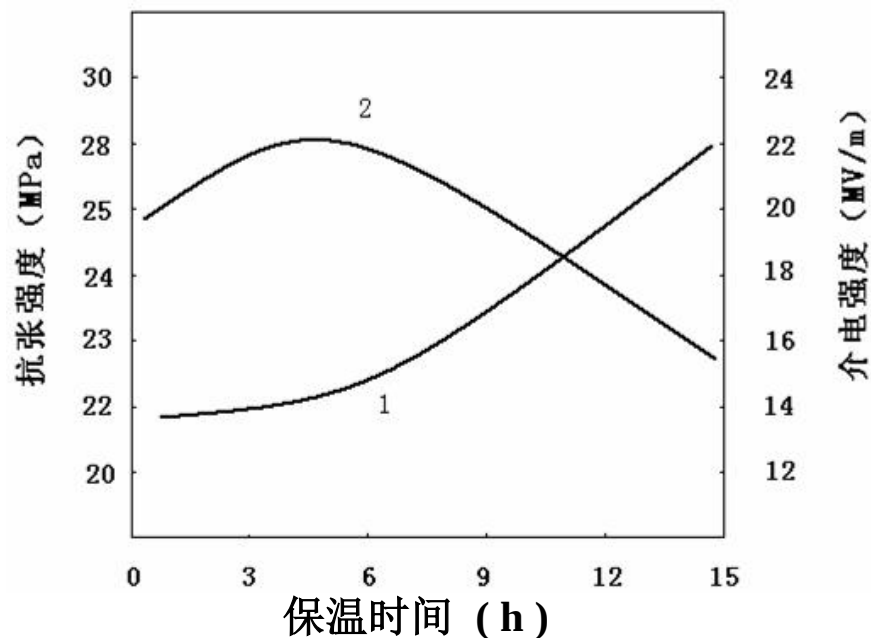
将近止火时又进行一次保温，称为高火保温。

- 其目的是使窑内温度均匀，物理化学反应趋于完全，使坯体具有足够的液相量和适当的晶体尺寸。
- 另一方面，晶体在液相中有一个扩散过程，在坯体内每个微观区域，液相和固相浓度力求平衡，从而使固相和液相得以均匀分布，保证组织结构趋于一致，坯体烧结程度一致，保温时间为2~4小时。

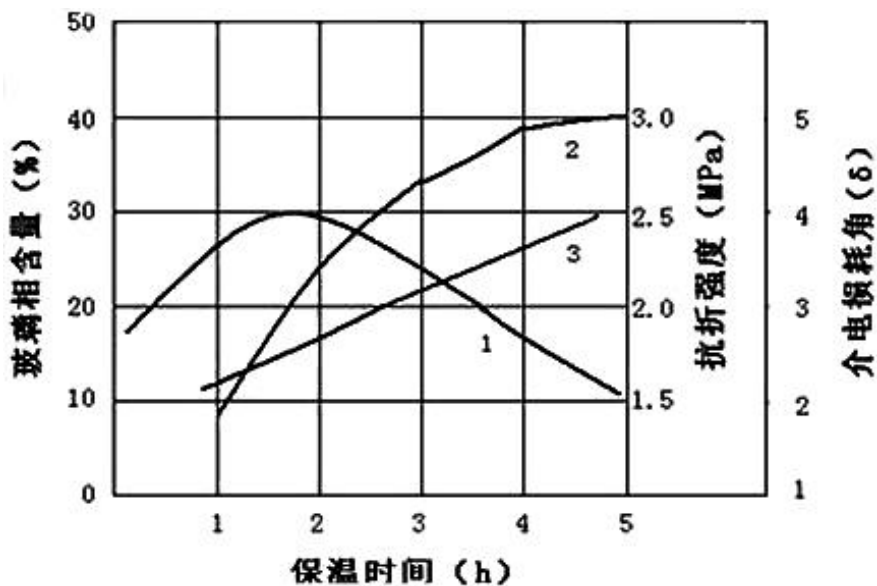


温度制度的确定

保温时间



电瓷机电强度与保温时间的关系
1-介电强度；2-抗张强度



高铝瓷保温时间和性质的关系
1-抗折强度；2-玻璃相含量；3-介电损耗角



温度制度的确定

冷却速度

- 从烧成温度至 850°C 坯体处于塑性阶段，快速冷却产生的热应力大部分为液相的弹性和流动性所补偿，快冷不会产生危险，冷却速度可达到 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 。
- 温度继续下降，坯体内液相凝固，若冷却过快则瓷件由于冷却不均匀而产生有害应力，导致开裂。
- 石英晶型转变会产生的体积效应，将加剧热应力的破坏作用，因而冷却速度应缓慢。



气氛制度的确定

烧成气氛对产品性能的影响

气氛会影响陶瓷坯体高温下的物理化学反应及反应速度，改变其体积、晶粒与气孔大小、烧结温度甚至相组成等，最终得到不同性质的产品。

空气过剩系数:
$$a = 1 / (1 - 3.76 \times \frac{O_2 - 0.5 CO}{N_2})$$

强氧化气氛	$O_2 = 8 \sim 10\%$	$a = 1.6 \sim 2.5$
氧化气氛	$O_2 = 2 \sim 5\%$	$a = 1.2 \sim 1.5$
中性气氛	$O_2 = 1 \sim 5\%, CO = 1 \sim 2\%$	$a = 0.99 \sim 1.05$
弱还原气氛	$O_2 < 1\%, CO = 1.5 \sim 2.5\%$	$a = 0.95$
强还原气氛	$O_2 < 1\%, CO = 3 \sim 7\%$	$a = 0.90$



气氛制度的确定

烧成气氛对产品性能的影响

日用瓷坯体在氧化气氛和还原气氛中烧成，会使它们在烧结温度、最大烧成收缩、过烧膨胀率、线收缩速率和釉面质量等方面都有所变化。

瓷石质瓷（南方瓷）：瓷石+高岭土

长石质瓷（北方瓷）：高岭土+长石+石英



气氛制度的确定

烧成气氛对产品性能的影响

瓷坯的配方

瓷坯号	配 方 （%）						
	星子高岭	苏州高岭	祁门高岭	望城长石	苏州石英	黑山膨润土	氧化铁粉
A	20		80				
A ₁	20		80				1.0
A ₂	20		80				1.5
B		40		30	30		
B ₁		38		30	27	5	
B ₂		36		28	26	10	
B ₃		38		30	27	5	1.2

A. 瓷石质瓷坯 B. 长石质瓷坯



气氛制度的确定

烧成气氛对产品性能的影响

瓷坯的化学成分

瓷坯号	化 学 组 成 (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	总数
A	66.61	25.11	0.62	痕量	1.46	0.37	5.17	0.45	痕量	99.79
A ₁	66.75	24.52	1.75	0.11	1.27	0.56	4.30	0.51	0.01	99.78
A ₂	65.76	24.79	2.09	0.12	1.43	0.37	5.04	0.44	0.01	100.07
B	71.59	22.34	0.43	痕量	0.14	0.06	4.64	0.90		100.10
B ₁	72.17	22.10	0.49	痕量	0.23	0.21	4.46	0.88		100.54
B ₂	72.03	21.67	0.54	痕量	0.31	0.34	4.25	0.85		100.31
B ₃	70.94	21.72	1.69	痕量	0.23	0.21	4.38	0.86		100.03

