

超细晶与纳米晶陶瓷的两步法烧结机理研究进展

程世昌, 李恒毅, 汪长安, 董岩皓

(清华大学材料学院, 新型陶瓷材料全国重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 两步法烧结在超细晶与纳米晶陶瓷制备中具有特殊的优势, 能够在烧结致密化的同时有效抑制晶粒长大, 目前已成功运用于多种材料体系。本文从两步法烧结的研究背景出发, 首先总结了其对多种陶瓷和金属体系的适用性, 为两步法烧结的基础理论研究奠定基础。针对两步法烧结细化晶粒的机理, 文章论述了基于三叉和四叉晶界钉扎作用的晶粒生长模型, 从理论和实验上佐证了低温下晶界迁移率突变现象。随后, 文章指出两步法烧结能够最大限度保留连续气孔孔道的钉扎作用, 维持烧结中期优异的微结构, 由此获得的致密烧结体不仅具有细小的平均晶粒尺寸, 还有更均匀的晶粒尺寸分布。这一晶粒尺寸匀化机制为两步法烧结样品在性能和可靠性方面的提升提供了新的解释和思路。最后, 文章展望了两步法烧结未来发展趋势, 为烧结机理的深入研究、烧结参数的合理选择、多种成型方法的开发、与其它烧结技术的结合和宏观性能的提升提供了参考。

关键词: 两步法烧结; 纳米晶陶瓷; 微结构; 晶粒生长; 晶界迁移率

中图分类号: TQ174.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)09-2728-11

网络出版时间: 2025-08-15



得益于过去几十年的快速发展, 块体纳米材料的诸多性能得到了极大改善^[1-3](如强度、硬度、断裂韧性、介电性能等), 其优异特性主要归因于其细小的平均晶粒尺寸(如通过 Hall-Petch 关系实现的细晶强化等)。近年来, 陶瓷材料烧结技术迅速发展, 如热等静压、放电等离子体烧结、闪烧、冷烧、振荡压力烧结、超快超高温烧结等^[4-7], 都能够显著促进陶瓷致密化、优化微结构并有效提升力学与功能特性。其中, 两步法烧结因其简单易行、对设备要求低、能够有效抑制烧结末期的快速晶粒长大等优点, 在超细晶与纳米晶陶瓷的制备上具有独特优势。同时这一方法适用于多种材料体系, 在世界范围内受到广泛关注。

两步法烧结还能够与其它烧结技术相结合。目前, 前两步法已经成功与闪烧^[8]、振荡压力烧结等技术相结合^[9], 通过外场辅助来加速陶瓷烧结的致密化速率, 缩短常规无压条件下两步法烧结所需的时间。两步法烧结也可以与热等静压烧结等后处理技术相结合。热等静压烧结是一种应用广泛的致密

化技术, 它借助高温高压的共同作用促进材料获得接近理论密度的极高致密度。但无包套的热等静压烧结需要样品在预烧步骤实现闭气孔状态, 其致密度往往需达到 95% 以上。相比常规的无压预烧结, 两步法预烧结可以获得微观结构更细小均匀的闭气孔烧结体。Zhao 等^[10]已经利用增材制造、两步法无压预烧获得闭气孔预烧体、结合热等静压后处理技术成功制备出了强度高达 800 MPa 的细晶 Ce-TZP 陶瓷。

此外, 纳米材料的尺寸分布均匀性也应受到重视。与材料微观结构上的不均匀性相关的异常晶粒/晶界结构常常是发生功能失效的区域, 因而材料尺寸分布均匀性对其工程应用的可靠性至关重要。对于致密陶瓷, 通常需要在较高的烧结温度下进行一段时间的保温, 来实现烧结后期的致密化, 但这在一定程度上会导致晶粒尺寸分布宽化, 不利于晶粒均匀性的实现; 而两步法烧结能够有效防止常规烧结中的晶粒尺寸分布宽化, 提高材料的工程可靠性, 有利于制备微结构均匀的纳米晶或细晶陶瓷。

收稿日期: 2024-10-14。 修订日期: 2024-11-15。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3812000); 国家自然科学基金(52472074, 52372064)。

第一作者: 程世昌(2002—), 男, 博士研究生。

通信作者: 董岩皓(1990—), 男, 博士, 助理教授。

Received date: 2024-10-14. Revised date: 2024-11-15.

First author: CHENG Shichang (2002—), male, Doctoral Candidate.

E-mail: csc24@mails.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: DONG Yanhao (1990—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: dongyanhao@tsinghua.edu.cn

本文首先从两步烧结的研究背景出发,回顾了
两步法烧结自提出以来成功应用的材料体系,阐
明了其对材料体系的适用性;然后进一步分析了两
步法烧结抑制烧结末期晶粒快速长大的物理机制,
两步法烧结可以保留烧结中期均匀的晶粒结构,从
而使两步法烧结样品能获得超均匀的晶粒尺寸分布,
为两步法烧结样品的性能和可靠性提升提供了新的
解释和思路;最后对两步法烧结的未来发展趋势进
行了展望,为其更深入的机理研究、烧结参数的合
理选择、多种成型方法的开发、与其它烧结技术的
结合(特别是两步法无压预烧结结合热等静压后处
理技术)和宏观性能研究提供了参考。

1 两步烧结材料体系的适用性

2000 年,Chen 等^[11]提出了两步法烧结工艺。

并使用沉淀法获得的 10 nm 氧化钇纳米粉体,成功
制备出平均晶粒尺寸 60 nm 的致密氧化钇陶瓷,其
关键步骤在于首先将陶瓷坯体升温至一个较高的温
度 T_1 ,使得部分烧结样品中的气孔收缩至相较于晶
粒尺寸较小的尺寸,从而将陶瓷中的气孔处于热力
学可烧结的状态,这一阶段相对密度一般处于
70%~75%之间;随后在第二步烧结过程中,采用较
低的温度 T_2 和较长的保温时间(一般 10~20 h),完
成烧结致密化,同时完全或部分抑制晶粒生长(图 1a)。
上述过程很难通过传统的烧结方法实现,主要是因
为烧结致密化和晶粒生长具有非常相似的热力学驱
动力和动力学过程。

2006 年发表的 2 篇系列文章论述了两步烧结法
在氧化钇^[12]、钛酸钡和铁氧体^[13]中的应用。随后,
两步烧结技术被推广至多种陶瓷材料体系(图 2),

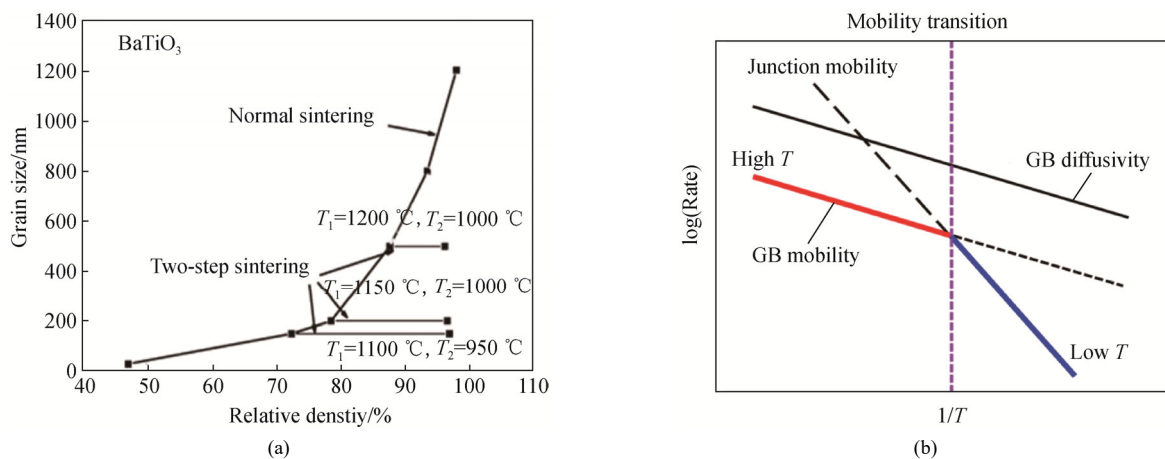


图 1 (a)两步法烧结制度与烧结过程中钛酸钡晶粒尺寸随相对密度的演化规律^[13], (b)两步法烧结机理示意图

Fig. 1 (a) Sintering program and the average grain size-relative density trajectories of Y₂O₃ in two-step sintering^[13]. (b) Schematic diagram of two-step sintering mechanism

