第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200357

综 合 评 述

陶瓷材料闪烧机理研究进展

苏兴华，吴亚娟，安 盖，焦智华，付梦莹

(长安大学材料科学与工程学院，西安 710061)

摘 要：闪烧是近年来发展出的一种新型的电场/电流辅助烧结技术，能在低温下极短时间内实现陶瓷材料的烧结致密化。研究者采用闪烧技术制备了多个体系的陶瓷材料，但是关于其闪烧机理并没有达成共识。本工作总结了目前已经提出的几种主要闪烧机理，包括 Joule 热、缺陷生成、电化学反应等，并结合已有的研究结果，探讨了各种机理的优势及存在的问题，最后提出了闪烧机理的研究方向。

关键词：闪烧；机理；Joule 热；缺陷生成；电化学反应
中图分类号：TB32　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1872–08
网络出版时间：2020–10–13



Advances in Mechanisms for Flash Sintering of Ceramic Materials

SU Xinghua, *WU Yajuan*, *An Gai*, *JIAO Zhihua*, *FU Mengying*
(School of Materials Science and Engineering, Chang′an University, Xi′an 710061, China)

Abstract: Flash sintering is a new type of electric field/current assisted sintering technology developed in recent years, which can densify ceramic materials in very short time at low temperatures. Although flash sintering has been demonstrated in many ceramic materials, there is no consensus on the sintering mechanism. In this paper, several main sintering mechanisms have been reviewed, including Joule heating, defect generation, electrochemical reaction, etc. In addition, the advantages and disadvantages of various mechanisms are discussed based on the reported works. Finally, the research direction of the flash sintering mechanism is proposed.

Keywords: flash sintering; mechanism; Joule heating; defect generation; electrochemical reaction

闪烧是 2010 年由美国科罗拉多大学 Cologna 等所提出的一种新型的基于电场/电流辅助的陶瓷材料烧结技术[1]。闪烧完全不同于传统的电场/电流辅助烧结技术，如等离子烧结，微波烧结等。闪烧是直接将陶瓷生坯通过导线和电源相连接以施加电场/电流，然后将其置于普通烧结炉中进行加热，在升温过程中通过带有滤波片的 CCD 工业相机来记录样品的收缩率，实验装置如图 1 所示[2]。闪烧过程一般分为 3 个阶段[3]，如图 2 所示：第 1 阶段，样品在恒压下被加热，由于陶瓷材料的负温度系数特性，通过样品的电流随着温度逐渐增大；第 2 阶段，当样品所处环境温度(炉温)到达一定值时，样品的电导率急剧增大，电流和电功率损耗随之急剧增大，并且样品的密度迅速增大，这些现象表明闪烧发生。为了抑制电流持续增大引起的电流过载，电源的控制模式从电压控制迅速转变为电流控制，样品上的电功率损耗随之降低；第 3 阶段，样品的电流和电功率损耗基本处于恒定状态，样品的密度不变或者有很小的增加，此阶段也被称为稳恒态。在闪烧的第 2 和第 3 阶段，样品还发生强烈的发光现象[4–5]。由于样品能在极短的时间内(几秒到几十秒)实现烧结致密化，研究者们将这种技术称之为闪烧。

相对传统烧结方法来说，闪烧能极大地降低烧结温度并缩短烧结时间，是一种非常节能的烧结方法，而且闪烧装置/设备简单易操作。因此，自提出

收稿日期：2020–05–21。　修订日期：2020–07–06
基金项目：陕西省自然科学基金(2018JM5170)；中央高校基本科研业务费重点科研平台水平提升项目(300102310501)。
第一作者：苏兴华(1981—)，男，教授。

Received date: 2020–05–21.　**Revised date:** 2020–07–06.
First author: SU Xinghua (1981–), male, Ph.D., Professor.

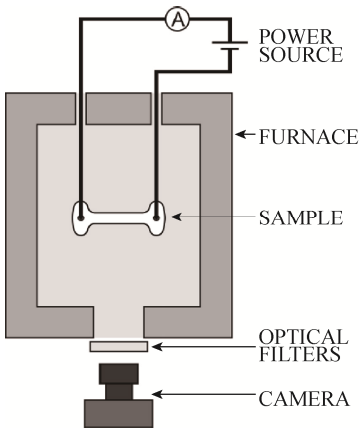


图 1　闪烧实验装置示意图[2]

Fig. 1　Schematic of flash sintering setup[2]

以来，闪烧就引起了全世界研究者的广泛关注，尤其是近几年来，闪烧已经成为陶瓷材料烧结研究中的一个热点领域。目前，尽管在多种陶瓷材料(包括离子导体、电子导体、电子绝缘体等)中实现了闪烧，然而闪烧机理并不清楚，或者说研究者对闪烧机理远没有达成共识。闪烧机理必须要解决以下 3 个问题：1)闪烧是如何发生的？2)样品在几秒到几十秒的时间内发生了致密化，如此高的致密化速率是如何实现的？3)闪烧第 2、3 阶段的强烈发光现象是怎么产生的？针对这 3 个问题，研究者们提出了各种解释，主要有 Joule 热，缺陷生成，电化学反应等。