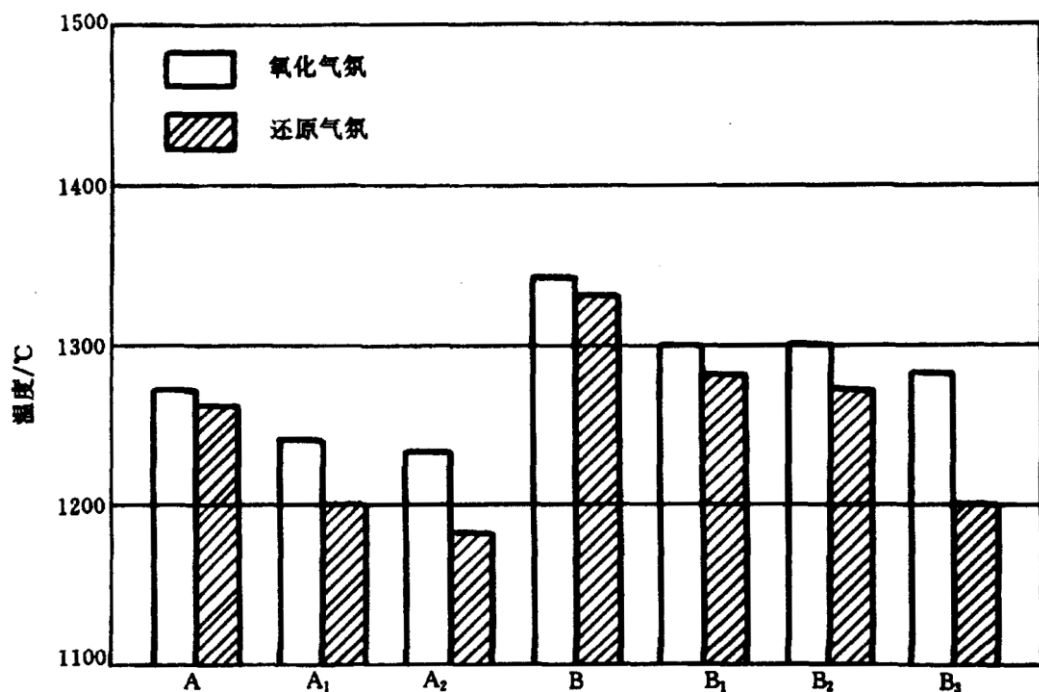
A. 瓷石质瓷坯 B. 长石质瓷坯



气氛制度的确定

烧成气氛对产品性能的影响

A: 瓷石质瓷坯 B: 长石质瓷坯



还原气氛下烧结温度较氧化气氛下低。

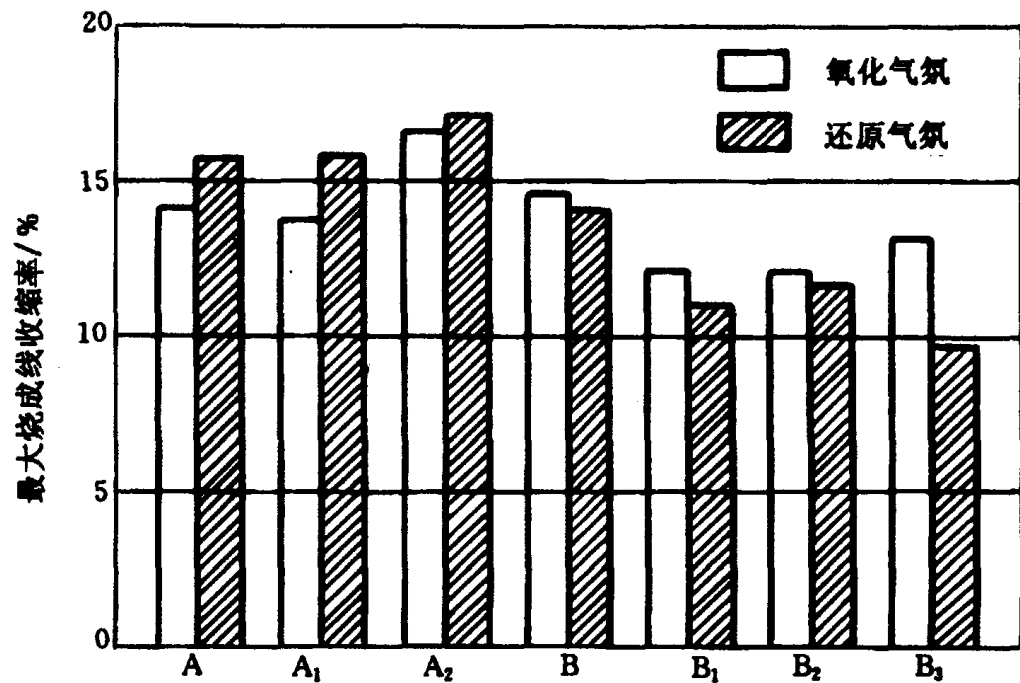
日用瓷坯在不同气氛下的烧结温度变化比较



气氛制度的确定

烧成气氛对产品性能的影响

A: 瓷石质瓷坯 B: 长石质瓷坯



瓷石质坯体在还原气氛中的最大烧结线收缩都比氧化气氛中要大，长石质坯体在还原气氛中的最大线收缩却比氧化气氛中小。

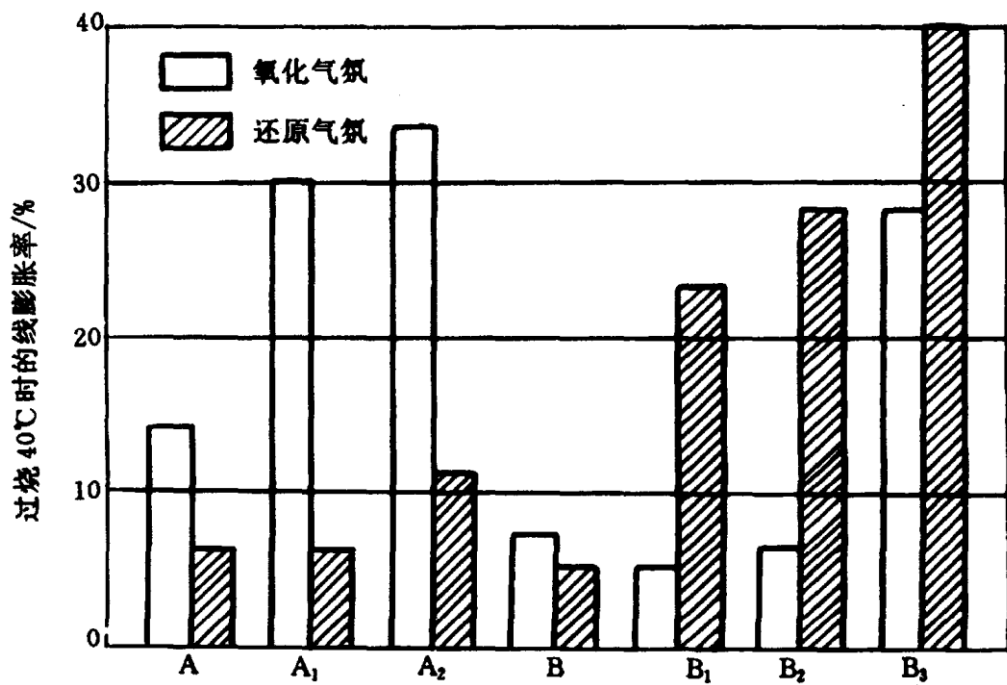
日用瓷坯在不同气氛下的烧结时最大烧成线收缩之比



气氛制度的确定

烧成气氛对产品性能的影响

A: 瓷石质瓷坯 B: 长石质瓷坯



还原气氛下的瓷石质瓷坯和未加膨润土的长石质坯线膨胀率较低，而长石质瓷坯加入膨润土后反而增加。

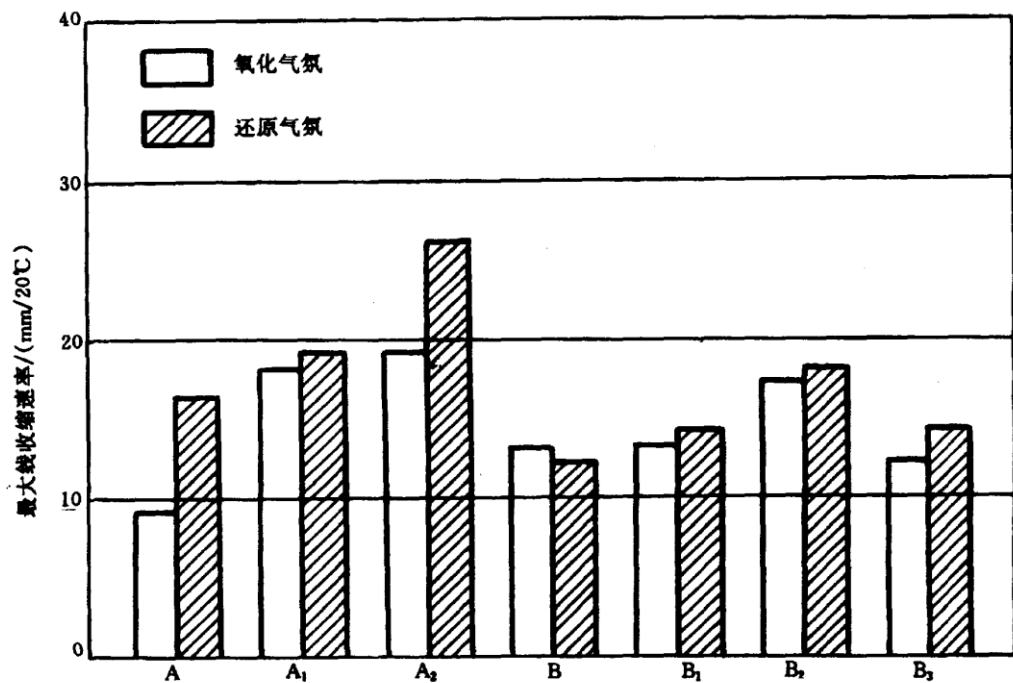
日用瓷坯在不同气氛下加热过烧40℃时发生的线膨胀比较



气氛制度的确定

烧成气氛对产品性能的影响

A: 瓷石质瓷坯 B: 长石质瓷坯



还原气氛下的各种瓷坯
的线收缩率普遍较高。

日用瓷坯在不同气氛对瓷坯线收缩率的影响



气氛制度的确定

气氛对坯的颜色和透光性以及釉层质量的影响

1 影响铁、钛的价数。呈现不同颜色

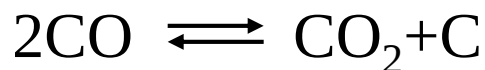
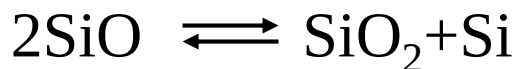
- 含铁坯体，在还原气氛下被还原成 FeO ，使瓷器白里泛青。液相增加降低气孔率同时提高瓷坯透光性。
- 对含钛较多的坯料则应避免还原气氛。否则部分 TiO_2 变成兰紫色的 Ti_2O_3 ，使坯体带有浅黄-灰色-黑色的色调。或形成墨色 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 尖晶石和一系列铁钛混合晶体从而加深铁的呈色。



气氛制度的确定

气氛对坯的颜色和透光性以及釉层质量的影响

2 使 SiO_2 和CO还原。可能会在制品表面形成Si黑斑。



3 形成氮的化合物。氮在高温还原气氛中可以形成化合物溶解于坯釉熔体中，遇到氧化气氛或有 Fe_2O_3 的氧化作用时，又会重新分离产生气泡。



气氛制度的确定

气氛对机电性能的影响

- 凡存在氧化发黄（赤变）的产品不仅外观呈色不良，且瓷质结构松弛，冷热性能、机械强度、体积电阻、击穿电压等性能指标下降。

其原因是在还原阶段中，未及时还原、或还原不彻底，还原气氛不稳定，使 FeO 氧化为 Fe_2O_3 ，造成发黄。



气氛制度的确定

气氛对升温 and 窑内温差的影响

- 氧化焰：空气供给充分、燃烧完全。火焰无烟而透明，升温速度快，但窑内温差大。若过剩空气过多，则会使升温停滞或温度下降。
- 还原焰：空气供给不充分，燃烧不完全。是一种有烟而混浊的火焰，火焰长而柔软，窑内温差小，使窑内各部位制品均匀受热，减小产品性能的分散性。



气氛制度的确定

基本规律

- 低温阶段：氧化气氛
- 氧化分解阶段：氧化气氛，或强氧化气氛
- 强还原阶段：强还原气氛
- 弱还原和高火保温阶段：弱还原气氛或中性气氛
- 冷却阶段：氧化气氛



气氛制度的确定

原则

抓住氧化转还原（转换温度或临界温度）和强还原转弱还原这两个温度点，以及还原气氛的浓度。

- 转换温度过低，坯釉分解氧化反应不完全，易造成釉泡或烟熏。
- 转换温度过高，坯釉已烧结，釉面封闭，还原介质难以渗入坯内，起不到还原铁质等作用，且易造成高温沉碳，从而产生阴黄、花釉、釉泡和烟熏等缺陷，一般临界温度控制在釉始熔前 150°C 左右。



气氛制度的确定

原则

抓住氧化转还原（转换温度或临界温度）和强还原转弱还原这两个温度点，以及还原气氛的浓度。

- 较有效的强还原温度应在 1100°C 之前。强还原气氛由坯中铁含量而定。由强还原转为弱还原的温度以釉面封闭温度为起点。



气氛制度的确定

决定还原时间的因素

- 1 还原气氛强，时间可短，还原气氛弱，则时间应长。
- 2 坯体气孔率越高，有利于气氛介质进入坯内，因此在还原前半期的作用比后半期更有效。
- 3 坯体越厚越大，还原时间应延长。
- 4 窑内截面温差越大，为使产品烧透，时间应相应延长。



压力制度的确定

对烧成过程中窑炉内气体的压力以及压力分布的要求称为压力制度。

负压有利于形成氧化气氛，正压有利于形成还原气氛。

- 1 负压过大，大量的热烟气被抽走，窑内温差大，易造成局部过烧或生烧，热效率降低，燃料消耗增加。
- 2 正压过大，烟气外逸，散热大，同样增加燃料消耗；适当增大正压，对减小气体分层，缩小上下温差有利。



压力制度的确定

隧道窑压力制度类型

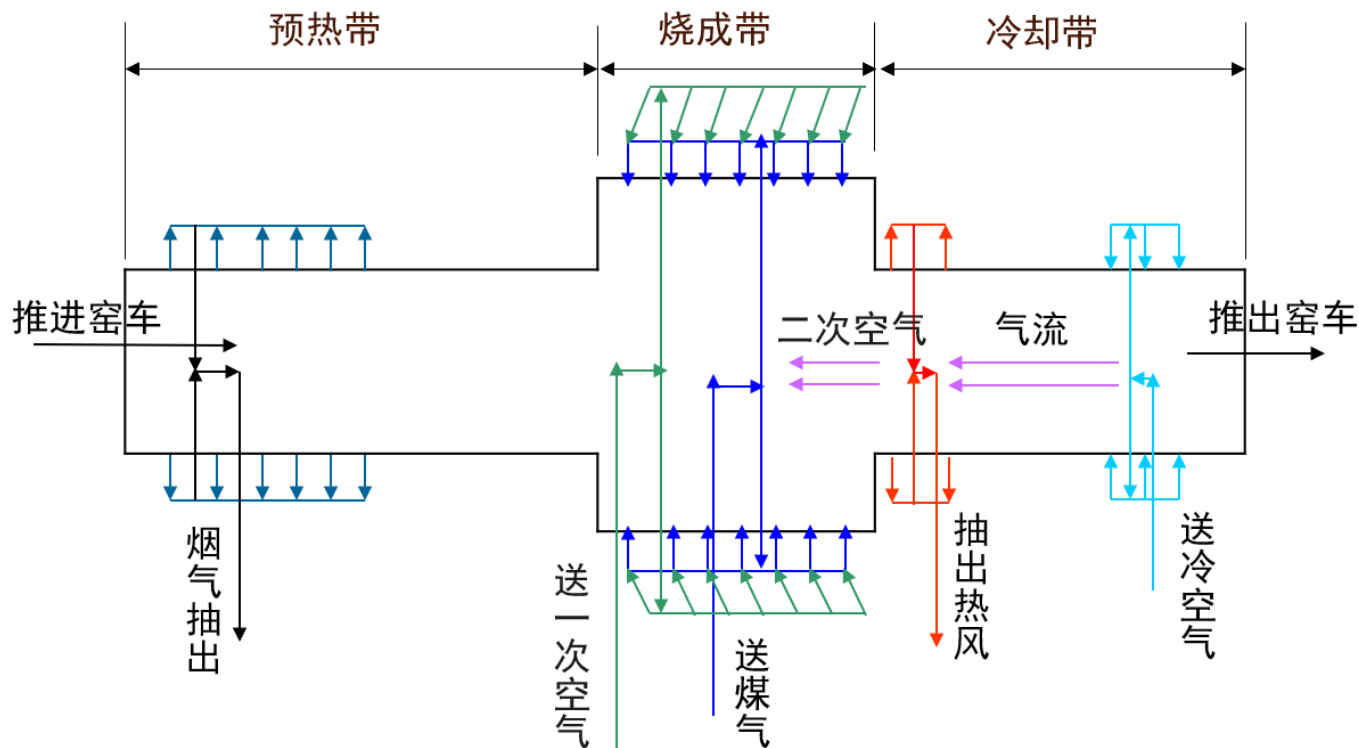
- 1 全窑正压，最大正压点位于烧成带偏后部位。
- 2 全窑基本上是负压，只在烧成带后上部为微正压，最大负压在烟气汇总的烟道处。
- 3 预热带负压，烧成和冷却带正压，最大正压点位于烧成带后端，最大负压点也在烟气汇总的烟道处，零压点为预热带的末端。