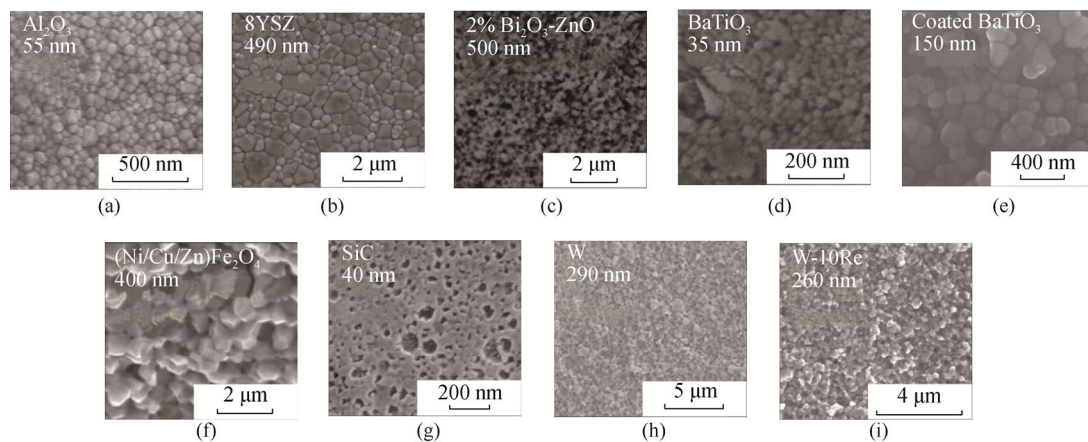


图 2 两步法烧结制备的多种纳米晶/细晶材料的微观形貌和平均晶粒尺寸(a)Al₂O₃, (b)8YSZ, (c)受掺杂的 ZnO, (d)BaTiO₃, (e)核壳结构 BaTiO₃, (f)(Ni/Cu/Zn)Fe₂O₄, (g)SiC, (h)W, (i)W-10Re^[13, 18, 20-21, 29-30, 32-33]

Fig. 2 Microstructure and average grain size of various nano/fine-grained ceramics prepared by two-step sintering, (a)Al₂O₃, (b)8YSZ, (c)Doped ZnO, (d)BaTiO₃, (e)Coated BaTiO₃, (f)(Ni/Cu/Zn)Fe₂O₄, (g)SiC, (h)W, (i)W-10Re^[13, 18, 20-21, 29-30, 32-33]

包括立方/四方相氧化钇稳定氧化锆(YSZ)^[14–15]、氧化铝^[16]、氧化钛^[17]、氧化锌^[18]、钛酸钡^[19–20]、碳化硅^[21]、氮化铝^[22]以及羟基磷灰石^[23]等(Lóh 等^[24]在其发表的综述文章中对两步烧结的材料体系进行了汇总), 获得了具有细小晶粒尺寸的致密块体陶瓷(如平均晶粒尺寸为 36 nm 的氧化铝纳米晶陶瓷^[16]和 8 nm 的钛酸钡纳米晶陶瓷^[19]), 为纳米晶陶瓷优异特性的研究提供了有效支撑。

通过对文献的分析比对, 发现两步法烧结适用于具有多种晶体结构、对称性、化学键合的陶瓷和金属体系, 具体材料体系如下:

1) 含有大量点缺陷、对杂质具有较高固溶度的陶瓷体系与对杂质非常敏感的陶瓷体系。例如, YSZ 含有大量的氧空位, 对元素周期表中除 Al、Si 外的绝大多数阳离子都有较高的固溶度。Mazaheri 等^[15]以甘氨酸–硝酸盐法制备的立方 YSZ 纳米粉体为原料, 采用干压成型, 在 $T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=1050\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $t_2=20\text{ h}$ 的两步法烧结条件下, 获得了相对密度 97.6%、平均晶粒尺寸 300 nm 的立方 YSZ 陶瓷, 其断裂韧性从常规烧结样品的 $1.61\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 大幅提升至 $3.16\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。相比于 YSZ, 氧化铝对元素周期表中除 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 外的绝大多数阳离子都仅有 10^6 量级的固溶度, 因此微量杂质即可通过偏析影响氧化铝陶瓷的晶界成分和结构。Cao 等^[16]以机械化学–腐蚀–分离法制备的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体为原料, 采用干压成型, 在 $T_1=1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=950\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $t_2=40\text{ h}$ 的两步法烧结条件下, 获得了相对密度 99.7%、平均晶粒尺寸 36 nm 的 Al_2O_3 陶瓷。

2) 液相陶瓷体系与烧结过程中经历相变的陶瓷体系。两步法烧结被提出时主要应用于固相烧结陶瓷体系, 随后被证明也适用于液相烧结或烧结中经历相变的陶瓷体系。液相陶瓷体系的最大优点在于其通过引入助烧剂形成的液相可以大幅降低烧结温度, 相比于固相烧结提供了更有效的颗粒重排和扩散路径。Durán 等^[18]以柠檬酸络合法制备的 ZnO 纳米粉体为原料、通过 Bi_2O_3 基液相烧结助剂和冷等静压成型, 在 $T_1=900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=825\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $t_2=10\text{ h}$ 的两步法烧结条件下, 获得了平均晶粒尺寸 500 nm 的致密 ZnO 陶瓷。其非线性系数 α 高达 270, 击穿强度 V_b 约为 20 kV/cm (在 1 mA/cm^2 电流下), 这些数值比商业化 ZnO 压敏电阻的性能高出 1 个数量级以上。陶瓷在烧结中经历的相变往往为材料性能的提升提供了契机, 如从锐钛矿到金红石的相变可以显著提高 TiO_2 的光电和机械性能。Mazaheri 等^[17]使用

锐钛矿相 TiO_2 纳米粉体, 在 $T_1=800\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_2=1\text{ h}$, 完全转变为金红石相)、 $T_2=700\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_2=25\text{ h}$)的条件下, 制备出了平均晶粒尺寸 250 nm 的 TiO_2 细晶陶瓷。此外, 相变过程中的原子扩散增强也有利于烧结过程中致密化的实现。两步法烧结通过在适当的温度阶段进行控制, 可有效利用相变对致密化的促进作用, 实现晶粒的进一步细化。Mazaheri 等^[17]使用锐钛矿相 TiO_2 纳米粉体, 结合相变辅助致密化, 在 $T_1=750\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_2=1\text{ h}$, 仍含有 12% 锐钛矿相)、 $T_2=700\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_2=30\text{ h}$)条件下, 制备出了平均晶粒尺寸约 100 nm 的金红石相 TiO_2 纳米晶陶瓷。

3) 具有多个阳离子亚晶格的陶瓷体系。例如, 钙钛矿结构的 BaTiO_3 ^[19–20]和尖晶石结构的铁氧体^[13], 它们的晶体结构中含有多个不同的阳离子位置, 不同位置阳离子的分布和相互作用共同决定了材料的一些特殊性质(如自发极化等)。多阳离子亚晶格结构提供了丰富的物理性能调控途径, 如电磁性能的可调性。Wang 等^[19]使用沉淀法制备的平均粒径 10 nm 的 BaTiO_3 纳米粉, 在 $T_1=900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=900\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $t_2=2\text{ h}$ 的两步法烧结条件下制备出了平均晶粒尺寸 35 nm 的 BaTiO_3 纳米晶陶瓷。