本工作对这些闪烧机理进行了总结，并对其优势及存在的问题进行了讨论，最后对未来闪烧机理的研究工作进行了展望。

1　Joule 热

在闪烧过程中，电流通过样品时会产生 Joule 热。Joule 热不但能增加样品的电导率，而且能促进物质扩散，并有可能通过热辐射使样品发光。基于此，研究者认为，闪烧就是一个由 Joule 热驱动的烧结过程。Joule 热使样品温度高于炉温，引起电导率的逐渐增大直到非线性增大(发生闪烧)。当闪烧发生后，样品温度达到甚至高于传统烧结温度，导致样品发生烧结致密化[6]。这种解释必须要准确测量闪烧时样品的实际温度来作为支撑证据。然而，由于闪烧第 2 阶段的持续时间极短，一般在几秒的时间内完成，此外样品上有电流通过，难以直接将热电偶接触到样品上来测量其实际温度。

为了得到闪烧时样品的实际温度，研究者们采取了其他办法。Baraki 等根据致密 8YSZ(8%(摩尔分数)Y_2O_3 稳定 ZrO_2)陶瓷热膨胀系数和电功率损耗的关系来计算样品温度，当功率损耗为 0.3 W/mm^3 时，样品温度较炉温升高约 400 ℃[7]，按照计算结果，如果功率损耗为 1.0 W/mm^3，当闪烧炉温为 750 ℃时，8YSZ 的实际温度能达到 2 100 ℃。然而，Cologna 等的研究结果表明，8YSZ 在 150 V/cm 的电场下发生闪烧时，样品的最高晶界温度也仅仅为 1 590 ℃[8]。不同研究者的研究结果出现如此大的偏差，原因在于 Baraki 等是依据致密陶瓷体得出的结果，而闪烧研究中的样品都是疏松多孔的生坯，微观结构的不同必然会影响到计算结果，这使得 Baraki 等所提出的计算方法有缺陷。

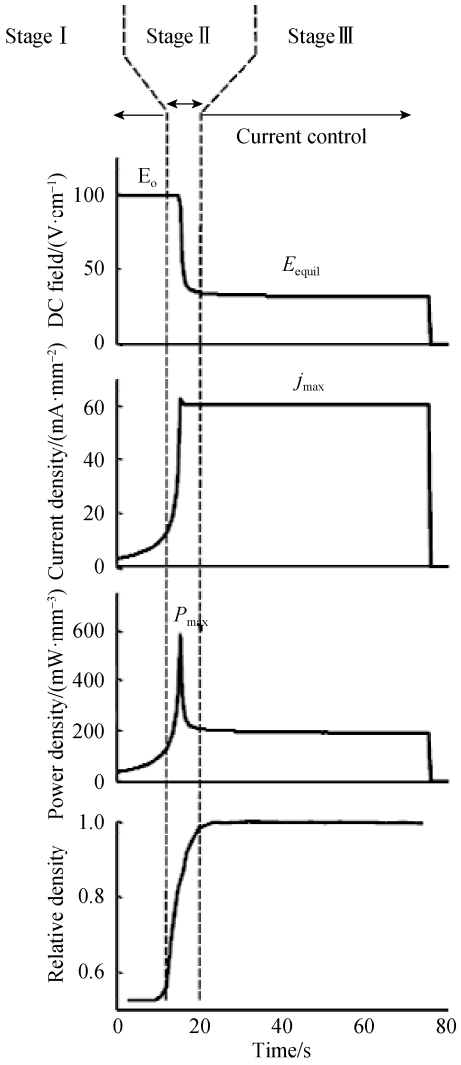


图 2　闪烧的 3 个阶段[3]

Fig. 2　Three stages of flash sintering[3]

Francis 等采用辐射高温计测量了 3YSZ[3%(摩尔分数)Y_2O_3 稳定 ZrO_2]在闪烧时的温度，发现样品温度较炉温升高了 200 ℃[9]。辐射高温计只能得到样品的表面温度，对于从内而外加热的闪烧过程来

说，辐射高温计并不能准确测量样品的实际(内部)温度。Park 等利用交流阻抗仪，原位测试了 8YSZ 在闪烧时的阻抗，再依据阻抗和温度的相互作用规律得到了样品的实际温度。他们发现，样品的实际温度可以达到 1 700 ℃以上[10]。

当样品被加热时，晶格会发生热膨胀，导致样品的 X 射线衍射峰位和峰形发生变化。因此，以标准铂样品作为参比，可以利用 X 射线衍射技术得到样品温度。Lebrun 等采用同步辐射 X 射线衍射技术，原位研究了闪烧过程中 3YSZ 的衍射峰位和峰形的变化情况，研究发现，当样品的电功率损耗达到最高值 1.7 W/mm^3 时，样品温度约为 1 500 ℃[11]。Akdoğan 等采用能量色散 X 射线衍射技术，原位研究了 8YSZ 的闪烧过程，研究发现，当功率损耗为 0.57 W/mm^3 时，样品温度达到 1 905 ℃[12]。

除了通过各种技术来直接或间接测量样品的实际温度外，研究者还采用不同的模型模拟计算了样品在闪烧时的实际温度。Grasso 等采用有限元分析的方法计算了闪烧时的样品温度，研究发现，当样品的电损耗为 70 W 时，尽管炉温仅仅为 850 ℃，但样品温度可以达到 1 640 ℃[13]。在模拟计算中，采用了微结构均匀一致的样品模型，这和实际情况不是很相符，使得计算结果不具有很强的说服力。