压力制度的确定

隧道窑压力制度类型

- **预热带**为负压，使排烟通畅，吸入少量二次风，保证转换气幕前为氧化气氛。但负压不应过大，否则窑头吸入过多冷气，增大预热带前段上下温差。

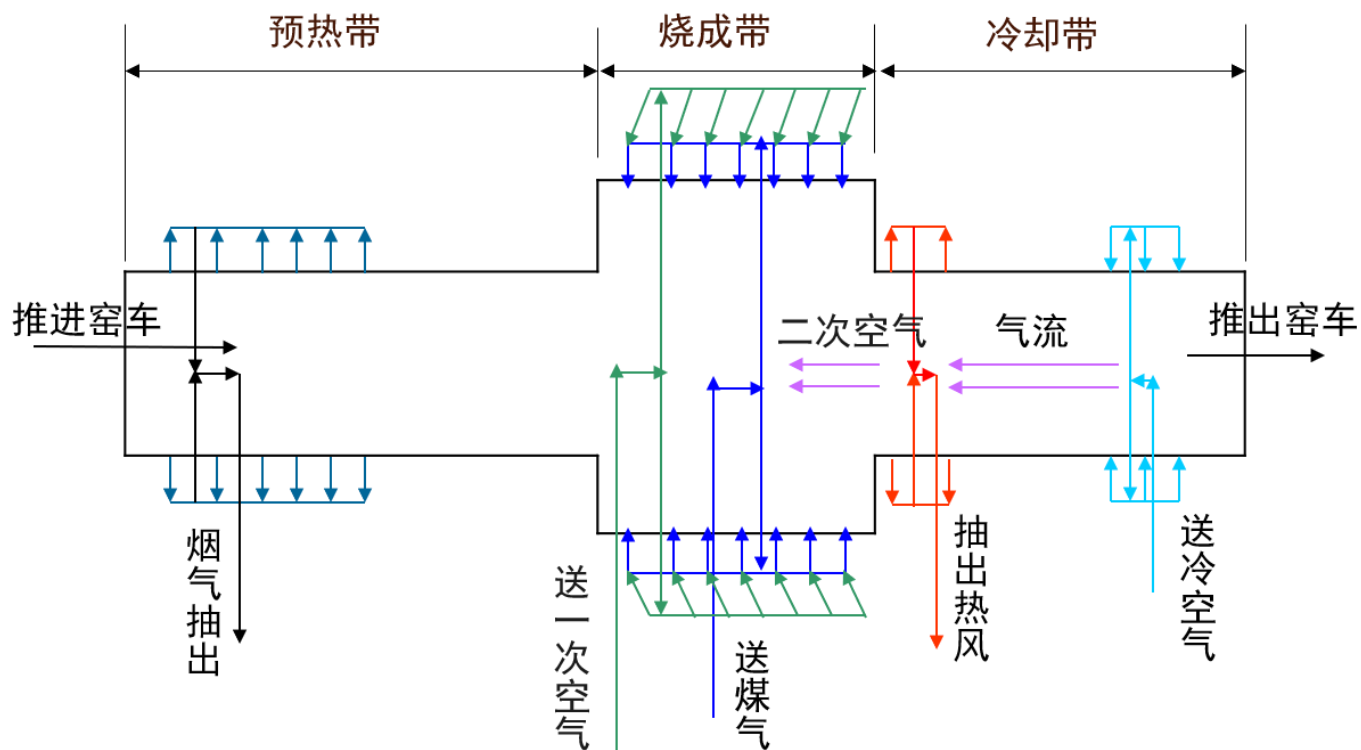




压力制度的确定

隧道窑压力制度类型

- 烧成带保持微正压，使冷空气难入窑内，稳定窑内温度和气氛。

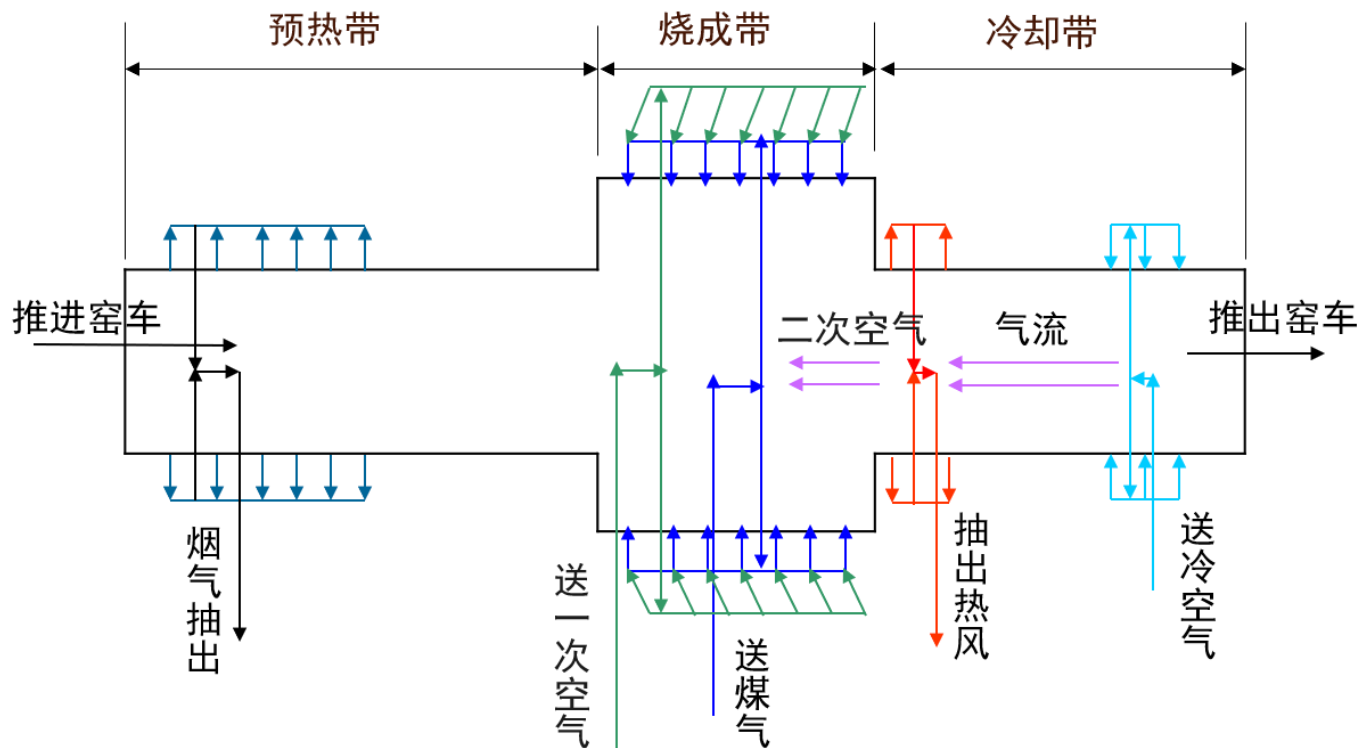




压力制度的确定

隧道窑压力制度类型

- 高火保温区保持微正压以利于保证弱还原防止制品二次氧化，零压点控制在预热带末端，以便于分开焰性，使氧化、还原阶段分明。





压力制度的确定

倒焰窑压力制度类型

倒焰窑各阶段的压力控制与隧道窑运转时各带的压力制度基本吻合。

- 在高温阶段理想的操作方法是烟道内有不大的负压，零压点处于窑底。窑内处于不太大的正压。



压力大小还与燃料种类有关。如烧油的正压值较烧煤的大。压力制度一经调试后，应力求稳定。



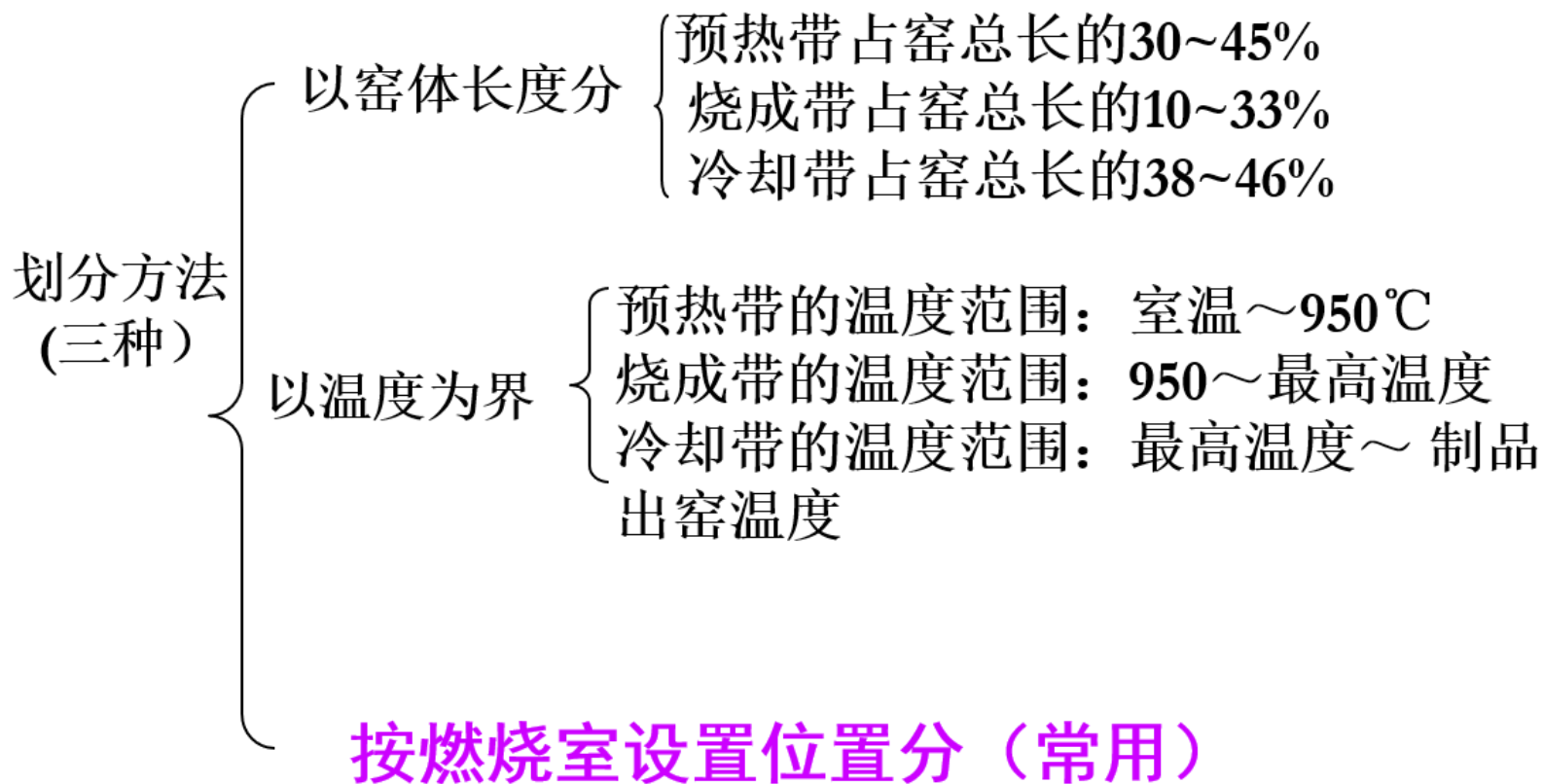
—— 示例·隧道窑烧成过程 ——

隧道窑是一个长长的、由耐火材料、保温材料和建筑材料砌筑而成的在内装有窑车等运载工具的隧道。





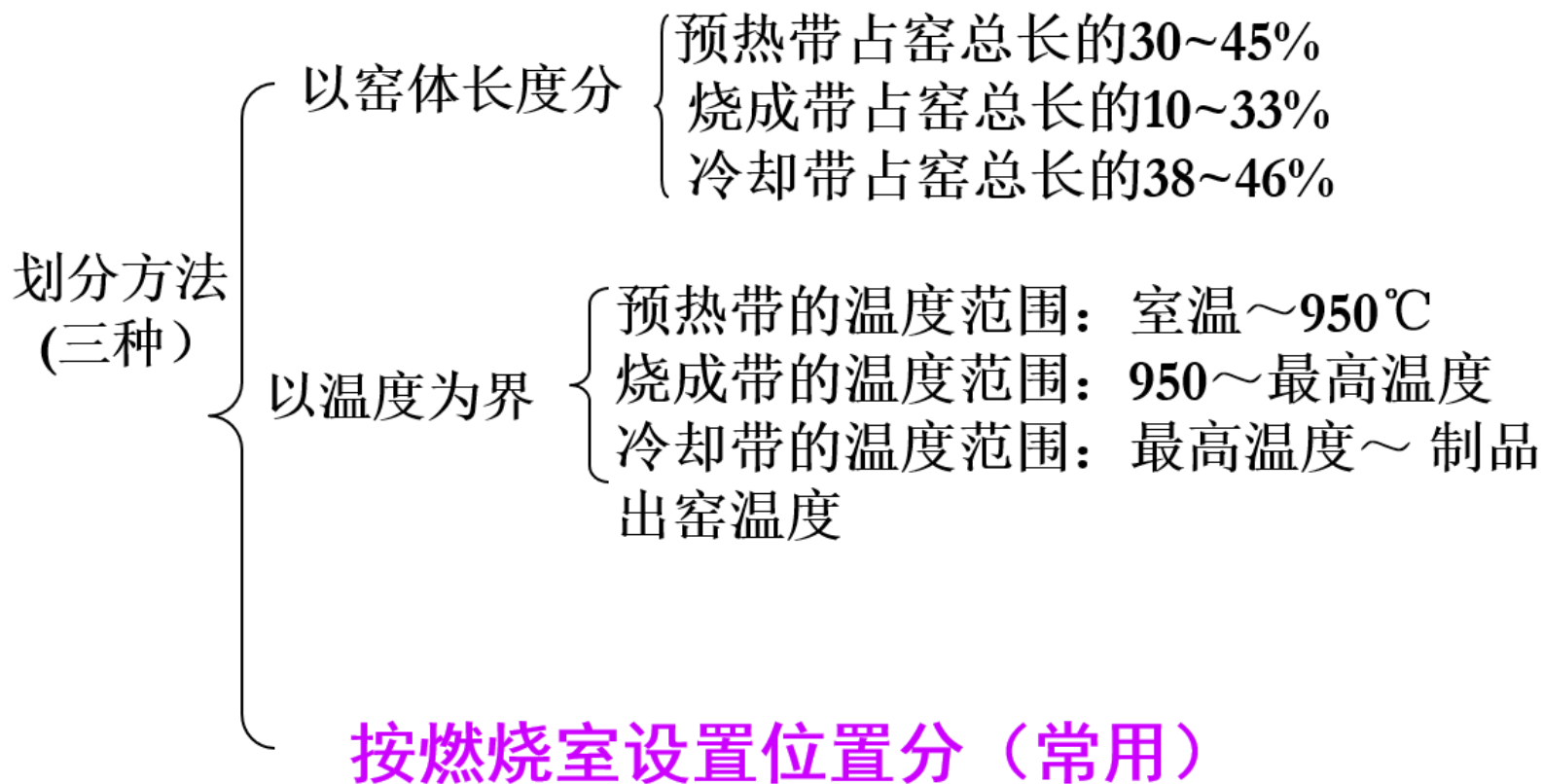
—— 示例·隧道窑烧成过程 ——



有效长度80m，其中预热带24m、烧成带25m、冷却带31m，内宽1.64m，内高2.0m。



—— 示例·隧道窑烧成过程 ——



燃烧室10对，其中氧化保温3对，还原5对，高火保温2对。



—— 示例·隧道窑烧成过程 ——

预热带——预热过程：车上坯体与来自烧成带燃料燃烧产生的烟气接触，逐渐被加热，完成坯体的预热过程。

- 室温→300℃：坯体中残余水分排出，坯体预热升温。
- 300℃ →950 ℃：氧化分解和晶型转变，碳和一些有机物的氧化，结构水的排出和碳酸盐的分解，坯体的继续升温且有晶型转变。



—— 示例·隧道窑烧成过程 ——

烧成带—烧成过程：坯体借助燃料燃烧所释放出的热量，达到所要求的最高烧成温度，完成坯体的烧成过程。

- 950 ~ 最高温度：烧成和高温保温阶段，有固相反应和液相出现。最终产物为玻璃相、莫来石晶体和未融解的石英颗粒等构成。



—— 示例·隧道窑烧成过程 ——

冷却带—冷却过程： 高温烧成的制品进入冷却带，与从窑尾鼓入的大量冷空气进行热交换，完成坯体的冷却过程。

急冷阶段： 最高温度 $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，可以保持玻璃相，防止低价铁被氧化，从而提高产品的光泽度、半透明度和白度。