4) 强溶质钉扎、晶粒生长缓慢的陶瓷体系。例如四方 YSZ, 其晶粒生长受到钇离子等溶质的有效钉扎, 明显慢于其他陶瓷材料体系^[14, 25–27](如 ZnO 和 Al_2O_3)。Mazaheri 等^[14]使用 27 nm 的 3Y-TZP 粉体, 在 $T_1=1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=1150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $t_2=30\text{ h}$ 的两步法烧结条件下获得了平均晶粒尺寸 110 nm 的四方 YSZ 纳米晶陶瓷。

5) 具有复杂晶界成分的陶瓷体系。例如核壳结构 BaTiO_3 ^[20], 这是由多层陶瓷电容器(MLCC)的制备工艺决定的。为了实现更好的介电性能, MLCC BaTiO_3 陶瓷的工艺设计通常要求将这些掺杂元素隔离到晶界区域, 形成核壳微结构: 其中核部分由纯净的铁电 BaTiO_3 组成, 而壳部分则是由掺杂元素形成的非铁电固溶体。这种核壳结构在提高材料介电性能方面起着至关重要的作用, 它能有效地提高材料的介电常数峰值, 并使介电响应的温度变化趋于平稳。此外, 掺杂元素在晶界处的分布能够消除还原气氛中产生的点缺陷(主要是氧空位), 从而有效减少电流泄漏、电阻退化和介电击穿等问题。Zhao 等^[20]以平均粒径 120 nm 的商业 BaTiO_3 粉体为原料, 在烧结部分采用 $T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=1050\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $t_2=5\text{ h}$ 的两步法烧结条件, 成功制备出具有核壳结构的纳米晶 BaTiO_3 陶瓷, 其平均晶粒尺寸比常规烧结样品小

~10%, 壳层结构更薄, 击穿强度和耐久时间等可靠性指标更高。

6) 阳离子扩散决速的陶瓷体系和阴离子扩散决速的陶瓷体系。阳离子扩散决速的陶瓷体系(如 Y_2O_3 、YSZ 和 BaTiO_3)与阴离子扩散决速的陶瓷体系(如 ZnO 和 TiO_2 等)在烧结过程中具有不同的动力学特征, 分别在陶瓷材料的致密化过程中起着关键作用。例如, YSZ 具有较高的氧空位浓度, 使得氧离子可以快速迁移, 而相对较慢的阳离子扩散就成为决速环节。与阳离子扩散决速体系相比, 大多数陶瓷材料的物质扩散过程则主要受阴离子(如氧离子)控制, 氧离子的扩散速率通常决定了烧结过程的速率和最终的致密化效果。

7) 非氧化物陶瓷体系和难熔金属的粉末冶金体系。如 $\text{SiC}^{[21]}$ 、 $\text{AlN}^{[22]}$ 、钨^[28-29]、钼^[30]、钨铼合金^[31]体系等, 这些材料与氧化物陶瓷相比, 具有更高的熔点和热稳定性, 传统的烧结方法无法实现高致密度, 通常需要借助两步烧结技术或特定的助剂来克服材料的高熔点和低扩散性等问题。Lee 等^[21]使用平均粒径约为 20 nm 的 SiC 粉体, 在 $T_1=1750^\circ\text{C}$ 、 $T_2=1550^\circ\text{C}$ 和 $t_2=8\text{h}$ 的条件下获得了平均晶粒尺寸 40 nm 的纳米晶 SiC 陶瓷。Li 等^[29]采用钨酸铵分解-还原法制备的纳米钨粉和干压成型, 在 $T_1=1200^\circ\text{C}$ 、 $T_2=1150^\circ\text{C}$ 和 $t_2=10\text{h}$ 的两步法烧结条件下, 可以获得相对密度 99.3%、平均晶粒尺寸 290 nm 的超细晶钨烧结体。两步法烧结制备的超细钨烧结体的硬度和韦伯模数分别为 7.8 GPa 和 30, 相较于无压烧结钨样品(硬度 5.8 GPa, 韦伯模数 13)有大幅提高。

两步法烧结对上述众多材料的适用性, 表明其工作机理与化学成分关系不大, 而是从微结构的角度起作用。

2 两步法烧结的物理机制

两步法烧结受到广泛研究最重要的原因就是可以在实现致密化的同时抑制烧结末期的快速晶粒长大。要研究两步法烧结的物理机制, 就必须正确认识陶瓷烧结后期致密化与晶粒长大的动力学机制。对于陶瓷烧结, 其传质主要有表面扩散、以表面为扩散源的晶格扩散、蒸发-凝聚、晶界扩散、以晶界为扩散源的晶格扩散和塑性流动这 6 种形式。而前 3 种均不能引起颗粒中心间距的减小, 对致密化没有贡献。而塑性流动需要借助位错滑移, 主要出现在粉末冶金中, 陶瓷材料中几乎不存在。因此, 对

烧结中后期, 决定陶瓷致密化行为最重要的机理就是以晶界为扩散源的晶界扩散和晶格扩散。对于超细晶纳米晶陶瓷, 其晶界含量相对较高, 加之晶界扩散速率一般高于晶格扩散, 可以认为主导致密化的传质机制就是晶界扩散(这也在许多研究晶界扩散和晶格扩散的模拟计算和实验中被证实^[34-37])。对同一材料体系, 可以假设晶界扩散系数的激活能在一定温度范围内保持不变, 其数值大小和晶界迁移激活能相近。

陶瓷材料中晶粒生长是通过弯曲界面提供的指向曲率中心的压力差驱动的。在正常晶粒长大理论中只考虑了双晶粒晶界的迁移, 而忽视了更低维度的晶界结构, 这在以往使用高温烧结的具有较大晶粒尺寸的致密陶瓷材料中是往往是适用的。但在低温烧结的细晶陶瓷材料中, 由于晶粒的减小使得低维晶界结构含量迅速上升, 晶粒长大是否仍符合正常晶粒长大理论所描述的双晶粒晶界迁移的结论, 仍有待讨论。因此, 为了明确晶粒生长的动力学机制, 下面将简要论述双晶粒晶界、三叉晶界线和四叉晶界结迁移在晶粒生长动力学上的竞争。如果平均晶粒尺寸 G_{avg} 是由晶界迁移 M_b 主导的, 则由弯曲界面上的毛细管力 $2\gamma/G$ (γ 为界面能)驱动的晶粒生长速度^[38]为

$$\frac{dG}{dt} = 2M_b\gamma\left(\frac{1}{G_{\text{cr}}} - \frac{1}{G}\right) \quad (1)$$

其中: G_{cr} 为时间 t 时刻既不生长、也不收缩的临界晶粒尺寸, 它建立了一个化学势 $2\gamma/G_{\text{cr}}$ 用以确保物质守恒。通常使用的陶瓷均为多晶材料, 多晶中的晶粒生长需要整个晶界网络的整体移动, 这不仅包含了双晶粒晶界, 还包括一些更低维的三叉晶界线和四叉晶界结。如果这些更低维度的晶界结构比双晶粒晶界迁移更慢, 晶界网络就会被这些慢迁移的结构钉扎住, 从而抑制晶粒生长^[39-40]。因此, 有必要考虑三叉晶界线和四叉晶界结对晶粒生长动力学的影响。若晶粒生长由三叉晶界线迁移 M_t 主导, 假设 G^2 区域上的驱动力全部作用在三叉晶界线上, 该线的有效面积为 Ga (a 为原子间距), 则式(1)可以写为

$$\frac{dG}{dt} = 2M_t\gamma\left(\frac{G}{a}\right)\left(\frac{1}{G_{\text{cr}}} - \frac{1}{G}\right) \quad (2)$$