在闪烧第 3 阶段，样品中由于电功率损耗所产生的能量和通过热辐射、热传导和对流所损失的能量达到平衡，样品温度不再发生变化。Yang 等[14]认为高温时样品损失能量的方式主要是热辐射，据此他们利用黑体辐射模型，给出了闪烧第 3 阶段样品温度的计算公式，如下所示：

$$\frac{\Delta T}{T_0}=\frac{\Delta W}{4A\sigma T_0^4} \tag{1}$$

其中：ΔT 为实际温度和炉温的差值；T_0 为发生闪烧时的炉温；ΔW 为样品上的电功率损耗；A 为样品表面积；σ 为 Stefan–Boltzmann 常数(5.67×10^{-8} W·m^{-2}·K^{-4})。根据式(1)所计算得到的样品温度和 Baraki 等[7]的实验结果互相吻合。

Joule 热会提高样品温度，使其远远高于闪烧发生时的炉温。Dong 等认为，当样品中的 Joule 热大于烧结炉给样品的辐射热量时，样品发生热失控现象，从而引发闪烧[15]。在恒定的电场强度下，样品的温度变化如式(2)所示：

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{C}\left[\frac{V^2}{R_0\exp(E_a/k_\mathrm{B}T)}-\varepsilon\sigma S(T^4-T_\mathrm{f}^4)\right] \tag{2}$$

其中：右边第 1 项为 Joule 热；第 2 项为样品的对外辐射热量。由于样品热传导和对流所损失的热量很小，故而在式(2)中忽略了。根据式(2)，Dong 等计算了不同陶瓷材料闪烧起始温度和电场的关系，发现计算结果和实验数据吻合的很好。据此，肯定 Joule 热是引发闪烧的唯一原因，闪烧现象是 Joule 热引起的热失控现象。

Zhang 等采用相似的模型计算了 ZnO 的闪烧温度和电场的关系，发现理论预测值和实验值吻合的很好，因此肯定了闪烧是 Joule 热所导致的热失控现象[16]。同样地，Todd 等认为，Joule 热导致的热失控引发了闪烧的发生[17]。计算得出，闪烧发生时，3YSZ 样品中心的温度达到~1 600 ℃，表面温度达到~1 500 ℃，远远高于炉温(1 050 ℃)。闪烧发生时，样品产生明亮的发光现象。Biesuz 等测量了纯相氧化铝和氧化铝–硅酸镁陶瓷发生闪烧时的发光光谱，发现实验值和根据热辐射模型所计算得出的数值吻合地很好。他们的研究结果间接说明 Joule 热效应是闪烧的主要作用机制[18]。

Joule 热效应使得样品温度远高于炉温，甚至达到传统烧结温度，但是并不能在几十秒的时间内使样品达到完全烧结致密化。因此，单纯凭借 Joule 热，无法解释闪烧时的快速烧结致密化现象[16–17]。目前，大多数研究者认同 Joule 热是引发闪烧的原因，但不是闪烧的唯一机理。

2 缺陷生成

闪烧发生时，陶瓷样品可以在很短的时间内(几秒到几十秒)发生致密化。用传统的烧结机制难以解释如此快的致密化速率，因此有研究者提出，在闪烧过程中，在电场的作用下，样品中生成了大量的缺陷，这使得烧结过程中物质扩散能力得到了极大的提升。Raj 等提出，在电场的作用下，样品中有可能产生了大量的 Frenkel 缺陷(间隙原子–空位对)，在电势和烧结压的作用下，带电荷的空位缺陷向晶界迁移，间隙原子向气孔迁移，由此促进了烧结致密化过程[1,19–20]。

Francis 等研究了等温条件下 3YSZ 的闪烧过程。研究发现，样品必须保温一段时间，类似于经过一个孕育过程才会发生闪烧。电场越大，炉温越高，孕育时间越短。认为这个阶段是缺陷逐渐生成和数量增殖的过程，直至闪烧发生[21]。Naik 等在闪烧 3YSZ–Al_2O_3 的研究中同样发现，随着电场强度和炉温的增加，发生闪烧所需的孕育时间减少。在闪烧孕育阶段，在电场的作用下，一个具有巨介电

常数的第 2 相逐渐成核和长大，由于介电损耗，样品中产生的 Joule 热逐渐增大直至非线性的增大，从而发生闪烧[22]。Jha 等研究了 3YSZ 在闪烧第 3 阶段样品发光和物相的变化情况。研究发现，闪烧时样品发光的波长不随温度的升高而变化，这和 Joule 热引起的热辐射发光规律不一致。另外，当施加电场时，样品中出现了不稳定的赝立方相氧化锆。根据这些发现，提出闪烧时样品中有带电缺陷生成，进而产生了电子和空穴，强发光现象正是来自于这些电子和空穴的复合[3]。