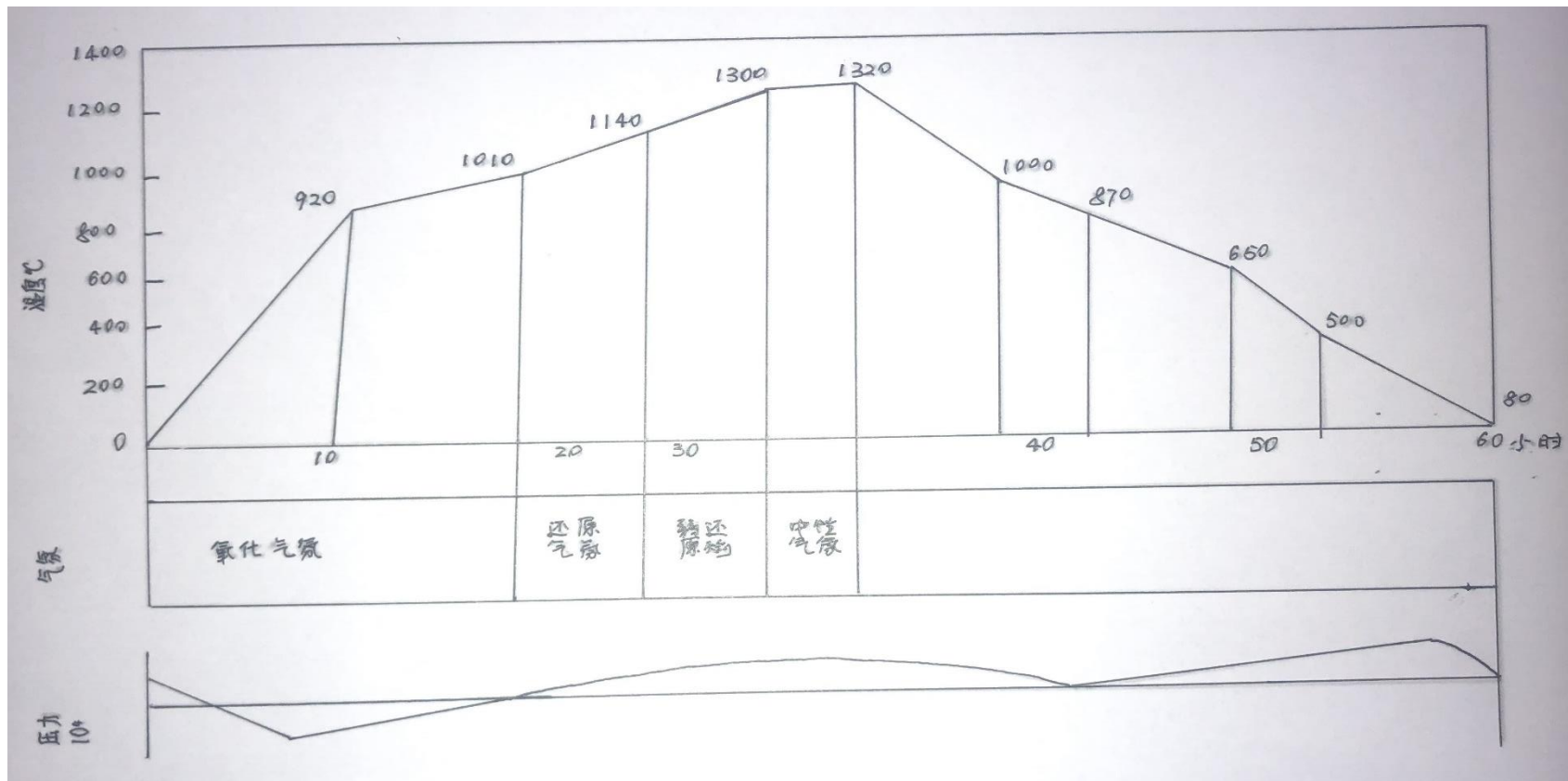
慢冷阶段： $700 \sim 400^{\circ}\text{C}$ ，进行慢冷以适应晶型转变，从而防止因冷却速度过快而导致陶瓷产品的开裂。

快冷阶段： $400^{\circ}\text{C} \sim$ 室温，快冷可以提高陶瓷产品的烧制速度，从而缩短烧制周期。



示例·隧道窑烧成过程

烧成温度采用曲线的形式来表示，即将温度和气氛随烧成时间的改变来绘制，并将温度—时间曲线称为烧成曲线。





现代陶瓷窑炉的新技术

- 1** 在预热带，普遍地使用了顶吹和侧吹气幕风。有利于调节预热带上下温差、升温速率的缓急和窑头的温度。
- 2** 气幕风的使用，使得在预热带上部的一段区域内呈现一定程度的正压，而不象传统窑炉预热带全呈负压的状态。
- 3** 使用洁净燃料，自动控制水平提高，最高温度点能够控制到 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的范围内，并且能长期保持稳定，在冷却带，急冷风由狭缝式改为排管式冷却，冷却效果均匀稳定。



现代陶瓷窑炉的新技术

4 传统窑炉中，由于急冷风比较集中并且量大，急冷温度一般都在 750°C 以上，而在现代窑炉中，急冷温度可以降到 600°C 左右，在烧瓷片和日用瓷的辊道窑中，急冷温度可以降到 550°C 以下而不会出现风惊缺陷。

5 压力制度：窑炉的最大压点是在急冷和烧成带尾部之间，在传统窑炉中一般在 $1.5 \sim 1.8\text{mm}$ 水柱；即 $15 \sim 18\text{ Pa}$ ，而在现代陶瓷窑炉中，压力在 $5 \sim 8\text{ Pa}$ 左右，在缓冷带，美国SD和意大利西蒂等公司的窑炉中还采用了顶吹和侧吹结构。



现代陶瓷窑炉的新技术

6

应用新型保温砌体和低蓄热窑车。

- **产品质量：**现代窑炉的烧成的产品缺陷非常少，合格率、优级品率很高。
- **产品产量：**一般都在50万件以上，如在美国SD公司的窑炉，断面3.8米,年产量在100万件。
- **窑炉适应能力强：**高、中、低档产品在同一窑炉中都能有非常好的烧成质量。
- **产品能耗低、周期短，**若压力制度调节合适，产品出窑温度也很低，能够达到60℃以下。



现代陶瓷窑炉的新技术

- 11 调试极为方便：和传统窑炉相比，更加有规律可循。
故而现代窑炉产量高、缺陷低，且能够长期保持稳定。
- 12 相比传统窑炉，现代陶瓷窑炉在结构和设备上的不同
主要体现在烧成制度中温度制度和压力制度相互适应。



必须认清和掌握现代陶瓷窑炉的特点和作用，掌握其调试方法，才能充分地利用这些新技术、新方法。



现代陶瓷窑炉的烧成制度

现代窑炉，由于使用的是保温砌体，低蓄热窑车，洁净化气体燃料，以及自动化控制。整体窑炉的烟气量的降低，无论是预热带、烧成带和冷却带的压力普遍下降，要求整个窑炉的送风和排烟抽热要有良好的配合。

在整个窑炉内部要掌握的三个平衡：

- 预热带和烧成带之间的平衡，
- 冷却带中急冷风和窑尾送风与抽热之间的平衡。
- 窑内压力和窑下压力之间的平衡。



现代陶瓷窑炉的烧成制度

现代窑炉，由于使用的是保温砌体，低蓄热窑车，洁净化气体燃料，以及自动化控制。整体窑炉的烟气量的降低，无论是预热带、烧成带和冷却带的压力普遍下降，要求整个窑炉的送风和排烟抽热要有良好的配合。



这三个平衡哪一个平衡做得不好，都会对产品质量窑炉使用寿命造成影响。此外，窑头的气幕风机和窑尾风机、缓冷带的顶吹、侧风机都对整个窑炉的温度和整窑的压力产生影响。



现代陶瓷窑炉的烧成制度

在现代陶瓷窑炉中，可综合升温速度，上下温差、晶型转换等工艺因素，再结合排烟和气幕风机以及各分类闸板的开度可以方便地调整预热带和冷却带的温度压力制度。

在冷却带，冷风的鼓入应尽量由上部鼓入，抽热由上部抽出。急冷的温度在保证不出风惊的情况下，尽量降低一些，以缓解缓冷段的压力。



现代陶瓷窑炉的烧成制度

在烧成带，制定温度曲线一定要与压力制度有效地结合起来。在制定温度曲线时除考虑工艺质量要求以外，还要考虑烧成带自动控制的设备特性。

一般烧成带各区的自动控制分为单独控制煤气和空、燃气比例控制两种。在这两种控制中，若温度制度不合理，对压力制度的影响就会呈现出两种不同的形式。



现代陶瓷窑炉的烧成制度

在单独控制燃气的窑中，由于窑气和燃气的比例是在一定燃气开度下的固定比例，这时会出现两种情况：

- 1 烧成温度低于设定温度，此时烧嘴处于开大状态，烧嘴燃烧强烈，其控制下的窑炉内的温度场也很强。
- 2 烧成温度高于设定温度，烧嘴就会关小，而这时空气压力是不变的，空燃比例就会失调。
- 3 如果设定温度高出实际温度许多，烧嘴会关至最低，此时烧嘴起的就是降温作用，窑内的温度场因此强弱不均。产生过多的废气，造成窑内压力制度不合理。



现代陶瓷窑炉的烧成制度

在空、燃比例调节的窑炉中，如果温度制度不合理也会出现两种情况。

- 1 烧成温度低于设定温度，烧嘴开大的同时，空气和燃气是同时增长的。
- 2 烧成温度高于设定温度，如果设定温度过低，此区烧嘴的空燃气关得太小时，烧嘴处于最小火燃状态，烧嘴产生的烟气量大大减小。而排烟拉力是一定的，此时，烧成带烟气就会被过多拉向窑头一侧，窑前部温度升高。



现代陶瓷窑炉的烧成制度

在空、燃比例调节的窑炉中，如果温度制度不合理也会出现两种情况。

- 1 烧成温度低于设定温度，烧嘴开大的同时，空气和燃气是同时增长的。
- 2 如果此时另一区甚至更多的温度高于设定温度时，就会加剧这种情况。窑炉前温度和压力变得极不稳定，窑炉前部温度升高而后部温度急剧降低。这种情况在顶车不连续和装车不均时，尤为明显。



现代陶瓷窑炉的烧成制度

上述的两种情况表明，在制定温度制度时，除了考虑工艺要求外，还必须使烧嘴各区的执行器开度稳定在合适的位置上，使执行器上下都有一定余量来调节，并且这个开度不应相差太大。

这个比例应该在40 ~ 60%之间。这样温度制度和压力制度才能达到有机地配合。否则，如果执行器的开度波动过大，如某一区开度在20%而加另一区又在80%，烧成过程中就会产生偏差，窑炉的稳定性也会降低。

01 基本概念

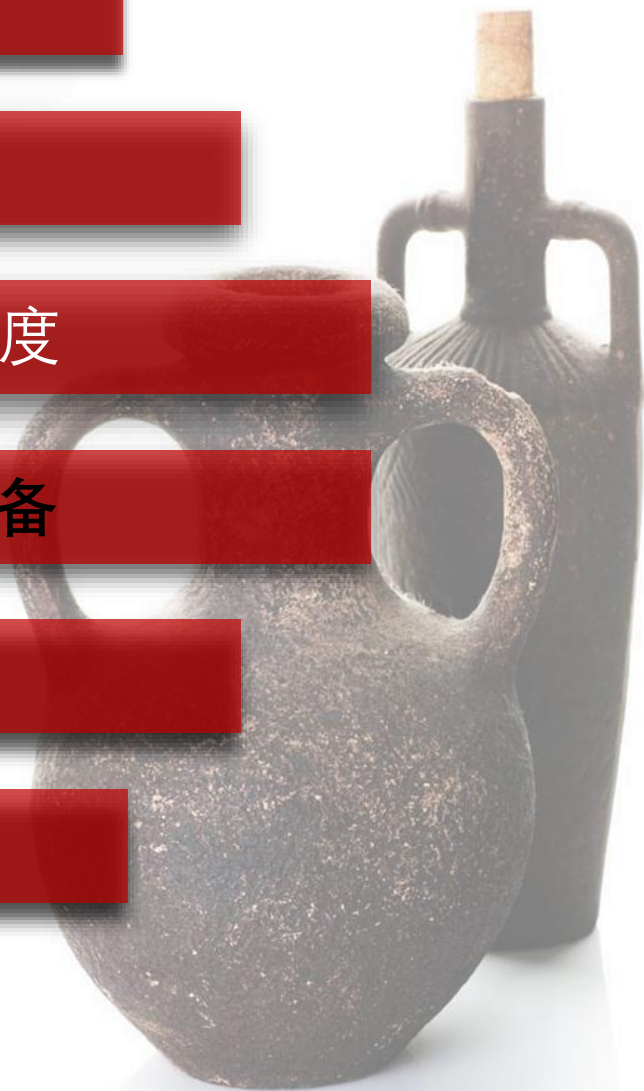
02 烧成原理

03 烧成制度

04 烧成设备

05 窑具与装窑

06 现代烧成技术





烧成设备

1

连续式窑炉

- 隧道窑
- 辊道窑
- 高温推板窑

2

间歇式窑炉

- 倒焰窑
- 梭式窑
- 钟罩窑
- 电阻炉

多以煤、重油和天然气等为燃料。



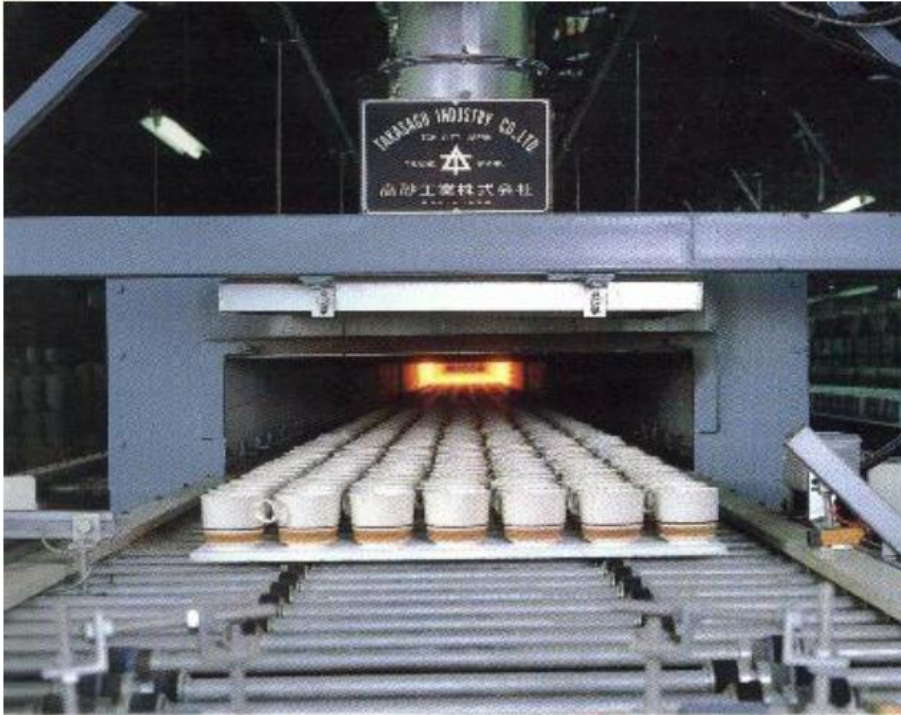
辊道窑

辊道窑是**电热式隧道窑**的一种，只是传递烧结样品的传递系统不是传统的窑车、推板，而是同步转动的**陶瓷或金属辊棒**。每条辊子在窑外传动机构的作用下不断地转动；制品由隧道的预热端放置在辊子上，在辊子的转动作用下通过隧道的预热带、烧成带和冷却带。