类似地, 若晶粒生长由四叉晶界结迁移 M_j 主导, 假设 G^2 区域上的驱动力全部作用在四叉晶界点上, 该点有效面积为 a^2 (a 为原子间距), 则式(1)可以写为

$$\frac{dG}{dt} = 2M_j \gamma \left(\frac{G}{a} \right)^2 \left(\frac{1}{G_{cr}} - \frac{1}{G} \right) \quad (3)$$

对比式(3), 可以发现存在一个依赖于晶界结构的有效迁移率 $M(G/a)^\alpha$, 其中指数 α 可取 0、1、2, 对应不同晶界结构。当 $\alpha = 0$ 时, 晶粒生长受双晶粒晶界控制; $\alpha = 1$ 时, 晶粒生长受三叉晶界线控制; $\alpha = 2$ 时, 晶粒生长受四叉晶界结控制。实际上, α 也可以取-1, 这时对应的晶粒生长机制为 Ostwald 熟化。那么广义的 LSW–Hillert 晶粒生长控制方程可以写为

$$\frac{dG}{dt} = 2M \gamma \left(\frac{G}{a} \right)^\alpha \left(\frac{1}{G_{cr}} - \frac{1}{G} \right) \quad (4)$$

在同时考虑上述 3 种晶界结构时, 假设晶粒生长速度相同, 这 3 种晶界结构受总的驱动力 $2\gamma(1/G_{cr}-1/G)$, 则式(1)可以写为

$$\frac{dG}{dt} = 2\gamma \left(\frac{1}{M_b} + \frac{a}{M_l G} + \frac{a^2}{M_j G^2} \right)^{-1} \left(\frac{1}{G_{cr}} - \frac{1}{G} \right) \quad (5)$$

由式(5)可知, 控制晶粒生长机制的转变是由有效迁移率(M_b , $M_l G/a$, $M_j G^2/a^2$)决定的。由于 $G \gg a$, 只有在非常小的 M_l 或 M_j 下才能实现三叉晶界线或四叉晶界结迁移对晶粒生长的控制。为了估计晶粒生长的控制机制, 采用平均场理论, 假设 $(1/G_{cr}-1/G)$ 与 $1/G$ 处于同一数量级。因此, 若 $G^2 \sim \gamma M_b t$, 则晶粒生长受双晶粒晶界控制; 若 $Ga \sim \gamma M_l t$, 则晶粒生长受三叉晶界线控制; 若 $a^2 \ln(G/G_0) \sim \gamma M_j t$, 则晶粒生长受四叉晶界点控制。在 3 种结构共同控制的情况下, 晶粒生长预计会经历几个不同结构控制的过渡阶段。但由于三叉晶界线和四叉晶界点随晶粒长大浓度迅速下降, 晶粒生长最终都会回到双晶粒晶界控制的抛物线规律。在致密陶瓷中, 晶粒生长的抛物线规律已经被多次证实^[25, 41–43](如掺杂的 Y_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2)。

Wang 等^[12–13]在 2006 年发表的 2 篇系列文章中推测, 两步烧结的机理为三叉/四叉晶界迁移率具有相较于晶界迁移率和晶界扩散系数(更高的表观激活能(机理示意图如图 1b 所示), 从而能够在较低温度下钉扎晶粒生长, 并允许活跃的晶界扩散来完成烧结致密化。

根据这一机理, 晶粒生长(即三维晶界网络的演化)在高温下由激活能较小的二维晶界面控制, 在低温下由激活能较大的三叉/四叉晶界控制, 因此, 在某一温度下会发生表观迁移率的突变。为研究这一机制, Dong 等^[25, 32]选择了立方 YSZ 陶瓷作为模型。

立方 YSZ 陶瓷具有萤石结构, 可以固溶大量阳离子, 使得晶粒生长对缺陷和杂质不敏感^[44]; 其高对称的立方结构表现出较强的各项同性, 在立方 YSZ 中尚未见到有晶界面化(这可能会影响晶粒生长的热力学和动力学, 通常伴随晶粒异常长大现象)的相关报道; 相对于四方 YSZ, 立方 YSZ 的溶质阻力更小, 晶粒生长更快^[25–27], 两步法烧结抑制晶粒生长的效果更好。

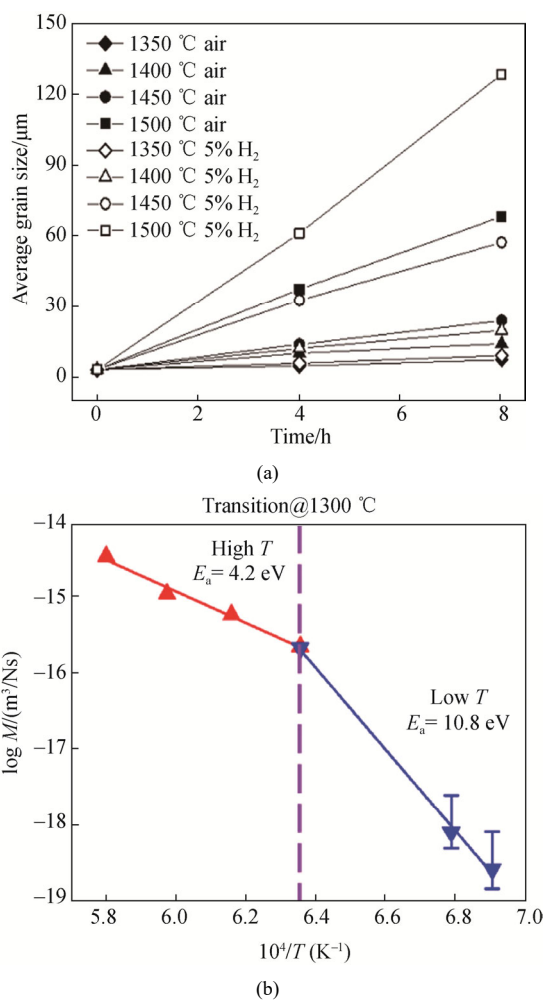


图 3 (a)致密的立方 YSZ 陶瓷晶粒生长的抛物线规律^[25]
(b)致密立方 YSZ 陶瓷在 1300 °C 左右的晶界迁移率突变^[32]

Fig. 3 (a)Parabolic law of grain growth in dense cubic YSZ ceramics^[25]; (b)Grain boundary mobility transition in dense cubic YSZ ceramic at 1300 °C^[32]

Dong 等^[25]验证了致密的立方 YSZ 陶瓷在高温 (1350~1500 °C)下和多种气氛中晶粒生长的抛物线规律(即满足正常晶粒生长), 并将两步法烧结制备的细晶纳米晶陶瓷($T_1=1290$ °C、 $T_2=1200$ °C、 $t_2=16$ h)在 T_2 温度附近进行长达 500 h 至 1000 h 的热处理实

验,发现其在低于 1300 °C 的温度区间内晶粒生长速率大幅变慢^[32]。如图 3b 所示,按照晶粒生长的抛物线规律计算出的晶界迁移率在高温区间满足阿伦尼乌斯关系,表观激活能 E_a 为 4.2 eV,但在 1300 °C 以下时迅速下降,具有高达 10.8 eV 的极高表观激活能。因此,即便 T_1 和 T_2 只相差 90 °C,其晶粒生长也得到了非常有效的抑制,这也直接从实验数据方面证实了两步法烧结在低温区间晶界迁移率突变的物理机制:低温下三叉/四叉晶界引起的高晶界迁移激活能钉扎了晶粒生长,同时允许较低激活能的晶界扩散来缓慢完成致密化。