Lebrun 等利用同步辐射 X 射线衍射技术，原位研究了 3YSZ 在闪烧过程中的物相变化情况。研究发现，在闪烧第 3 阶段，一个新的物相(定义为赝立方相氧化锆)随着电场的开关而出现和消失[23]。根据第一性原理的计算结果，研究认为赝立方相氧化锆是样品在电场作用下产生 Frenkel 缺陷所导致的结果[24]。这个研究结果给缺陷生成机理提供了最有力的证据。Yoon 等研究了 TiO_2 的闪烧过程，发现在闪烧的 3 个阶段，均出现了 Ti 和 O 原子异常偏离格点位置的现象，认为这种现象是由大量缺陷的产生所导致的[25]。M'Peko 等比较了闪烧和传统烧结方法所得 3YSZ 陶瓷的介电性能，发现两者没有差别。然而，前者的晶界厚度为后者的 49%，同时前者晶界处的氧空位浓度高于后者。认为这些现象同样是由缺陷生成所致[26]。在最近的研究中，研究者发现固相反应和烧结致密化在闪烧时同时发生，从而能通过闪烧前驱体而一步得到致密陶瓷材料[27–29]。这种现象难以通过传统的物质扩散机制来解释，有可能也和缺陷生成有关。最近的两项研究工作也间接地表明，陶瓷材料在闪烧过程中产生了缺陷。Li 等研究发现，闪烧所制备的 TiO_2 具有室温塑性，这种完全不同于传统陶瓷的性能归因于样品中处于纳米尺度的堆垛层错[30]。Cho 等通过原位压缩试验发现，闪烧制备出的 YSZ(Y_2O_3 稳定 ZrO_2)陶瓷显示了很大的塑形变形能力，原因是样品中含有高浓度的位错[31]。

缺陷生成机理认为：样品在电场的作用下逐渐产生了大量带正负电荷的缺陷(间隙原子和空位)，使得样品的电导率持续增大从而发生闪烧。这些缺陷在电场和烧结压的作用下向气孔和晶界迁移，极大地提高了物质扩散迁移能力，使得样品发生了快速烧结致密化。此外，带电缺陷的生成导致样品中产生了自由电子和空穴，而自由电子和空穴的复合产生了发光现象。缺陷生成机理能完美解释闪烧现象，但是并没有直接的实验证据。此外，研究表明，在电场作用下，要使离子离域化产生间隙离子，需要比闪烧高出几个数量级的电场[32]；Schie 等通过模拟计算研究了在外加电场作用下 HfO_2 中点缺陷浓度的变化情况，发现外加电场不可能在氧化物中诱导产生点缺陷[33]，这些研究结果使得缺陷生成机理面临更大的挑战；然而，在这些研究工作中，并没有考虑到热场的作用。

Jongmanns 等指出，当样品温度超过 Debye 温度时，由于原子的非线性剧烈振动，会导致陶瓷材料内部产生高浓度的 Frenkel 缺陷[34–35]。给样品施加电场时，电子会选择激发更多的短波矢声子从而使得样品温度达到 Debye 温度[36]，这可以解释闪烧现象在一定的炉温和电场时才会发生。最近的研究结果也发现，陶瓷材料的 Debye 温度是闪烧温度的下限[37–39]。这些研究结果为热电耦合作用下点缺陷的产生提供了物理基础。

3　电化学反应

Downs 研究了 8YSZ 陶瓷的闪烧行为，提出闪烧是由氧化锆的电化学还原所引起[40]。如图 3 所示，在正极处，晶格中的氧原子发生电化学反应，形成带正电荷的氧空位和氧气分子，反应方程式如下所示：

$$O_O^x \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \tag{3}$$

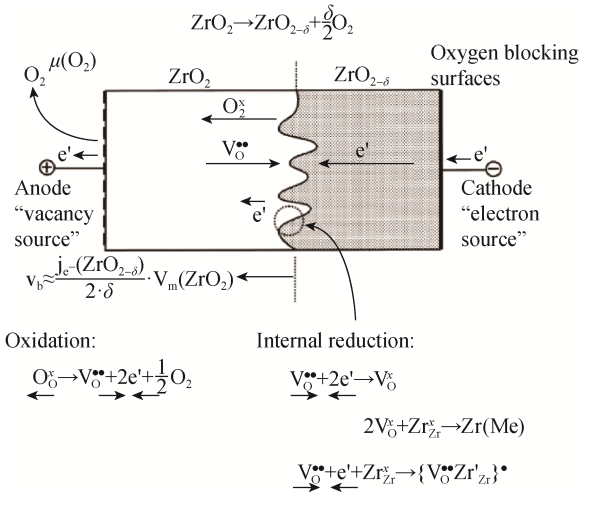


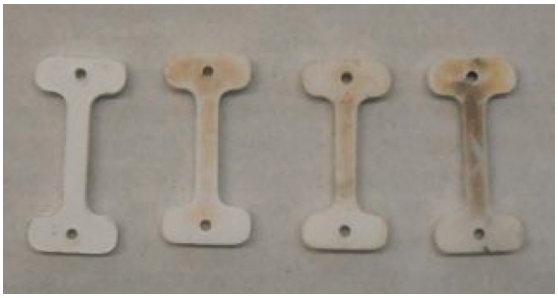
图 3　8YSZ 单晶在闪烧过程中的电化学反应示意图[40]

Fig. 3　Proposed reactions involved in 8YSZ single crystal reduction[40]

带正电的氧离子空位在负极处和电子发生电化学反应，形成不带电的氧空位，反应方程式如下所示：

$$V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \rightarrow V_O^x \quad (4)$$

上述电化学反应的持续进行，导致不带电荷的氧空位在阴极处累积，使得氧化锆中的锆离子部分被还原为金属态，在阴极处出现黑化现象，如图 4 所示。这种电化学还原反应的持续进行使得样品中锆的含量逐渐增大，8YSZ 的导电机制从离子导电转变为以电子导电为主的混合导电机制，电导率大大提高，从而引发了闪烧。



Upper hole of sample is connected with cathode;Far left sample is green compact.