烧成设备



辊道窑





辊道窑

优点

1 温差小

- 由于断面呈扁平形，制品一般为单层烧成，故基本上不存在上下温差。
- 辊子的上下能同时加热，制品裸烧不装匣钵。传热速率加快，窑内断面温度均匀，故大大缩短了烧成时间。
- 由于没有窑车，没有车下漏风，所以也保证了窑内上下温度均匀。



辊道窑

优点

2 节能

采用新型轻质耐火材料，取消了窑车和匣钵，辊道窑属中空窑，窑内阻力小，压降小，故窑内的正负压都不大，加上无曲封、车封、砂封等空隙，窑体密封性好，大大提高了热利用率。



辊道窑

优点

3 机械化、自动化程度高

不仅降低了工人的劳动强度，而且保证了产品质量的稳定，辊道窑能与前后工序连成完整的生产线，大大提高效率。

4 经济效益高

辊道窑占地面积小，结构简单，建造快（一般不超过三个月），因而见效快，经济效益十分明显。



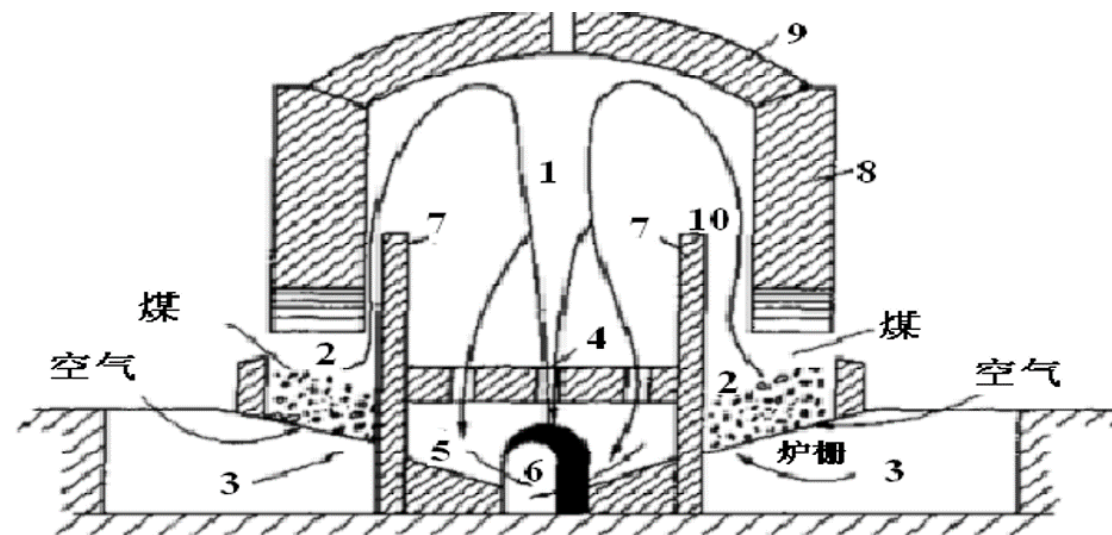
高温推板窑

推板式电热隧道窑的通道由一个或数个隧道所组成，通道底由坚固的耐火砖精确砌成滑道，制品装在推板上由顶推机构推入窑炉内烧成。





倒焰窑

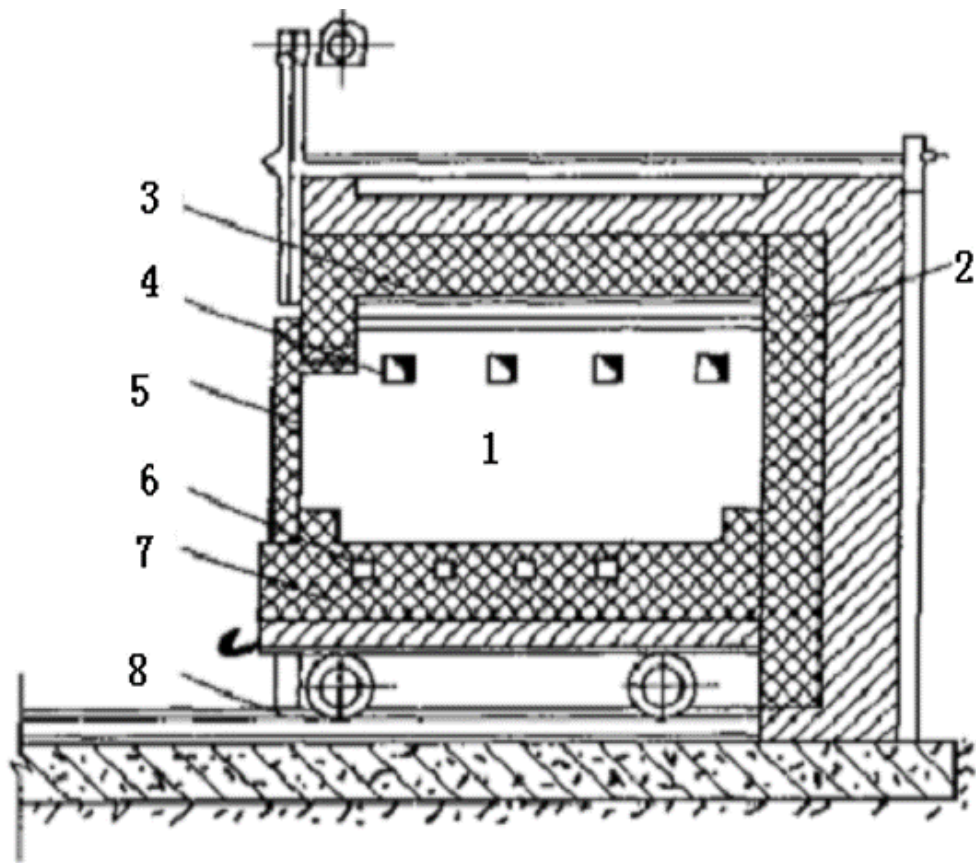


倒焰窑示意图

- 1-窑室；2-燃烧室；3-灰坑；4窑底吸火孔；5-支烟道
6-主烟道；7-挡火墙；8-窑墙；9-窑顶；10-喷火口



梭式窑



梭式窑结构示意图

- 1-窑室；2-窑墙；3-窑顶；4-烧嘴
5-升降窑门；6-支烟道；7-窑车；8-轨道



钟罩窑



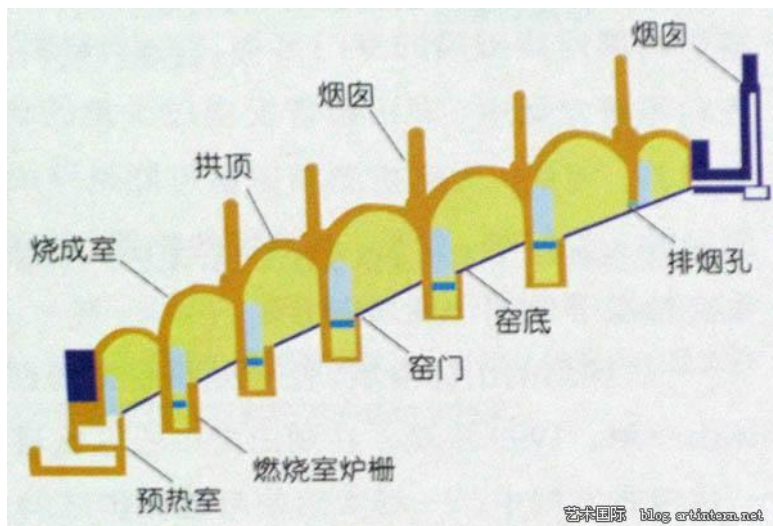
钟罩窑是一种窑墙，窑顶构成整体像一个钟罩，并可移动的间歇窑，故称为钟罩窑。

烧成设备



其他窑炉

龙窑



箱式/管式电炉

01 基本概念

02 烧成原理

03 烧成制度

04 烧成设备

05 窑具与装窑

06 现代烧成技术





定义

窑具是指装烧坯体的耐火材料制成的匣钵、棚板、支柱、横梁等器具。

- 匣钵和围钵类窑具用于窑炉以煤或重油(部分)为燃料时,烟气中灰尘较多,火焰不能直接与坯体釉面接触的隔焰烧成,又称有匣烧成。
- 当采用清洁燃料烧成时,坯体可裸露在窑内与火焰接触,称为明焰烧成或无匣烧成。



窑具材料的基本技术要求

- 1 极高的耐火度和较高的荷重软化温度，避免烧成中发生坍塌。
- 2 较高的高温强度和良好抗热冲击性，以保证结构和形状的稳定，并有较长的使用寿命。
 - 破坏机理：裂纹不断扩展
 - 热膨胀系数 α 小，产生应力小，不易破坏
- 3 体积小、质量轻，比强度较高，这样可相对地提高坯体的装载容积和装载量，减小窑具的热耗。



窑具的材质类型

1

硅铝质（粘土质、高铝质和莫来石质）

➤ 粘土质使用温度1300 °C以下（耐火粘土）

➤ 高铝质使用温度1400 °C以下（熟铝矾土）

热稳定性较好

2

硅铝镁质

➤ 莫来石-堇青石质（高铝熟料+堇青石结合剂）

➤ 堇青石-莫来石质（堇青石熟料+粘土质结合剂）

此类窑具使用温度1350 °C以下

热稳定性好



窑具的材质类型

堇青石-莫来石窑具的组成和性能

配方组 成点	化学成分 %			配料组成 %					耐火度 ℃	$\alpha_{20-900^{\circ}\text{C}}$ 10^{-6}K^{-1}
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	滑石	煅烧 MgO	矾土	耐火粘土	焦宝石		
1	10	46	44	15	4.5	21.5	54.0	4.5	1580	2.5
2	8	51	41	12	5.0	25.5	53.5	5.0	1630	3.1
3	6	56	38	9	6.5	31.0	50.5	6.5	1650	3.6



窑具的材质类型

人工合成堇青石-莫来石窑具的性能

性能指标	窑具牌号			
	COM130	Mulcorit	COM135	Alcorit
体密度, Kg/m ³	1900-2000	1840	1900-2100	1890
开口气孔率, %	23~28	27	22-28	28
热膨胀系数, 10 ⁻⁶ k ⁻¹	2.8	2.2	3.3	1.8
高温弯曲强度, MPa	13(1250℃)	13(1200℃)	11(1250℃)	15(1200℃)
最高使用温度, °C	1300	1300	1350	1350



窑具的材质类型

3

碳化硅质

- 导热系数大，500 °C时 $\lambda=15.12 \text{ W/m}\cdot\text{K}$
- 热膨胀系数小， $\alpha=5.57-5.59 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
- 结合方式：粘土结合、氧化铝结合、氮化硅结合、再结晶
- 典型配方为：SiC 60-80%，结合粘土 20-30%；工业氧化铝或电熔刚玉微粉0-10%。半干压法和注浆法成型，1380-1450°C下烧成，具较高的机械强度，导热性能好，可长期使用在1410°C条件下。



窑具的材质类型

现代碳化硅窑具的性能

性能	氮化硅结合	重结晶	进口反应烧结	反应烧结
主要化学成分， %	SiC70， Si ₃ N ₄ 24	SiC99	SiC80， Si19	SiC87， Si+SiO ₂ 10.9
体密度， g/cm ³	2.5-2.6	2.6-2.7	3.0-3.08	2.99-3.07
显气孔率， %	17-19	15-18	0-1	≤1
常温弯曲强度， MPa	41-69	100-120	260	153-166
高温弯曲强度， MPa	48-76(1250℃)	120-138(1200℃)	260(1200℃)	140-170(1350℃)
导热系数， W/mk	15(1200℃)	20(1400℃)	40(1200℃)	-
热膨胀系数， 10 ⁻⁶ K ⁻¹	4.2	4.3	4.5	4.2-4.4
最高使用温度， °C	1500	1600	1350	1600



窑具的材质类型

4

熔融石英质

➤ SiO_2 99.5%时, $\alpha = 0.54 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

使用温度可达1380 $^\circ\text{C}$



装窑

装窑是烧成工艺中的一道重要工序，坯件的装放方式对装窑密度，烧成制度的顺利实施以及产品的质量均有重要的影响。

➤ 隔焰烧成时，装窑方式对烧成过程的影响更为明显。



隔焰窑装窑

装钵

匣钵：陶瓷烧成中用于承装坯体的耐火材料容器。

目的：

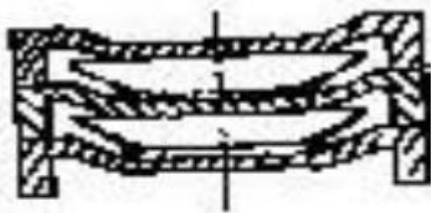
- a) 隔离不洁净火焰和制品
- b) 合理利用窑位
- c) 防止釉面熔化后制品互相粘结



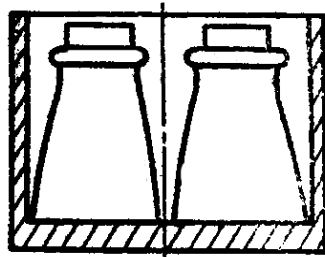
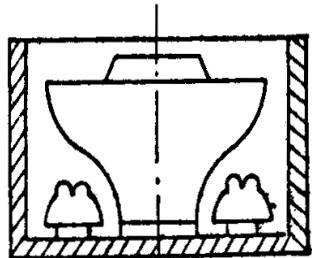
隔焰窑装窑