3 两步烧结样品的晶粒尺寸均匀性

细晶尺寸为纳米材料带来了许多优异的力学和功能特性,引起了人们的广泛关注。然而,能够保持材料可靠性的尺寸分布均匀性却少有研究。这一方面是因为晶粒尺寸分布的均匀性往往难以在实验中精准测量和量化;另一方面也是因为大多数研究更多关注材料的平均晶粒尺寸和其力学或功能特性,而较少关注尺寸分布的均匀性对材料性能的影响。但晶粒尺寸分布的均匀性不容忽视,由瞬时或缓慢失效引起的机械、电气、电介质等故障通常发生在材料最薄弱的部位,这些部位通常与晶粒或晶界在微观结构或化学性质上的不均匀性有关。如果能最大限度地降低晶粒尺寸的分散性,使大部分晶粒在微观结构上是相似的,就能使材料的可靠性有一定程度的提高。

根据 Hillert 提出的遵循平均场理论的预测^[38,45],在正常晶粒生长时(所有晶界的能量和迁移率一致,晶粒生长遵循抛物线规律),晶粒尺寸分布的标准差 Σ 与平均晶粒尺寸 G_{avg} 的比值理论上为 $\sigma = \Sigma/G_{avg} = 0.354$ 。由于实际材料中各晶界能量和迁移率不完全一致,因而其比值 σ 应该更大。如果用幂次规律来描述晶粒生长

$$G_{avg}^n - G_0^n = At \quad (6)$$

式中: A 是与材料、温度相关的常数; n 与式(4)中的指数 α 有对应关系($n=2-\alpha$)。 $n=3$ 时对应 Ostwald 熟化; $n=2$ 时对应正常晶粒生长的抛物线规律。由于 σ 随 n 的增加而减小^[46],那么要实现更均匀的尺寸分布(更小的 σ),就必须引入更高幂次的晶粒生长,也就是引入相对于双晶粒晶界($\alpha=0$)钉扎作用更强的晶粒生长控制机制。

致密陶瓷的晶粒生长大多遵循抛物线规律;而多孔陶瓷由于气孔的钉扎作用,通常其晶粒生长指

数 $n \geq 3$,其晶粒尺寸分布的 σ 值要小于 Hillert 预测的理论极限,但这只适用于烧结中期时颗粒被烧结颈相连却仍被连通孔所分隔开的烧结体。如果能够将烧结中期的超均匀的晶界网络结构保持到烧结末期,那么就有希望制备出比 Hillert 预测的理论极限更均匀的陶瓷烧结体。但随着开放的连通孔演变为孤立气孔,也就是进入烧结末期,这种均匀结构会被打破。为了获得致密陶瓷,通常需要将材料在较高的烧结温度下保温一段时间来实现致密化,这会导致幂次较低的晶粒生长,更加剧了烧结末期晶粒尺寸分布的不均匀趋势。

两步法烧结很明显地契合冻结烧结末期晶界网络,引入高幂次晶粒生长的需求。由于低温下三叉/四叉晶界的强钉扎作用,两步法烧结可以在 T_2 温度下最大化保留 T_1 温度时的晶界网络,抑制烧结末期的晶粒生长而不影响陶瓷的致密化进程。如图 4a~图 4d 所示,使用两步法烧结实现了比 Hillert 极限更低的 σ 值^[46],这表明两步法烧结对获取突破 Hillert 极限的超均匀细晶材料是有益的。实际上,在 Dong 等^[32]研究立方 YSZ 陶瓷的晶界迁移率突变时已经发现低温下其晶粒生长偏离了抛物线规律(如图 4),其在 1200 °C 时 $n=4.9$ 、1175 °C 时, $n=6.7$,这些指数都远远大于正常晶粒生长所对应的 $n=2$,这也说明在低温下烧结中期晶粒生长的高幂次指数在烧结后期也很好地的保持了下来。

根据以往对材料烧结过程的研究^[47-48],在烧结初期,因为表面扩散驱动的颗粒粗化与烧结颈的形成反过来促进了颗粒重排,开气孔尺寸、气孔尺寸与晶粒尺寸比值的 σ 值迅速减小,这个过程在颗粒间相互紧密连接时结束,理论上在相对密度 $\rho \approx 0.64$ (大小完全相同球体的随机紧密堆积密度^[49])时发生,但实际材料的颗粒大小并不完全一致,这个密度值通常会更高一些;随后进入烧结中期,由表面扩散驱动,颗粒相对于气孔进一步粗化,气孔逐渐变为热力学不稳定状态;随着密度增加,烧结进入末期,需要通过晶界扩散来实现致密化,但这样的代价是会同时发生晶粒正常长大从而导致 σ 增大,除非使用两步法烧结。因此,烧结初期的均匀化也是减小 σ 的重要手段——选择合适的 T_1 温度完成烧结初期的均匀化;随后在较低的 T_2 温度下冻结微观结构网络完成致密化,即便初始粉体/素坯的 σ 值较高,也可以获得具有更低 σ 值的纳米细晶材料,如图 4e~图 4l 所示,以尺寸均匀性相对较差的初始粉体,通过两步法烧结制备出了尺寸均匀性更好的