图 4 8YSZ 在闪烧后出现的黑化现象[40]

Fig. 4 Blackening observed after flash sintering of 8YSZ[40]

利用电化学反应机理，可以解释样品电导率的逐渐增大直到非线性的增大(发生闪烧)。Downs 还提出，电化学反应同样也能促进烧结致密化进程。如图 3 所示，带正电荷的氧空位、电子和晶格处的锆原子形成一种复合缺陷，其反应方程式如下所示：

$$V_O^{\bullet\bullet} + e' + Zr_{Zr}^x \rightarrow \left\{V_O^{\bullet\bullet} Zr_{Zr}'\right\}^{\bullet} \quad (5)$$

在电场作用下，带正电荷的复合缺陷移动到颗粒“颈部”形成氧化锆分子，这样的移动加速了物质扩散速率，从而促进了烧结致密化进程。Narayan 认为，在电化学反应中所产生的氧空位具有更低的迁移激活能[41]。Qin 等的研究工作发现，电化学还原反应所产生的金属原子具有相对低的扩散激活能，更易于发生扩散[42]。这些研究结果为电化学还原机理解释快速致密化现象提供了一定的证据。

Caliman 等研究了 β-Al_2O_3 在银或者铂作为电极时的烧结行为，发现采用铂电极时，样品不出现闪烧行为，而用银作为电极时，出现了闪烧行为[43]。由于和氧离子的相容性，铂一般用作氧离子导体的电极材料。如以铂作为电极闪烧 3YSZ 陶瓷时，一般通过如下的电化学反应使样品中产生电流：

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e' \leftrightarrow O^{2-} \quad (6)$$

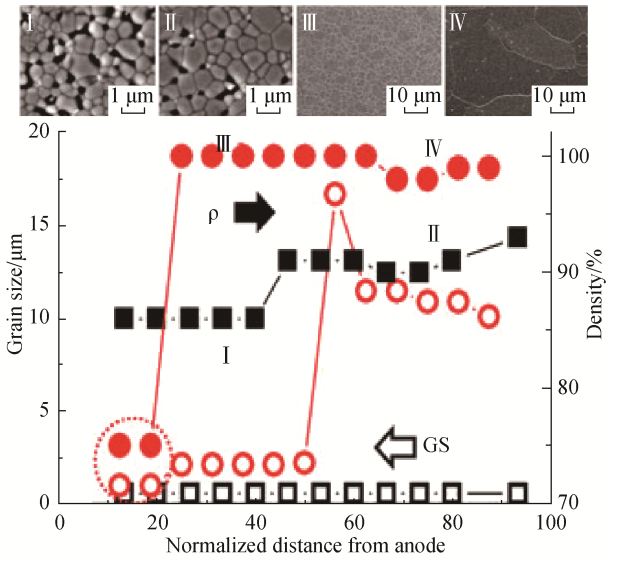
在 β-Al_2O_3 中，载流子为 Na^+或者 Li^+，当采用铂电极时，因为没有电荷交换，使得 β-Al_2O_3 中不产生电流，从而不发生闪烧。当银作为电极时，有可能在银电极和 β-Al_2O_3 界面处发生如(7)，(8)所示的电化学反应[44]，使得样品中产生电流，发生闪烧。

$$Ag + V_{Na}'(\beta - Al_2O_3) \leftrightarrow Ag_{Na}(\beta - Al_2O_3) + e' \quad (7)$$

$$Ag + xNa_{Na}(\beta - Al_2O_3) + xe' \leftrightarrow AgNa_x + xV_{Na}' \quad (8)$$

Biesuz 等以银、碳、铂作为电极，研究了 Al_2O_3 的闪烧行为。研究发现，采用银和碳电极时，闪烧温度比采用铂电极时低了将近 300 ℃[45]。认为以银或者碳作为电极时，Al_2O_3 与电极在接触界面上发生电化学反应，使得整个体系的电导率增大，在相对低的温度下发生闪烧行为。另外，也不排除缺陷生成的可能性，认为银置换铝使晶体中生成了缺陷，从而提高了样品电导率，导致闪烧发生。此外，银的功函数(4.52–4.74 eV)小于铂的功函数(5.12–5.93 eV)，使得银和 Al_2O_3 的接触电阻小，也有可能导致较低的闪烧温度。

Kim 等研究了 8YSZ 在恒定温度及恒定电流下的烧结致密化过程[46]。研究发现，在电流密度为 50 A/cm^2，炉温为 1 370 ℃时，在负极处发生了快速致密化现象，且负极处的晶粒尺寸远大于正极处的晶粒尺寸。当电流密度为 10 A/cm^2，炉温为 1 150 ℃时，负极处的致密化程度比正极处的略高，但晶粒尺寸没有变化，如图 5 所示。研究认为，这些现象



Circles represents the sample at 50 A/cm^2 and 1 370 ℃; Squares represents the sample at 10 A/cm^2 and 1 150 ℃; Filled represents density,Open represents grain size.