装钵

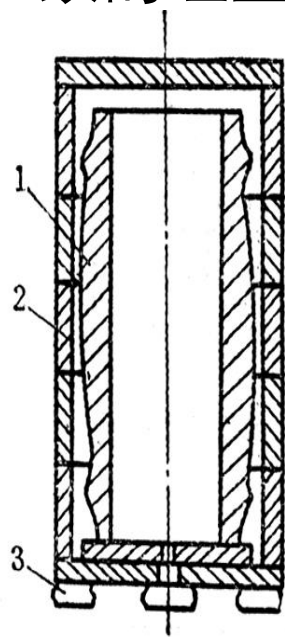
座烧：适合于坯体下端面(装烧面)面积较大，重心较低的坯体的装烧。壁厚的实心的坯体直接装入钵内，而壁薄的坯体则要采用与坯体成分和收缩一致的坯垫。



碟和碗的座烧



不用垫座的座烧



座烧

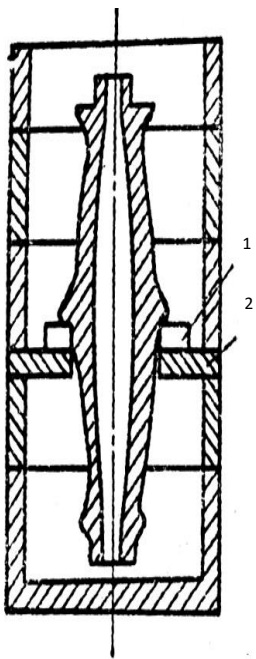
1-坯件； 2-匣钵； 3-匣钵片



隔焰窑装窑

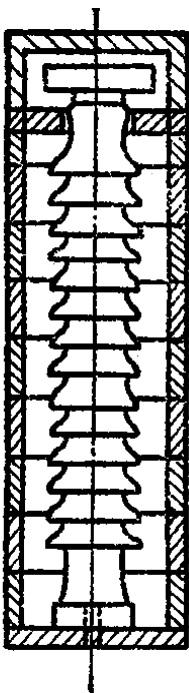
装钵

吊烧：适合于细长的或装烧端面面积较小难以稳定直立的坯体，采用耐火卡具固定。



吊装

1-垫座； 2-匣钵



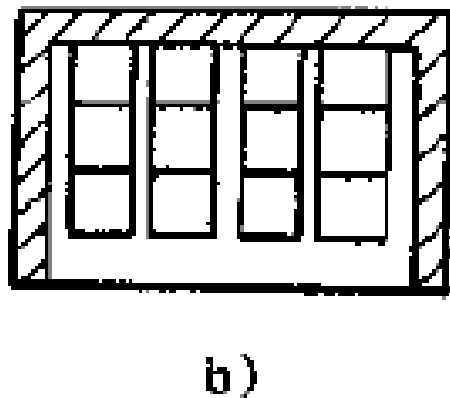
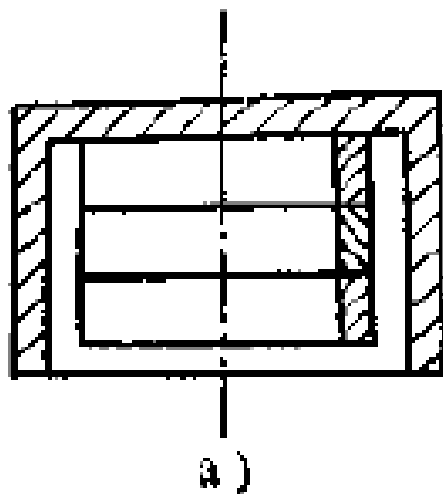
棒形的吊装



隔焰窑装窑

装钵

叠装：适合于体积小的圆柱或圆管型且装烧面不上釉的坯件。叠装接触面应涂撒隔粘物，如石英粉。



叠装



隔焰窑装窑

装窑

- 对于体积较小，一个匣钵可装数个坯件的产品，一般先装钵，然后送入窑内码成匣柱。
- 对于体积大，直立不稳的细长而质量大的坯体则直接在窑内装钵同时码匣柱。
- 套管则用耐火垫圈加坯垫，座放窑床上，用围钵围成钵柱。



装窑应注意的两个问题就是**火位**和**装窑密度**。



隔焰窑装窑

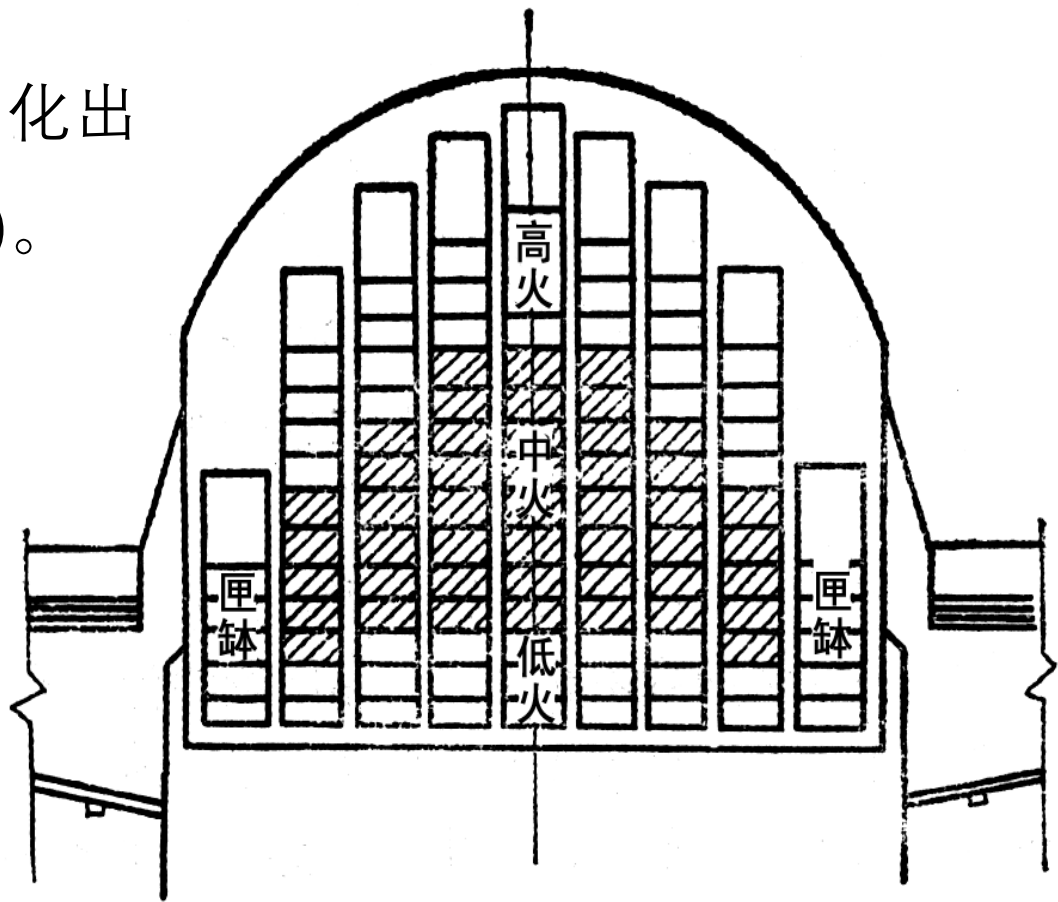
火位

窑内温度分布状况划化出来的不同温度区(火位)。

➤高火

➤中火

➤低火



方窑火位图



隔焰窑装窑

火位

- 1 高火位：**一般选择对介电性能要求较高的坯体，以及壁厚的，半干压成形的坯体。
- 2 中火位：**一般装烧对机械强度要求较高的盘形悬式、棒形支柱等绝缘子的坯体。对强度要求也较高的气压套管也应装烧成中火位。
- 3 低火位：**一般装烧小型坯体，装钵密度大的叠装的匣钵。壁特厚的坯体最好不要放在低火位，以避免生烧。



隔焰窑装窑

装窑密度

- 倒焰窑匣柱多采取一排排匣钵柱之间平行排列的方式——一顶钵柱与前、后、左、右四顶钵柱较紧密相靠近，四顶钵柱之间留出较大的间隙，匣钵(坯体)组成的料垛与窑顶，窑墙(门)间留出一定间距。
- 在满足烧成顺利进行的前提下提高装窑密度，同时利用料垛的排列方式调整窑内烟气的流通，达到均匀窑内温差，缩短烧成周期和提高烧成合格率的目的。



隔焰窑装窑

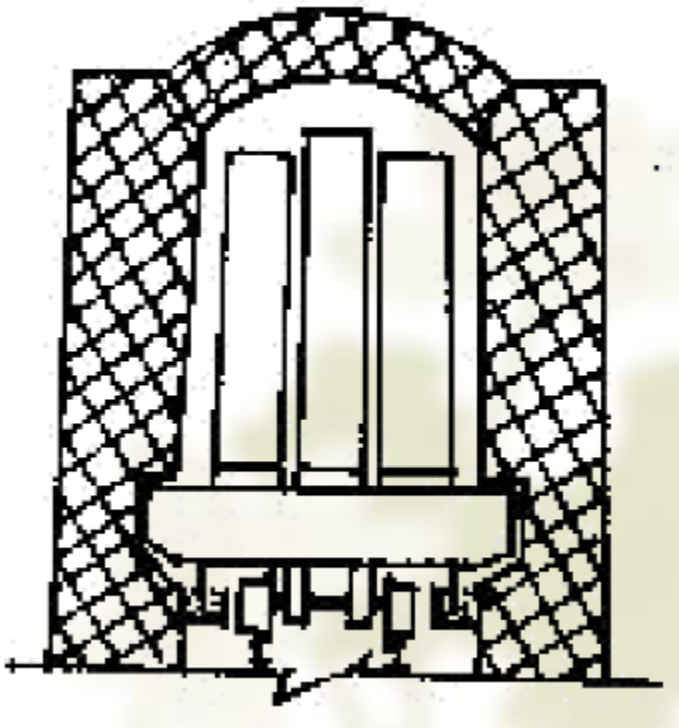
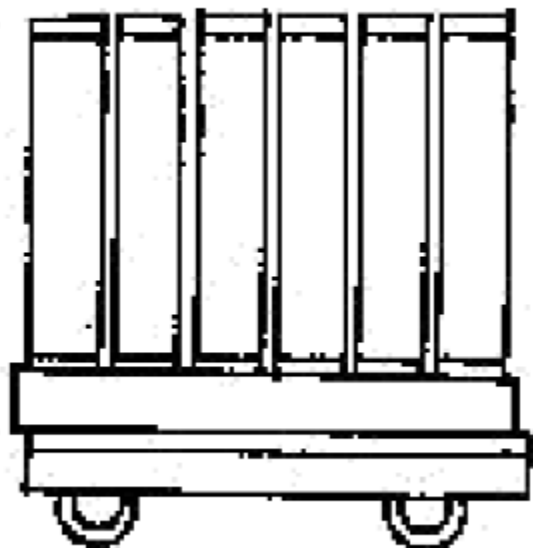
装窑密度

- 倒焰窑装窑的经验数据为：匣钵与窑墙间距100-150mm；匣钵与窑门间距200-300mm；近窑门一排钵柱的间距也适当加大；匣钵与窑床间距100mm；近窑门的钵柱离窑床150mm；钵柱之间间距40-60mm；钵柱离窑顶间距300-400mm；火口前匣钵柱离窑顶400-600mm。



—— 隧道窑装车 ——

- 匣钵柱排列应有利于窑内焰气有规律的流动。
- 料垛与窑顶的间距不能过大。
- 坯体大小、形状。厚度差别不能太大。



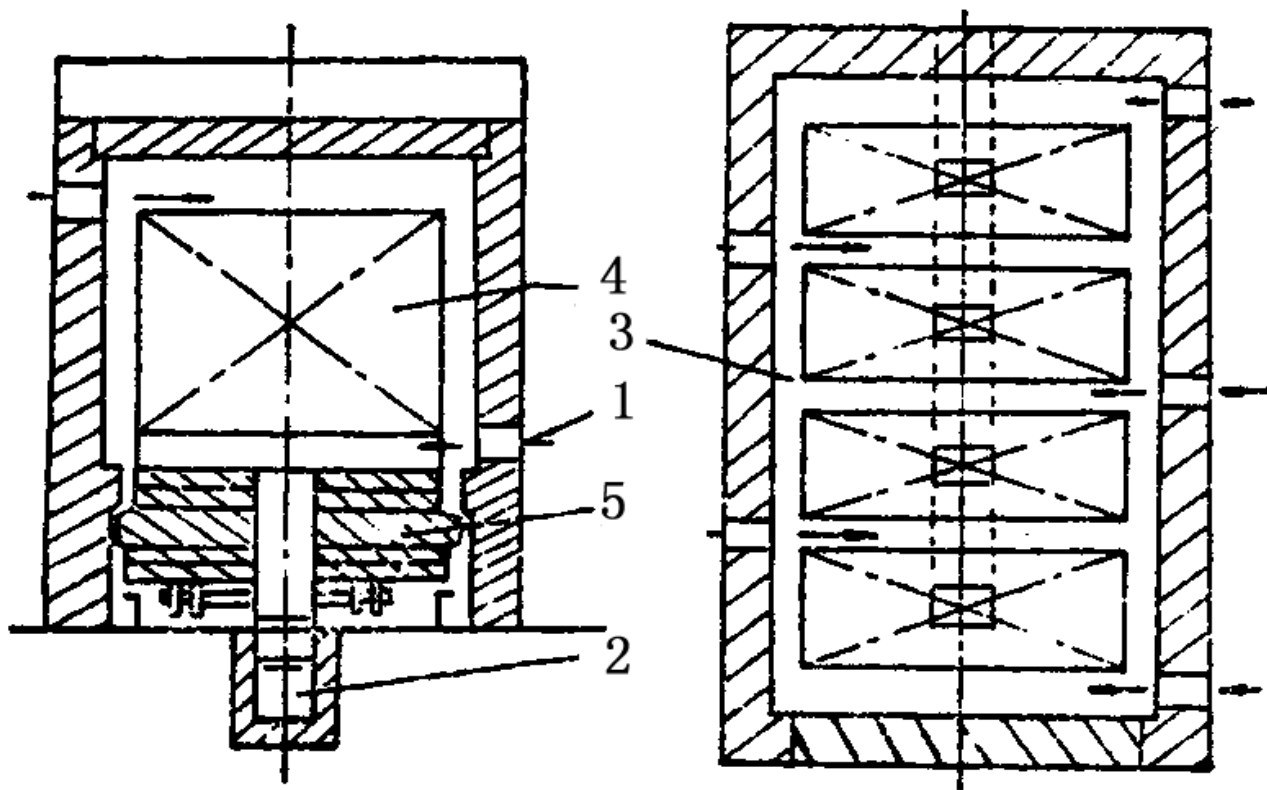


—— 等温高速喷嘴快烧窑的装窑（车） ——

- 现代窑炉以清洁流体燃料，燃烧装置为等温高速喷嘴时，为满足火焰在窑内高速的循环流动，应按照烧嘴的位置设置所要求的火道，在窑车上部组成几个料垛。
- 每个料垛可按尽高的装窑密度装放坯体。现代窑炉为明焰烧成。可用支柱、棚板横梁等窑具砌成棚架结构后装入中、小产品的坯体，棒形产品的坯体，仍采用先座后吊的装车方式，此时直接用重结晶碳化硅横梁和卡具来固定其吊烧头。大型套管则连同耐火垫圈和坯垫直接码放在窑车上。