致密陶瓷。这也说明，两步烧结陶瓷样品最终的分布均匀性是在 T_1 温度下通过烧结初期和中期所带

来的微观结构网络均匀化和 T_2 温度下微观结构网络的冻结共同作用的结果。

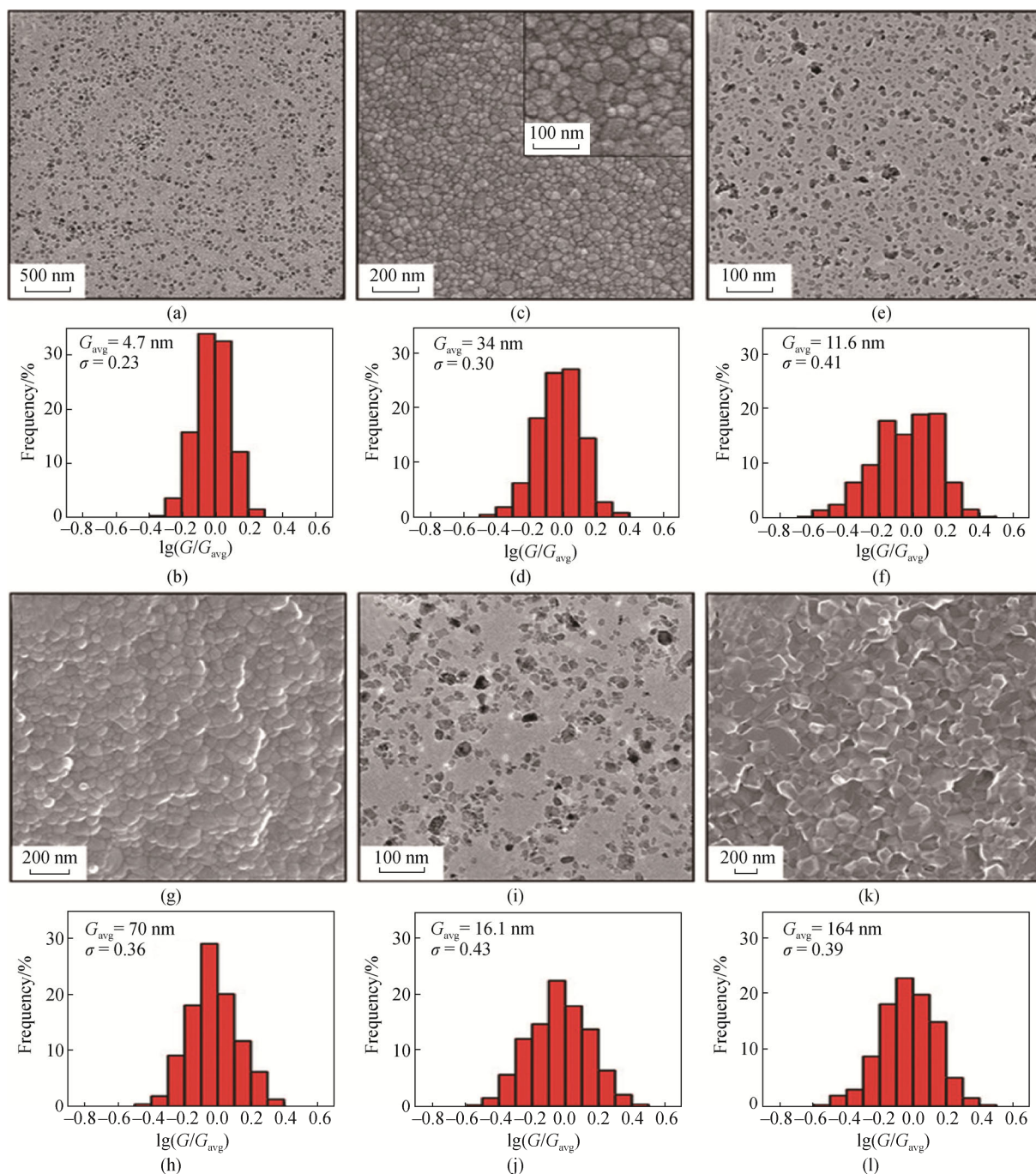


图4 采用不同起始 Al_2O_3 粉体制备的两步法烧结块体^[46]。(a, b) 4.7 nm Al_2O_3 粉体, (c, d) 使用 4.7 nm Al_2O_3 粉体, $T_1 = 1150^\circ\text{C}$ 不保温, $T_2 = 1025^\circ\text{C}$ 保温 40 h 得到的致密块体, (c) 中的放大插图显示没有气孔, (e, f) 11.6 nm Al_2O_3 粉体, (g, h) 使用 11.6 nm Al_2O_3 粉体, $T_1 = 1200^\circ\text{C}$ 不保温, $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ 保温 20 h 得到的致密块体, (i, j) 16.1 nm Al_2O_3 粉体, (k, l) 使用 16.1 nm Al_2O_3 粉体, $T_1 = 1275^\circ\text{C}$ 不保温, $T_2 = 1075^\circ\text{C}$ 保温 20 h 得到的致密块体的显微图像与粒径分布直方图

Fig. 4 Two-step sintered nanocrystalline bulk Al_2O_3 with different starting powders^[46]. Micrographs and normalized grain size histograms of a, b) 4.7 nm Al_2O_3 powders and c, d) dense two-step sintered Al_2O_3 reaching 1150°C (T_1) without holding and then held at 1025°C (T_2) for 40 h using 4.7 nm Al_2O_3 powders; inset in (c): enlarged section showing absence of porosity. Corresponding micrographs and histograms of e, f) 11.6 nm Al_2O_3 powders and g, h) dense two-step sintered Al_2O_3 reaching 1200°C (T_1) without holding and then held at 1000°C (T_2) for 20 h using 11.6 nm Al_2O_3 powders. Similar micrographs and histograms of i, j) 16.1 nm Al_2O_3 powders and k, l) dense two-step sintered Al_2O_3 reaching 1275°C (T_1) without holding and then held at 1075°C (T_2) for 20 h using 16.1 nm Al_2O_3 powders

两步法烧结在 T_2 得到的超均匀细晶结构可能不是稳态, 而是一种瞬态。Dong 等^[32]对两步法烧结得到的立方 YSZ($T_1=1290\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_2=16\text{ h}$ 、 $G_{\text{avg}}=0.49\text{ }\mu\text{m}$) 在 $1175\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 500 h 后发现, 尽管平均晶粒尺寸仍然很小($G_{\text{avg}}=0.85\text{ }\mu\text{m}$), 但两步法烧结样品原本晶粒尺寸的超均匀性被破坏了(σ 值由 0.43 增大至 0.55), 并且在退火后样品的不同区域同时出现了大量细小晶粒团簇(如图 5b)和大晶粒团簇(如图 5c)。特别是, 由于小晶粒团簇尺寸小于 200 nm , 远小于退火前的平均晶粒尺寸 $0.49\text{ }\mu\text{m}$, 因此, 这种异常晶粒结构不可能来源于退火前的样品, 这种异常晶粒结构有别于文献中报道的异常晶粒长大(通常是在相对细小的基体中出现一个极大的晶粒^[50])。晶粒的异常长大通常归因于少数特殊结构晶界的高迁移率(由晶界处的杂质或溶质原子偏析等导致的)。任何具有一个或多个这样高迁移率晶界的晶粒可以通过吞没附近小晶粒来长大, 而

随着异常长大的进行, 晶粒尺寸对比愈加悬殊, 驱动力也随之增加。更重要的是, 由于晶界迁移过程中会积累大量杂质, 晶界迁移率的对比更加显著; 但上述情况根本不适用于小晶粒簇的情况, 特别是不适用于平均晶粒尺寸变化很小的低温下长时间保样品。因为单个不迁移或迁移率极低的晶界并不能使晶粒收缩, 随着时间的推移, 它们还会被迁移率高的晶界吞没。如果晶粒簇中的晶粒要收缩, 那么组成晶粒簇的每个晶粒都必须具有一些不迁移/低迁移率的晶界, 但这种情况发生的概率特别低。假设找到一个不迁移晶界的概率为 p , 那么 N 个这样的晶界结合在一起的概率为 p^N 。对于 $p \ll 1$, $N \gg 1$, 这种不迁移/低迁移率晶界结合形成异常收缩的小晶粒簇的概率与高迁移率晶界形成异常长大的大晶粒簇相比可以忽略不计。这是在萤石类陶瓷中首次观察的小晶粒团簇, 其形成的具体原因尚不清楚。

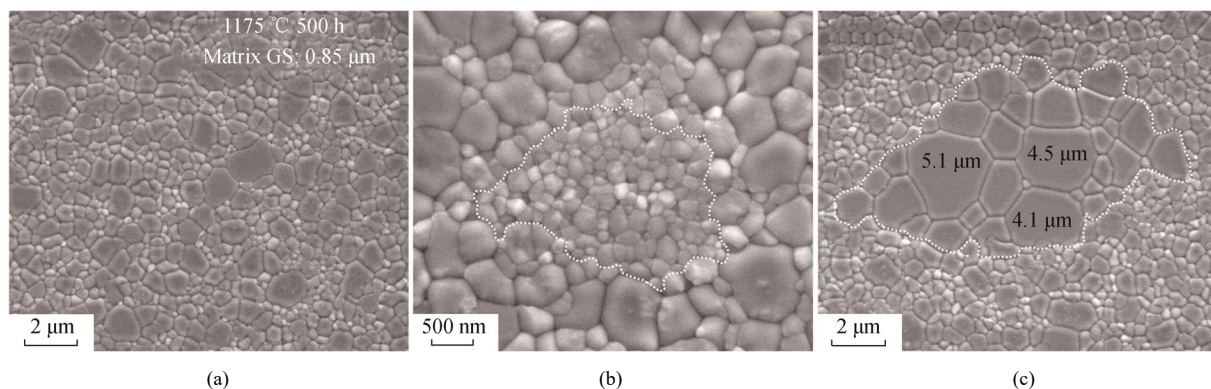


图 5 两步烧结的立方 YSZ 在 $1175\text{ }^\circ\text{C}$ 经过 500 h 保温后出现异常晶粒结构, (a-c) 为同一样品不同区域的显微结构^[32]
Fig. 5 Abnormal microstructure in two-step sintered sample after 500 h annealing at $1175\text{ }^\circ\text{C}$, micrographs of different regions of the same sample were shown in (a-c)^[32]