图 5 样品晶粒尺寸和密度从正极到负极的变化情况[46]

Fig. 5 Grain size and density variation from anode to cathode[46]

是由电化学反应所造成的。随着电化学反应的进行，负极处积累了过量的氧空位，使得阳离子发生部分还原，导致其迁移激活能降低，从而促进了致密化和晶粒长大过程。电流密度越大，电化学反应越剧烈，导致致密化程度越高，晶粒长大越厉害，研究结果间接地支持了电化学反应机理。

最近，Mishra 研究了闪烧过程中掺杂氧化铈($Gd_{0.10}Ce_{0.90}O_{1.95}$)的电导率以及样品表面形貌的变化情况，发现电化学还原使得样品的导电机制从离子导电转变为电子导电，电子电导率的迅速增大引发了闪烧现象。因此，认为电化学还原反应是闪烧现象的起源[47]。

4　其他机理

除了以上 3 种主要机理外，研究者还提出了其他一些机理，包括局域热效应，超高升温速率等。Cologna 等提出，由于晶界处电阻高，产生的 Joule 热多，导致晶界处温度远高于晶粒内部。高晶界温度不但促进了晶界处物质的扩散能力，还抑制了晶粒的生长，从而提升了烧结致密化速率[1]。Muccillo 等给 8YSZ 和 $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\delta}$ 陶瓷生坯施加 1 000 Hz 的交流电场，发现当电流密度超过某一特定值时，晶界处电阻率降低，且样品迅速烧结致密化[48–49]。提出了“晶粒闪焊”(Flash grain welding)的概念，认为有可能是局域热效应将陶瓷生坯中的颗粒或者晶粒“焊接”在了一起。Yoshida 等研究发现，闪烧 $BaTiO_3$ 陶瓷时，在晶界处出现了第二相。研究认为是 Joule 热导致晶界处温度升高，使得 Ba 粒子发生了蒸发，从而产生了第二相[50]。同样地，Serrazina 等在闪烧所制备 KNN($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$)陶瓷的晶界处观察到了非晶相[51]。提出电流通过样品时，局域热效应使得晶界处产生了非晶相，而非晶相的存在促进了晶粒滑移和液相的粘滞流动，导致了样品的快速致密化。这些研究结果为局域热效应机理提供了证据。然而，研究者对局域热效应机理争议很大。Holland 等通过数值模拟得出，在导电机制为离子和电子混合型的陶瓷材料中，由于热导率的原因，晶界处和晶粒内部的温度相差不超过 10 ℃，并不会在晶界处产生局域化高温。研究认为，局域热效应并不是物质扩散动力提高的重要原因，而有可能是电场效应占主导作用[52]。

近年来，有研究者认为，当闪烧发生时，样品的升温速率较传统烧结方法提高了 2~3 个数量级，导致了闪烧时的快速致密化现象。Ji 等研究了升温速率对 3YSZ 烧结行为的影响规律。研究发现，在不加电场的情况下，自蔓延高温合成技术(具有高升温速率)会得到和闪烧一样的烧结结果。另外，在超高升温速率的条件下，烧结致密化速率较常规烧结方法提高了 2 个数量级。在此基础上提出，闪烧时样品的超快速升温导致了快速致密化现象[53]。Zhang 等在闪烧制备 ZnO 的研究中也提出了同样的观点。在 ZnO 发生闪烧时，其升温速率高达 200 ℃/s。如此高的升温速率会抑制晶粒生长，提供强的烧结驱动力；同时，高升温速率会产生非平衡态，生成缺陷，从而促进物质扩散迁移过程[54]。Charalambous 等利用原位能量色散 X 射线衍射技术研究了 TiO_2 的闪烧行为，发现闪烧和快速升温所得到的实验结果一致。由此，同样认为快速升温导致了闪烧过程中的快速致密化现象[55]。

局域热效应和超高升温速率机理的前提是 Joule 热效应导致样品温度升高，因此这两种机理还是属于 Joule 热机理的范畴。

5　结论与展望

陶瓷材料的闪烧是电场、热场及其耦合作用下的烧结过程。因此，烧结机理也可能是基于这些物理过程的综合作用。另外，闪烧在极短的时间内完成了烧结致密化，使得样品处于一个非平衡状态。这些因素综合起来使得闪烧机理变得复杂。闪烧是多物理过程作用下产生的现象，难以用单一机制来解释。目前，大多数的研究者认同 Joule 热是引起闪烧发生的原因，但单独凭借 Joule 热并不能解释快速致密化和强发光现象。缺陷生成机理能完美解释闪烧时的一切物理现象，然而缺乏直接证据。另外，基于直流电场的电化学反应机理虽然能较合理地解释电导率的非线性增大和快速致密化现象，但是陶瓷材料在交流电场下也发生闪烧现象，这使得电化学反应机理受到挑战。

研究者目前所提出的各种闪烧机理还仅仅是唯象理论，这需要从以下几个方面进行深入研究。

1) 闪烧不同阶段样品微结构的变化情况。在闪烧第 1 阶段，颗粒发生颈长，导致电子或者离子传输的路径增多，这是否是导致样品电导率非线性增大的主要原因。此外，还需要详细研究闪烧所得样品的晶界结构，以分析在闪烧第 2、3 阶段是否有缺陷生成或者局域热效应产生。