等温高速喷嘴快烧窑的装窑（车）



喷射式车底窑工作原理图

1-高速等温喷嘴； 2-烟道； 3-火道； 4-产品； 5-窑车



如何评价陶瓷窑炉的性能

烧成质量

窑炉的关键是能烧制出好产品，虽然影响产品的品质的因素很多，但是作为新建窑炉必须能很好调控窑炉各带及各烧成阶段截面温度均匀性。

单窑生产能力

现代化工业发展趋势是大规模生产，因此单窑生产能力也就要求愈大愈好。否则为了满足生产能力的需要窑炉座数过多，不仅生产线复杂，而且占地面积大，投资大，所需劳动力多，成本增大。



如何评价陶瓷窑炉的性能

单位能耗

降低单位热耗，对现代陶瓷窑炉是重要的，因为现代陶瓷窑炉主要使用高价的清洁燃料，降低单位热耗对降低产品成本有着重要的作用。

自动化水平

因为自动化水平较高的窑炉，能很精确地控制窑炉内温度制度，气氛制度和压力制度，为快速烧成提供准确的工艺参数。同时还可以建立多级集散控制系统，并与企业生产管理系统结合起来，便于现代化管理。



如何评价陶瓷窑炉的性能

使用寿命

现代陶瓷窑炉必须要有较长的使用寿命，较长的大修周期。根据我国规定，引进窑炉折旧年限为15年，现代陶瓷窑炉多为装配式结构，停窑、烘窑迅速。因此，窑炉检修远比旧式窑炉来得容易和方便，重要的是要备件齐全。为了生产稳定和高效，现代陶瓷窑炉应当有较长的检修周期。



如何评价陶瓷窑炉的性能

单位生产能力投资额

这是一个经济指标，因为单窑生产能力愈大，单位生产能力投资额就愈小，成本愈低。

环保成本

现代窑炉必须具有高水平的环保能力。评价窑炉的环保水平，在于对 SO_2 、 SO_3 、 NO_x 、 CO 、 CO_2 烟尘等的排放量，以及对车间增温和噪音的大小。



01 基本概念

02 烧成原理

03 烧成制度

04 烧成设备

05 窑具与装窑

06 现代烧成技术





快速烧成

基本概念

烧成周期在10h以上者——常规烧成

烧成周期在4~10h者——加速烧成

烧成周期在4h以下者——快速烧成



快速烧成

快速烧成的意义

- 节能
- 充分利用资源
- 提高窑炉与窑具的使用寿命
- 缩短生产周期，提高生产效率
- 有利于色釉显色
- 使坯体中晶粒细小，从而提高瓷件的强度、改善某些介电性能



快速烧成

工艺措施

- 坯、釉料能适应快速烧成的要求（坯料要求总收缩率、热膨胀系数小，导热性好，晶形转变少，釉料要有一定的化学活性）。
- 减少坯体的入窑水分，提高坯体入窑温度。
- 控制坯体厚度、形状和大小。
- 选用温差小、保温良好的窑炉。
- 选用抗热震性能良好的窑具。



快速烧成

快速烧成和常规烧成卫生瓷的性能对比

指 标	快 烧	常 规 烧 结
烧成时间, h	8	24
最高温度下的保温时间, h	0.5	0.75
最高烧成温度, °C	1250~1260	1250~1260
吸水率, %	0.25~0.5	0.3~0.87
密度, kg/m ³ (×10 ³)	2.34	2.33
抗弯强度, Mpa	70	68
热稳定性 (ГОСТ13449-78) 循环次数	>3	>3
莫来石含量, %	19	19.5
残余石英含量	13	13



快速烧成

快速烧成和常规烧成介电陶瓷电性能的对比

(Ca, Sr, Nd, Mg)TiO₃

性 能，参 数	常规烧成 1320℃， 16h	快速烧成 1400℃， 2h	说明
密度， g/ml	4.38	4.58	明显提高
介电常数25℃， 1kHz	120	140	提高
损耗因数 25℃， 1kHz， %	0.05	0.025	改善
温度特性 -30~+85℃	750±120 ppm/℃	—	符合要求



气氛烧成

对于空气中很难烧结的制品（如透光体或非氧化物），为防止其氧化等，一般用气氛烧结方法。即在炉膛内通入一定气体，形成所要求的气氛，在此气氛下进行烧结。

- 制备透光性陶瓷的气氛烧成
- 防止氧化的气氛烧成
- 引入气氛烧成



气氛烧成

制备透光性陶瓷的气氛烧结

目前高压钠蒸汽灯用氧化铝透光灯管，为使烧结体具有优异的透光性，必须使烧结体中气孔率尽量降低（直至零），在空气中烧结时，很难消除烧结后期晶粒之间存在的孤立气孔。

而在真空或氢气中烧结时，气孔内的气体被置换而很快地进行扩散，气孔就易被排除。除 Al_2O_3 透光体之外， MgO ， Y_2O_3 ， BeO ， ZrO_2 等透光体均采用气氛烧结。



气氛烧成

防止氧化的气氛烧结

特种陶瓷中引入的 Si_3N_4 ， SiC 等非氧化物，由于在高温下易被氧化，因而在氮气或其他惰性气体中烧结。对于在常压下高温易于汽化的材料，可使其在稍高压下烧结。



气氛烧成

引入气氛的烧结

锆钛酸铅压电陶瓷等含有在高温下易挥发成分的材料，在密闭烧结时，为抑制低熔点物质的挥发，常在密闭容器内放入一定量的与瓷料组成相近的坯体即气氛片，也可使用与瓷料组成相近的粉料。其目的是形成较高的易挥发成分的分压，以保证材料组成的稳定，达到预期的性能。



热压烧成

热压（hot-pressing, HP）：在加压和加热的条件下，使成型和烧成同时完成的工艺。将粉末装在压模内，在加压的同时把粉末加热到熔点以下，使之加速烧结成比较均匀致密的制品。

模具

所用模具通常是石墨或钢模制成的。

加热方式

加热的方式有电阻丝加热和感应加热。



热压烧成

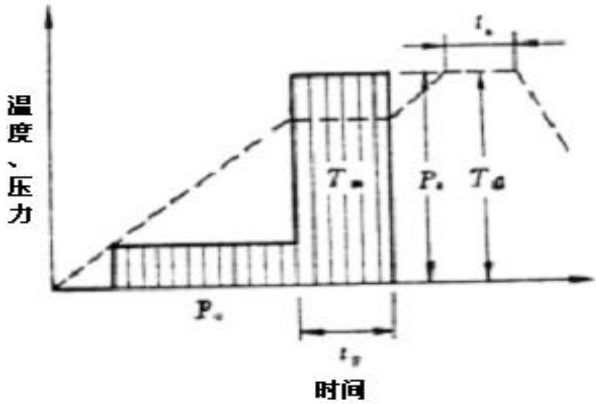
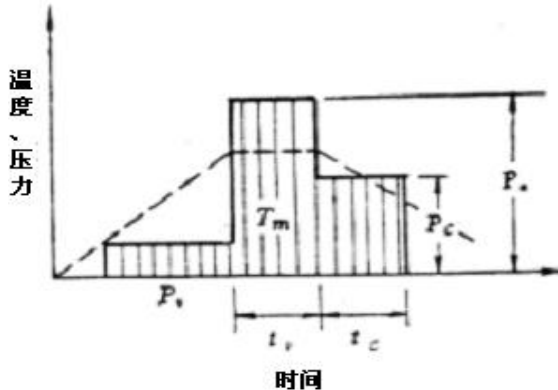
热压制度的类型

加压方式	加温方式	简图 (虚线：温度，实线：压力)	主 要 特 点
一次加压	连续加温 加压保温		升温达到 T_m 后，加压 P_m ，保温 T_p 小时后，即卸去压力 生产简便，效率一般
	变压连续加温 保温加压		随炉温上升，坯件逐渐膨胀而增大压力，待温度达 T_m 后，相当于加压 P_m ，保温 T_p 。 生产控制稍复杂，热压效果好



热压烧成

热压制度的类型

两次 加压 间断 加压	低压 连续 升温 保压 保温 去压 保温 退火		低温下加较小压力 P_{δ} ，达到 T_m 后，加压至 P_a ，保温 t_p 后去压，再升温至 T_m ，保温 t_a ，进行高温退火 生产控制复杂，热压效果好，高温退火利于消除内应力，利于控制晶粒大小。
多次 加压 间断 加压	低压 连续 升温 保压 保温 加压 降温		低温下加小压力 P_{δ} ，达到 T_m 后加大压力 P_a ，保温 t_p ，降温冷却过程中第三次加压 P_c ，保压 T_c 小时后才全部去压 生产控制复杂，热压效果较好，三次加压利于提高致密度



热压烧成

优点

- 1 降低坯件的成型压力：为冷法干压成型的1/10左右；可成型大尺寸的 Al_2O_3 、 MgO 、 BeO 、 BN 、 TiB 等产品。
- 2 降低产品的烧成温度，缩短烧成时间并提高坯体致密度。如用普通方法烧 BeO 陶瓷， 1800°C 保温15分钟只能达到90%的理论密度，用热压法，则在 1600°C 就可达98%理论密度。
- 3 能有效控制制品的显微结构，晶粒不易长大；气孔的分布比较均匀且气孔率低，甚至接近于零。



热压烧成

优点

4 能生产形状较复杂、尺寸比较精确的产品。

缺点

- 设备比较复杂
- 生产控制较严
- 模具材料要求高
- 电能消耗大
- 在没有实现自动化和连续化以前，生产效率低，劳动消耗大



热等静压法

使坯料在各个方向上承受均匀压力而成型的同时，进行高温烧结的工艺，也是一种成型和烧成同时进行的方法。

热等静压强化了压制和烧结过程。降低烧结温度，消除空隙，避免晶粒长大，可获得高的密度和强度。同热压法比较，热等静压温度低，制品密度提高。

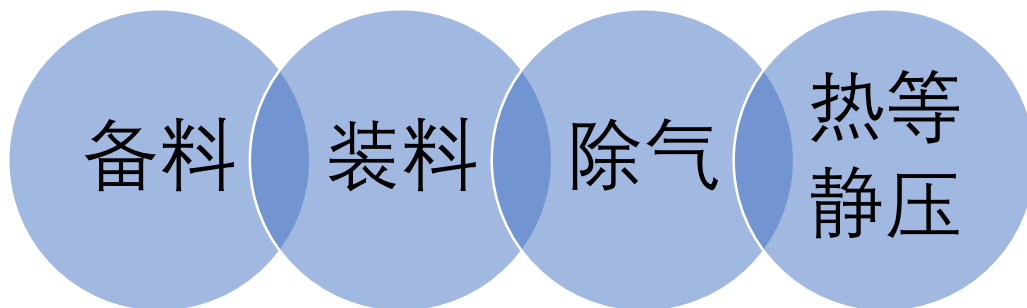
表8-5 热等静压同热压法比较

材料	温度(℃)		压力($\times 9.8\text{N}/\text{cm}^2$)		相对密度(%)	
	热等静压	热压	热等静压	热压	热等静压	热压
钨	1485~1590	2100~1590	700~1400	280	99.0	96~98
WC-Co合金	1350	1410	994	280	99.999	99.00
氧化锆	1350	1700	1490	280	99.99	98.00
石墨	1595~2515	3000	700~1050	300	93.5~98.0	89.0~93.0



热等静压法

工艺过程



备料：粉料或预压坯体。

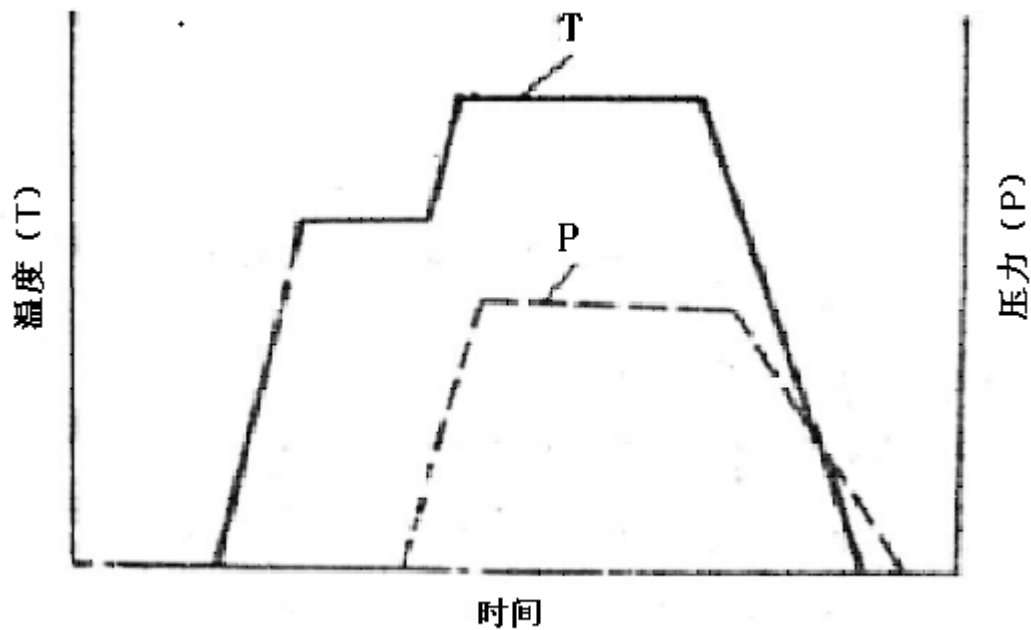
封套材料：高温下具有良好的塑性又能很好地传递压力的材料。金属箔、玻璃、陶瓷纤维或高熔点金属（Mo、W、Ta）等。