4 总结与展望

两步法烧结因其简单易行、对设备要求低、能够有效抑制烧结末期的快速晶粒长大等优点, 在制备超细纳米晶陶瓷上具有独特优势。其对众多材料体系的适用性说明两步法烧结的作用机理与化学成分的关系不大, 而更有可能是与微观结构有关。对立方 YSZ 陶瓷晶粒生长的研究发现了低温下晶界迁移率突变的现象, 这有力证实了两步法烧结低温下三叉/四叉晶界迁移相比于晶界迁移率和晶界扩散系数有更高表观活化能的物理机制。此外, T_1 温度下通过烧结初期和中期所带来的微观结构网络均匀化和 T_2 温度下微观结构网络的冻结提高了两步法样品的晶粒尺寸分布均匀性, 这对于纳米材料的

工程应用可靠性有重要意义。

然而目前对两步法烧结的研究仍存在一些重要的科学问题亟需解决:

1) 对两步法烧结更深入的机理研究。目前, 两步法烧结研究主要集中在拓展不同的陶瓷材料体系, 通过大量摸索合适的烧结条件, 得到较高致密度的烧结体, 经验性强, 理论深度不足, 特别是对于模型材料(如氧化铝、氧化锆等重要的结构陶瓷材料)开展的深入、机理性研究较少。特别是对于两步法烧结参数的选择, 如第一步烧结的温度 T_1 , 第一步烧结是否需要保温(t_1), 第一步烧结需要达到的临界密度 ρ_c ; 第二步烧结的温度 T_2 与保温时间 t_2 等, 仍需要猜测与实验摸索。

2) 开发适配于两步法烧结的成型方法。由于两

步法烧结对坯体质量的要求很高,其主要是通过干压或干压结合冷等静压方法成型,但干压成型在大样品中易产生分层、微裂纹等缺陷,开发适配于两步法烧结的成型方法具有重要意义。

3) 两步法烧结还可与其它烧结技术相结合。如制备透明陶瓷(如镁铝尖晶石陶瓷等)最广泛的烧结工艺就是无压烧结与热等静压相结合。两步法无压预烧可以大幅度降低达到闭气孔陶瓷的平均晶粒尺寸和热等静压的烧结温度(即降低热等静压处理中晶粒长大的幅度),对最终样品的力学性能的提升具有重要意义。因此,两步法无压预烧结合热等静压后处理技术是一种有广阔应用前景的新型陶瓷制备技术。

4) 两步法烧结大尺寸样品的宏观力学性能和构效关系的研究。此前两步法烧结研究由于花费了大量精力摸索参数,缺乏合适的成型方法,难以去除坯体和烧结体的缺陷,难以获得高质量、大尺寸的坯体。因此,两步法烧结后续的研究需要着重关注其对烧结致密样品的宏观性能(如抗弯强度、断裂韧性等)研究,这也最终决定了两步法烧结能否走向更多的产业应用。

总之,更深入的机理、烧结参数的合理选择、多种成型方法的开发、与其它烧结技术的结合、宏观性能的研究等会对两步法制备超均匀纳米晶和细晶材料产生深远影响。

参考文献:

- [1] CHOOKAJORN T, MURDOCH H A, SCHUH C A. Design of stable nanocrystalline alloys[J]. *Science*, 2012, 337(6097): 951–954.
- [2] CURRY J F, BABUSKA T F, FURNISH T A, et al. Achieving ultralow wear with stable nanocrystalline metals[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(32): e1802026.
- [3] ZHOU X, LI X Y, LU K. Enhanced thermal stability of nanograin metals below a critical grain size[J]. *Science*, 2018, 360(6388): 526–530.
- [4] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850 °C[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(11): 3556–3559.
- [5] GUO J, GUO H Z, BAKER A L, et al. Cold sintering: A paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(38): 11457–11461.
- [6] WANG C W, PING W W, BAI Q, et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds[J]. *Science*, 2020, 368(6490): 521–526.
- [7] XIE Z P, LI S, AN L N. A novel oscillatory pressure-assisted hot pressing for preparation of high-performance ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(4): 1012–1015.
- [8] NIE J Y, ZHANG Y Y, CHAN J M, et al. Two-step flash sintering of ZnO: Fast densification with suppressed grain growth[J]. *Scr Mater*, 2017, 141: 6–9.
- [9] SUN N J, ZHU T B, ZHANG Y H, et al. Ultrafine-grained WC-based ceramics prepared via two-step oscillatory pressure sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(5): 3083–3093.
- [10] ZHAO R S, YANG H B, LIU X T, et al. Grain size refinement of additive manufactured Ce-TZP ceramics by coupled two-step pre-sintering and HIP[J]. *J Adv Ceram*, 2024, 13(5): 621–629.
- [11] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404(6774): 168–171.
- [12] WANG X H, CHEN P L, CHEN I W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(2): 431–437.
- [13] WANG X H, DENG X Y, BAI H L, et al. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: $BaTiO_3$ and Ni-Cu-Zn ferrite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(2): 438–443.
- [14] MAZAHARI M, SIMCHI A, GOLESTANI-FARD F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(15): 2933–2939.
- [15] MAZAHARI M, VALEFI M, HESABI Z R, et al. Two-step sintering of nanocrystalline $8Y_2O_3$ stabilized ZrO_2 synthesized by glycine nitrate process[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(1): 13–20.
- [16] CAO W B, MAO X, YUAN Y, et al. Sintering kinetics of disperse ultrafine equiaxed $\alpha-Al_2O_3$ nanoparticles[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 4005–4013.
- [17] MAZAHARI M, RAZAVI HESABI Z, SADRNEZHAAD S K. Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation[J]. *Scr Mater*, 2008, 59(2): 139–142.
- [18] DURÁN P, CAPEL F, TARTAJ J, et al. A strategic two-stage low-temperature thermal processing leading to fully dense and fine-grained doped-ZnO varistors[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(2): 137–141.
- [19] WANG X H, DENG X Y, WEN H, et al. Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nanograin Barium titanate ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(16): 162902.
- [20] ZHAO Q C, GONG H L, WANG X H, et al. Superior reliability via two-step sintering: Barium titanate ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(1): 191–197.
- [21] LEE Y I, KIM Y W, MITOMO M, et al. Fabrication of dense nanostructured silicon carbide ceramics through two-step sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(10): 1803–1805.
- [22] JIANG H, WANG X H, LEI W, et al. Effects of two-step sintering on thermal and mechanical properties of aluminum nitride ceramics by impedance spectroscopy analysis[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2–3): 249–254.
- [23] LUKIĆ M, STOJANOVIĆ Z, ŠKAPIN S D, et al. Dense fine-grained biphasic calcium phosphate (BCP) bioceramics designed by two-step sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(1–2): 19–27.
- [24] LÓH N J, SIMÃO L, FALLER C A, et al. A review of two-step sintering for ceramics[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(11): 12556–12572.
- [25] DONG Y H, WANG H R, CHEN I W. Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: I. grain growth study[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(3): 876–886.
- [26] LEE I G, CHEN I W. Sintering and grain growth in tetragonal and cubic zirconia[M]//Sintering '87. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988: 340–345.
- [27] MATSUI K. Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals[J]. *Acta Mater*, 2008, 56(6): 1315–1325.