2) 通过原位测试技术，以分析闪烧过程中是否有缺陷生成，给缺陷生成机理提供直接证据。

最近的研究结果虽然给热电耦合作用下缺陷生成提供了较为可靠的物理基础，然而还需要构建动力学模型和方程来从缺陷生成的角度解释快速致密化现象。

3) 通过第一性原理等计算手段，探讨陶瓷材料在热场、电场及其耦合作用下能带结构的变化情况，以判断陶瓷材料是否从绝缘体转变为导体，从而引发闪烧。此外，还要计算陶瓷材料在热场、电场及其耦合作用下是否会有大量缺陷生成。

对闪烧机理的研究，将深入推动闪烧在陶瓷材料制备领域的工业化应用。

参考文献:

[1] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850 ℃[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(11): 3556–3559.

[2] YOSHIDA H, SAKKA Y, YAMAMOTO T, et al. Densification behaviour and microstructural development in undoped yttriaprepared by flash–sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(4): 991–1000.

[3] JHA SK, TERAUDS K, LEBRUN J–M, et al. Beyond flash sintering in 3 mol% yttria stabilized zirconia[J]. J Ceram Soc Jpn, 2016, 124(4): 283–288.

[4] MUCCILLO R, MUCCILLO ENS. Light emission during electric field–assisted sintering of electro ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(5): 1653–1656.

[5] SU X, BAI G, JIA Y, et al. Flash sintering of lead zirconate titanate (PZT) ceramics: Influence of electrical field and current limit on densification and grain growth[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(10): 3489–3497.

[6] DU Y, STEVENSON A J, VERNAT D, et al. Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(3): 749–759.

[7] BARAKI R, SCHWARZ S, GUILLON O, et al. Effect of electrical field/current on sintering of fully stabilized zirconia [J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(1): 75–78.

[8] COLOGNA M, PRETTE ALG, RAJ R, et al. Flash–sintering of cubic yttria–stabilizedzirconia at 750 ℃ for possible use in SOFC manufacturing[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(2): 316–319.

[9] FRANCIS JSC, RAJ R. Flash–sinterforging of nanograin zirconia: field assisted sintering and superplasticity[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(1): 138–146.

[10] PARK J, CHEN I–W. In situ thermometry measuring temperature flashes exceeding 1 700 ℃ in 8 mol% Y_2O_3–stablized zirconia under constant–voltage heating[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(3): 697–700.

[11] LEBRUN JM, JHA SK, MCCORMACK SJ, et al. Broadening of diffraction peak widths and temperature nonuniformity during flash experiments[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(10): 3429–3434.

[12] AKDOĞAN EK, ŞAVKLIYILDIZ İ, BIÇER H, et al. Anomalous lattice expansion in yttria stabilized zirconia under simultaneous applied electric and thermal fields: A time–resolved in situ energy dispersive x–ray diffractometry study with an ultrahigh energy synchrotron probe[J]. J Appl Phys, 2013, 113(23): 233503.

[13] GRASSO S, SAKKA Y, RENDTORFF N, et al. Modeling of the temperature distribution of flash sintered zirconia[J]. J Ceram Soc Jpn, 2011, 119(2): 144–146.

[14] YANG D, RAJ R, CONRAD H, et al. Enhanced sintering rate of zirconia (3Y–TZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(10): 2935–2937.

[15] DONG Y, CHEN I–W. Onset criterion for flash sintering [J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(12): 3624–3627.

[16] ZHANG Y, JUNG J–I, LUO J, et al. Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO–Bi_2O_3 under direct currents[J]. Acta Mater, 2015, 94: 87–100.

[17] TODD RI, ZAPATA–SOLVAS E, BONILLA RS, et al. Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(6): 1865–1877.

[18] BIESUZ M, LUCHI P, QUARANTA A, et al. Photoemission during flash sintering: An interpretation based on thermal radiation[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(9): 3125–3130.

[19] COLOGNA M, FRANCIS JSC, RAJ R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO–doping[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(15): 2827–2837.

[20] FRANCIS JSC, COLOGNA M, RAJ R. Particle size effects in flash sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(12): 3129–3136.

[21] FRANCIS JSC, RAJ R. Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(9): 2754–2758.

[22] NAIK KS, SGLAVO VM, RAJ R, et al. Flash sintering as nucleation phenomenon and a model thereof[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(15): 4063–4067.

[23] LEBRUN J–M, MORRISSEY TG, FRANCIS JSC, et al. Emergence and extinction of a new phase during on–off experiments related to flash sintering of 3YSZ[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(5): 1493–1497.

[24] LEBRUN J–M, HELLBERG CS, JHA SK, et al. In–situ measurements of lattice expansion related to defect generation during flash sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(11): 4965–4970.

[25] YOON B, YADAV D, RAJ R, et al. Measurement of O and Ti atom displacements in TiO_2 during flash sintering experiments[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(5): 1811–1817.

[26] M'PEKO J–C, FRANCIS JSC, RAJ R, et al. Impedance spectroscopy and dielectric properties of flash versus conventionally sintered yttria–doped zirconia electroceramics viewed at the microstructural level[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(12): 3760–3767.