热等静压法

工艺过程

使用玻璃封套的工艺路线



HIP 循环

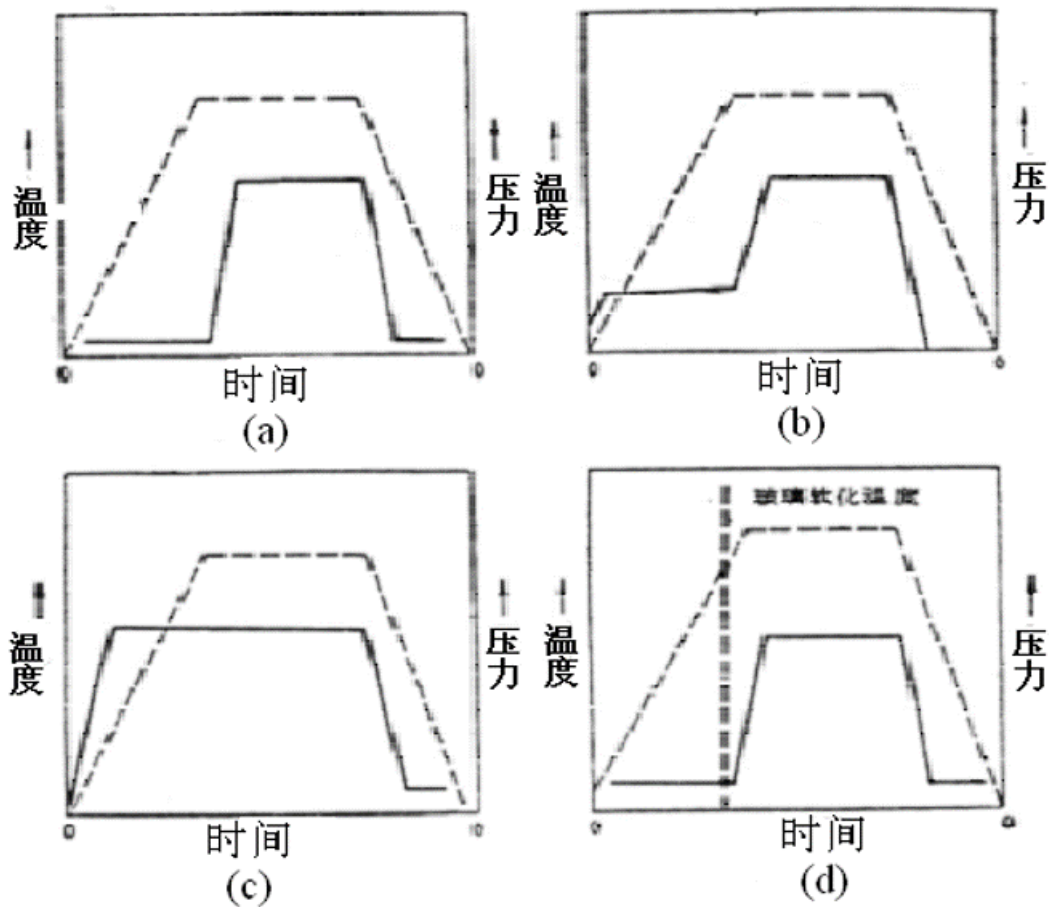


热等静压法

工艺过程

热等静压后处理

即进行第二次热等静压烧结，以促使缺陷愈合、消除残余气孔。



几种典型的热等静压制度

---- 温度; —— 压力



热等静压法

优点

- 1 烧成温度低、时间短、产品性能及其均匀性好。
- 2 可从粉料直接制备各种形状复杂和大尺寸的制品。
- 3 能精确控制产品的最终尺寸。
- 4 可将不同材料的部件粘合成一个复杂的构件。





超高压烧结

在几十万大气压以上的压力下进行烧结。

特点

- 1 能够使材料迅速达到的高密度。
- 2 具有细晶粒（小于 $1\mu\text{m}$ ），而且使晶体结构甚至原子、电子状态发生变化，从而能够使材料在通常烧结或热压烧结工艺下所达不到的性能。
- 3 可以合成新型的人造矿物。此工艺比较复杂，对模具材料，真空密封技术以及原料的细度和纯度均要求较高。



活化烧结

在烧结前或者在烧结过程中，采用某些物理的或化学的方法，使反应物的原子或分子处于高能状态，高能状态的不稳定性，容易释放出能量而变成低能态，作为强化烧结的新工艺，所以也称为反应烧结或强化烧结。

分类

- 1 根据烧结时是否有外界加压可将烧结方法分为常压烧结和压力烧结。
- 2 按烧结时是否加有气氛可以分为普通烧结和气氛烧结。
- 3 按烧结使坯体内部的状态可以分为气相烧结、固相烧结、液相烧结、活化烧结和反应烧结。



活化烧结

在烧结前或者在烧结过程中，采用某些物理的或化学的方法，使反应物的原子或分子处于高能状态，高能状态的不稳定性，容易释放出能量而变成低能态，作为强化烧结的新工艺，所以也称为反应烧结或强化烧结。

分类

- 4 另外一些特殊方法如电火花法、等离子微波烧结法、化学气相沉积法等也能实现材料的致密化。



活化烧结

物理方法

- 电场烧结
- 磁场烧结
- 超声波或辐射等作用下的烧结等

化学方法

- 以氧化还原反应，氧化物，卤化物和氢氧化物的离解为基础的化学反应
- 气氛烧结等
- 具有降低烧结温度、缩短烧结时间、改善烧结效果等优点。



活化烧结

优点

- 1 可以在较小温度，较小压力，较短时间内获得高密陶瓷材料，是高效率的热压技术。

如用氢氧化物和氧化物的分解反应进行热压制成碳酸钡、锆钛酸铅、铁氧体等电子陶瓷；用碳酸盐分解反应热压制成高密度的氧化铍、氧化钽和氧化铀陶瓷；用某些材料相变时热压，制成高密度的氧化铝陶瓷等。



活化烧结

优点

- 2 陶瓷坯体在直流电场作用下烧结，某些高居里点的铁电陶瓷，如铌酸锂陶瓷，在其烧结温度下对坯体的两端施加直流电场，待冷却至居里点 ($T_c = 1210^\circ\text{C}$) 以下撤去电场，即可得到有压电性的陶瓷样品。



常温烧结

在大气压或真空状态下，按一定的烧结制度进行加热的普通烧结（相对于加压烧结而言）。

烧结阶段

- 1 从室温至最高温烧成温度的升温阶段。
- 2 从最高温降至室温的冷却阶段。
- 3 在最高温度的保温阶段。

一般烧成温度指的是最高烧结温度。



常温烧结

特点

- 1 一般对于陶瓷料在 1100°C 以后开始缓慢的烧结过程，出现气孔排除、晶粒生长，一直持续到最高烧成温度。
- 2 不同的材料有不同的烧成温度范围。宽可至 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，窄则只有 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 左右。烧成温度范围小，其最佳烧成温度应选在允许范围的下限，适当延长保温时间来处理。反之则可选允许范围的上限烧成，相应缩短保温时间。



—— 常温烧结 ——

特点

3

冷却慢相当于延长不同温度的保温时间，因此对结晶力强的相变材料常作快冷处理。如制备PSZ陶瓷时，常快冷至1100℃以下后随炉冷却。



反应烧结

先将原材料以适当方式成形后，在一定气氛中（如氮气）加热发生原位反应合成所要的材料并同时发生烧结。其最大优点是能够很精确地控制制品的尺寸变化，但烧成致密度一般低于90%。

- 1 与反应烧结类似的自蔓延高温合成（SHS）制备陶瓷相比，相同之处是将原料预成形，利用原料的化学反应使瓷料合成与烧结同时完成
- 2 不同之处在于反应烧结须外部供热，有时烧成温度须在 1550°C 以上，而SHS法是利用原料自身的反应放热不须外界供给能量，温度可达 3000°C 以上。



电火花烧结

电火花烧结也叫等离子活化烧结或电火花等离子烧结，是利用粉末间火花放电所产生的等离子活化颗粒，同时在外力作用下进行的一种特殊烧结方法。

- 通常，交流电占25%，直流电占75%，二者叠加电流通过粉末与模具。
- 由于高频交流形成的机械脉冲波和模冲加压的联合作用，粉末压坯的致密化过程在极短时间内即可完成。
- 电火花烧结的零件可接近于致密件，可制造大型自发汗冷却的火箭鼻锥。



电火花烧结

- 等离子体的温度高达 $4000 \sim 10000^{\circ}\text{C}$ ，其气态分子和原子处在高度活化状态，使得等离子体成为非常重要的材料制备和加工工具。
- 等离子体的方式：微波诱导等离子放电（MIP），空心阴极放电等离子技术（HCD），以及诱导耦合等离子（ICP）。
- 氧气、氢气、氮气、氩气和空气均可作为等离子载体，其中氮气等离子体具有最高的温度和稳定性，其次为氧气和氢气，而氩气产生的烧结温度较低且稳定性也较差。一般双原子气体的加热特性要优于单原子气体。



电火花烧结

- 等离子烧结通常需要将试样预先干压或等静压成型，于 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 于烧成具有一定强度的坯体，然后将其置于等离子烧结装置中进行烧结。
- 一般等离子的高温区（除HCD外）较小，约 $3 \sim 4\text{cm}$ ，因此式样烧结时需以一定速率（ $1 \sim 15\text{cm/min}$ ）通过等离子区并停留一段时间（ $1 \sim 6\text{min}$ ）。



电火花烧结

- 不同的通过速率影响试样的最终烧结密度，一般在2 ~ 3cm/min为宜。等离子烧结时，温度的准确测量是一个难题，因此产生等离子的微波或高频波干扰热电偶，而等离子的发光和石英管的遮挡等又使光学测温仪产生较大的误差。



电火花烧结

特点

- 烧结速率非常快
- 得到的烧结体具有较小的晶粒尺寸，比非等离子体环境烧结得到的材料晶粒小一个数量级
- 可烧成难烧结的材料，并且可获得较高烧结密度，达98% ~ 99.5%
- 烧结材料的最终收缩和收缩率均很大

由于上述特点，烧结得到的材料具有较高的力学性能。



电火花烧结

- 由烧结机理知道，快速加热到高温有利于体积扩散，从而有利于材料的致密化过程。
- 而等离子烧结时，试样在高温区通过速率很快，从而升温速率极快，可达 $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。可见高温快速烧结是等离子烧结的最大优势。
- 但由于快速烧结，试样表面常有裂纹出现。



微波烧结

微波是频率范围为0.3 ~ 300GHz的电磁波，可以被物质传递、吸收或反射。在加热中，材料内部整体吸收微波能并被加热，使得在微波场中试样内部的热梯度和热流方向与常规烧结的试样相反。

微波能在陶瓷工业上的应用已经有40多年的历史，大多应用于坯体及模具的干燥、排胶等低温（小于500℃）工序上。



微波烧结

微波是频率范围为0.3 ~ 300GHz的电磁波，可以被物质传递、吸收或反射。在加热中，材料内部整体吸收微波能并被加热，使得在微波场中试样内部的热梯度和热流方向与常规烧结的试样相反。

在陶瓷煅烧合成、烧结及封接等高温工序上的微波应用尝试起步于20世纪70年代初期，但发展极为缓慢；80年代末期掀起了一个陶瓷微波烧结技术及应用研究的新高潮。因为陶瓷微波烧结具有常规烧结技术无法比拟的优点。



微波烧结

特点

- 1 微波透明型，主要是低损耗的绝缘体，几乎不能吸收微波能。
- 2 微波反射型，主要是金属导体，不能吸收微波能，只反射微波。
- 3 微波吸收型，包括损耗性绝缘体以及低损耗绝缘体与吸收体的混合物



微波烧结

微波烧结的特点取决于它与材料的相互作用机制。

- 具有明显电子或离子导电的导体及具有低损耗的绝缘体，都很难实现微波烧结。
- 具有适中电导率和高介电损耗的材料，微波加热的效率要比导体和绝缘体都高。



微波烧结

混合加热技术解决了一些低损耗陶瓷材料的烧结难题，拓宽了微波烧结的应用范围。

分类

1 主动型混合加热：是将微波能与其它热源结合的加热方式。

因为许多低损耗型材料如氧化铝、氧化硅等在室温时对微波能的吸收极其微弱，但当温度升高时，这些材料的介电常数和介质损耗等随温度的升高而迅速增大，从而使材料对微波能的吸收能力大大增强。



微波烧结

混合加热技术解决了一些低损耗陶瓷材料的烧结难题，拓宽了微波烧结的应用范围。

分类

1 主动型混合加热：是将微波能与其它热源结合的加热方式。

因而可以先用其他热源将材料加热到一定温度，然后再施加微波能，将二者的优势有机地结合在一起。



微波烧结

混合加热技术解决了一些低损耗陶瓷材料的烧结难题，拓宽了微波烧结的应用范围。

分类

2 被动型加热：着重于改变材料自身的介电性能。

目前微波烧结的研究尚处于实验室规模及开拓性尝试阶段。需指出的是，微波材料过程的未来似乎是一种专门的、在一定材料范围的应用，并不会作为一种通用的方法而适合所有的材料过程。



缩短陶瓷烧成周期的途径

影响烧成时间的因素

- 缩短烧成时间的途径
- 烧成设备
- 烧成操作
- 烧结机理

THANKS !