- [28] LI X Y, ZHANG L, DONG Y H, et al. Pressureless two-step sintering of ultrafine-grained tungsten[J]. *Acta Mater*, 2020, 186: 116–123.
- [29] LI X Y, ZHANG L, DONG Y H, et al. Towards pressureless sintering of nanocrystalline tungsten[J]. *Acta Mater*, 2021, 220: 117344.
- [30] QUE Z Y, WEI Z C, LI X Y, et al. Pressureless two-step sintering of ultrafine-grained refractory metals: Tungsten-rhenium and molybdenum[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 126: 203–214.
- [31] QUE Z Y, LI X Y, ZHANG L, et al. Resolving the sintering conundrum of high-rhenium tungsten alloys[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 166: 78–85.
- [32] DONG Y H, CHEN I W. Mobility transition at grain boundaries in two-step sintered 8mol% yttria-stabilized zirconia[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(5): 1857–1869.
- [33] GUO R Y, CAO W B, MAO X, et al. Selective corrosion preparation and sintering of disperse α -Al₂O₃ nanoparticles[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(11): 3556–3560.
- [34] MOHAMMADZADEH R, MOHAMMADZADEH M. Grain boundary and lattice diffusion in nanocrystal α -iron: An atomistic simulation study[J]. *Phys A Stat Mech Appl*, 2017, 482: 56–64.
- [35] SCHWEIZER P, SHARMA A, PETHÖ L, et al. Atomic scale volume and grain boundary diffusion elucidated by *in situ* STEM[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 7601.
- [36] SWAROOP S, KILO M, ARGIRUSIS C, et al. Lattice and grain boundary diffusion of cations in 3YTZ analyzed using SIMS[J]. *Acta Mater*, 2005, 53(19): 4975–4985.
- [37] WÜRSCHUM R, HERTH S, BROSSMANN U. Diffusion in nanocrystalline metals and alloys—A status report[J]. *Adv Eng Mater*, 2003, 5(5): 365–372.
- [38] HILLERT M. On the theory of normal and abnormal grain growth[J]. *Acta Metall*, 1965, 13(3): 227–238.
- [39] CZUBAYKO U, SURSAEVA V G, GOTTSTEIN G, et al. Influence of triple junctions on grain boundary motion[J]. *Acta Mater*, 1998, 46(16): 5863–5871.
- [40] GOTTSTEIN G, SHVINDLERMAN L S. Grain boundary junction engineering[J]. *Ser Mater*, 2006, 54(6): 1065–1070.
- [41] CHEN P L, CHEN I W. Role of defect interaction in boundary mobility and cation diffusivity of CeO₂[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(9): 2289–2297.
- [42] CHEN P L, CHEN I W. Grain growth in CeO₂: Dopant effects, defect mechanism, and solute drag[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(7): 1793–1800.
- [43] CHEN P L, CHEN I W. Grain boundary mobility in Y₂O₃: Defect mechanism and dopant effects[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(7): 1801–1809.
- [44] DONG Y H, QI L, LI J, et al. A computational study of yttria-stabilized zirconia: I. using crystal chemistry to search for the ground state on a glassy energy landscape[EB/OL]. 2017: arXiv: 1701.05089. <http://arxiv.org/abs/1701.05089>
- [45] LIFSHTIZ I M, SLYOZOV V V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. *J Phys Chem Solids*, 1961, 19(1–2): 35–50.
- [46] DONG Y H, YANG H B, ZHANG L, et al. Ultra-uniform nanocrystalline materials via two-step sintering[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(1): 2007750.
- [47] CHEN P L, CHEN I W. Sintering of fine oxide powders: I, microstructural evolution[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(12): 3129–3141.
- [48] CHEN P L, CHEN I W. Sintering of fine oxide powders: II, sintering mechanisms[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(3): 637–645.
- [49] SCOTT G D, KILGOUR D M. The density of random close packing of spheres[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1969, 2(6): 863–866.
- [50] LEE B K, CHUNG S Y, KANG S J L. Grain boundary faceting and abnormal grain growth in BaTiO₃[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(7): 1575–1580.

Research Progress on Mechanisms of Two-Step Sintering for Synthesis of Nanocrystalline Materials

CHENG Shichang, LI Hengyi, WANG Changan, DONG Yanhao

(State Key Laboratory of New Ceramic Materials, School of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Extended Abstract

Nanocrystalline materials with superior performance have attracted much attention due to their average grain size. In recent years, the sintering technology for ceramic materials has developed rapidly, including techniques such as hot isostatic pressing (HIP), spark plasma sintering (SPS), flash sintering, cold sintering, oscillation pressure sintering (OPS), and ultra-fast ultra-high temperature sintering. These techniques can significantly promote densification process, optimize microstructure, and effectively enhance mechanical and functional properties of ceramics. Among these, two-step sintering has gained widespread attention due to its simplicity, low equipment requirements, and effectiveness in suppressing rapid grain growth during the final sintering stage. These unique advantages make two-step sintering method suitable to prepare ultrafine nanocrystalline ceramics of various materials and flexible to combine with other sintering techniques (such as two-step flash sintering and two-step oscillation pressure sintering). In two-step sintering procedure, the first step uses a high temperature T_1 without holding or for a short holding time to force the pores in green body to shrink relative to the size of grain and thus become thermodynamically unstable. In the following second step, a lower temperature T_2 and a longer holding time t_2 (typically 10–20 hours) are used to complete the densification, while effectively suppressing grain growth. Compared to the conventional sintering method, the two-step sintering method becomes a challenge mainly because the densification and grain growth processes share the similar thermodynamic driving forces and kinetic processes.

After over twenty years of development, two-step sintering has been extended to a variety of materials like Y_2O_3 , cubic/tetragonal yttria-stabilized zirconia (YSZ), Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , BaTiO_3 , SiC , AlN , hydroxyapatite, W, Mo, etc.. These successful applications in different materials indicate that its mechanism could be more likely to relate to the microstructures rather than the chemical composition.

The mechanism of two-step sintering is presumed to be that the junction mobility of 3-grain line or 4-grain junction with a higher apparent activation energy, compared to 2-grain boundary mobility and grain boundary diffusivity. This enables a grain growth to be pinned at lower temperatures and allows an active grain boundary diffusion to achieve densification during sintering. According to this mechanism, grain growth (i.e., the evolution of the 3-dimensional grain boundary network) is controlled by the lower activation energy of the grain boundary mobility at high temperatures and by the higher activation energy of the junction mobility at low temperatures. Consequently, an apparent mobility transition occurs at a certain temperature, which is observed in 8YSZ. The grain boundary mobility calculated according to the parabolic law of grain growth follows the Arrhenius relationship in the high temperature range with an apparent activation energy (E_a) of 4.2 eV. However, it rapidly decreases at $< 1300^\circ\text{C}$, exhibiting an extremely high apparent activation energy of 10.8 eV. This also directly confirms the mechanism of two-step sintering.

Material performance failures typically occur at the weakest areas, which are often related to the microstructural or chemical inhomogeneity. The reliability of nanocrystalline material can be improved to some extent *via* narrowing the grain size distribution in microstructure. Two-step sintering can freeze the grain boundary network in the final sintering stage, introducing grain growth with a higher exponent. Two-step sintering can fabricate nanocrystalline ceramics with a narrower grain size distribution than Hillert's theoretical prediction *via* uniformizing microstructural network during the initial and intermediate sintering stages at T_1 and freezing the microstructural network at T_2 .

Summary and prospects Two-step sintering offers unique advantages for fabricating ultrafine nanocrystalline ceramics due to its simplicity, low equipment requirements, and effective suppression of rapid grain growth during the final sintering stage. This review represents the research background of two-step sintering, thus clarifying its suitability towards various materials. The related mechanisms behind the suppression of rapid grain growth and the uniformity of the grain size distribution are described. The grain boundary mobility transition at a low temperature is the most important mechanism of two-step sintering. In addition, the uniformization of the microstructural network during the initial and intermediate sintering stages at T_1 and the freezing of the microstructural network at T_2 are important reasons for the uniformity of two-step sintered samples. The two-step sintering needs a further research on its mechanisms, guidance on the selection of sintering parameters, development of more suitable molding techniques, combination with other sintering techniques and investigation on the macroscopic mechanical properties of large-sized samples.

Keywords two-step sintering; nanocrystalline ceramics; microstructure; grain growth; grain boundary mobility