[27] JIA Y, SU X, WU Y, et al. Fabrication of lead zirconate titanate ceramics by reaction flash sintering of PbO–ZrO_2–TiO_2 mixed oxides[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(13): 3915–3919.

[28] WU Y, SU X, AN G, et al. Dense $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ceramics produced by reactive flash sinteing of $NaNbO_3$–$KNbO_3$ mixed powders[J]. Scr Mater, 2020, 174(1): 49–52.

[29] SHI P, QU G, CAI S, et al. An ultrafast synthesis method of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathodes by flash/field–assisted sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(9): 4076–4083.

[30] LI J, CHO J, DING J, et al. Nanoscale stacking fault–assisted room temperature plasticity in flash–sintered TiO_2[J]. Sci Adv, 2019, 5(9): eaaw5519.

[31] CHO J, LI Q, WANG H, et al. High temperature deformability of ductile flash–sintered ceramics via in–situ compression[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 2063.

[32] FRENKEL J. On pre–breakdown phenomena in insulators and

electronic semi–conductors[J]. Phys Rev, 1938, 54(8): 647–648.

[33] SCHIE M, MENZEL S, ROBERTSON J, et al. Field–enhanced route to generating anti–Frenkel pairs in HfO_2[J]. Phys Rev Mater, 2018, 2(3): 035002.

[34] JONGMANNS M, RAJ R, WOLF DE, et al. Generation of frenkel defects above the debye temperature by proliferation of phonons near the brillouin zone edge[J]. New J Phys, 2018, 20(9): 093013.

[35] JONGMANNS M, WOLF DE. Element–specific displacements in defect–enriched TiO_2: Indication of a flash sintering mechanism[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(1): 589–596.

[36] MALDONADO P, CARVA K, FLAMMER M, et al. Theory of out-of-equilibrium ultrafast relaxation dynamics in metals[J]. Phys Rev B, 2017, 96(17): 174439.

[37] CHAIM R, ESTOURNÈS C. Effects of the fundamental oxide properties on the electric field–flash temperature during flash sintering[J]. Scr Mater, 2019, 163: 130–132.

[38] CHAIM R. Relations between flash onset–, Debye–, and glass transition temperature in flash sintering of oxide nanoparticles[J]. Scr Mater, 2019, 169: 6–8.

[39] YADAV D, RAJ R. Two unique measurements related to flash experiments with yttria–stabilized zirconia[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(12): 5374–5378.

[40] DOWNS J A. Mechanisms of flash sintering in cubic zirconia[D]. University of Trento, 2013.

[41] NARAYAN J. A new mechanism for field–assisted processing and flash sintering of materials[J]. Scr Mater, 2013, 69(2): 107–111.

[42] QIN W, MAJIDI H, YUN J, et al. Electrode effects on microstructure formation during FLASH sintering of yttrium–stabilized zirconia[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(7): 2253–2259.

[43] CALIMAN LB, BICHAUD E, SOUDANT P, et al. A simple flash sintering setup under applied mechanical stress and controlled atmosphere[J]. MethodsX, 2015, 2: 392–398.

[44] CALIMANA LB, BOUCHET R, GOUVEA D, et al. Flash sintering of ionic conductors: The need of a reversible electrochemical reaction[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(5): 1253–1260.

[45] BIESUZ M, SGLAVO VM. Flash sintering of alumina: Effect of different operating conditions on densification[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(10): 2535–2542.

[46] KIM S–W, KIM SG, JUNG J–I, et al. Enhanced grain boundary mobility in yttria–stabilized cubic zirconia under an electric current[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(12): 4231–4238.

[47] MISHRA TP, NETO RRI, SPERANZA G, et al. Electronic conductivity in gadolinium doped ceria under direct current as a trigger for flash sintering[J]. Scr Mater, 2020, 179: 55–60.

[48] MUCCILLO R, KLEITZ M, MUCCILLO ENS, et al. Flash grain welding in yttria stabilized zirconia[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(8): 1517–1521.

[49] MUCCILLO R, MUCCILLO ENS, KLEITZ M, et al. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium–doped barium cerate by ultra fast flash grain welding[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(10): 2311–2316.

[50] YOSHIDA H, UEHASHI A, TOKUNAGA T, et al. Formation of grain boundary second phase in $BaTiO_3$ polycrystal under a high DC electric field at elevated temperatures[J]. J Ceram Soc Jpn, 2016, 124(4): 388–392.

[51] SERRAZINA R, DEAN JS, REANEY IM, et al. Mechanism of densification in low–temperature FLASH sintered lead free potassium sodium niobate (KNN) piezoelectrics[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(45): 14334–14341.

[52] HOLLAND TB, ANSELMI–TAMBURINI U, QUACH DV, et al. Effects of local Joule heating during the field assisted sintering of ionic ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(14): 3667–3674.

[53] JI W, PARKER B, FALCO S, et al. Ultra–fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(6): 2547–2551.

[54] ZHANG Y, NIE J, CHAN JM, et al. Probing the densification mechanisms during flash sintering of ZnO[J]. Acta Mater, 2017, 125(6): 465–475.

[55] CHARALAMBOUS H, JHA SK, PHUAH XL, et al. In situ measurement of temperature and reduction of rutile titania using energy dispersive x–ray diffraction[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(16): 5503–5511.