

引用:孙奕彬,刘兵. 陶瓷冷烧结技术的研究现状及发展趋势[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2025,38(3):383-392.

Citation:SUN Yibin,LIU Bing. Research status and development trend of cold sintering techniques in ceramics[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition),2025,38(3):383-392.

文章编号 1672-6634(2025)03-0383-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024090012

陶瓷冷烧结技术的研究现状及发展趋势

孙奕彬,刘兵

(杭州电子科技大学 电子信息学院,浙江 杭州 310018)

摘要 冷烧结是一种新型超低温陶瓷制备概念,是在低于 300 °C 下,结合溶剂引入、单轴压力加压及适度加热等手段,实现陶瓷及其它复合材料的致密化烧结。冷烧结的主体思想是利用机械-化学耦合效应取代高温烧结提供驱动力,改善烧结传质过程,实现超低温条件下颗粒压实和致密化,是我国产业发展全面绿色转型,落实“双碳”目标的重点发展方向。综述了冷烧结技术的烧结机理及其在微波介质陶瓷、透明陶瓷、结构陶瓷领域中的应用,重点阐述了各领域具体陶瓷组分的制备工艺、性能与应用前景。随着技术的不断发展和完善,冷烧结技术有望在各个领域发挥更加重要的作用,推动陶瓷材料及相关产业的持续发展。

关键词 冷烧结;烧结机理;微波介质陶瓷;透明陶瓷;结构陶瓷

中图分类号 TQ174.65

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research status and development trend of cold sintering techniques in ceramics

SUN Yibin, LIU Bing

(School of Electronic Information and Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract Cold sintering is a new concept for the preparation of ultra-low temperature ceramics, which realizes the densification sintering of ceramics and other composite materials by means of solvent introduction, uniaxial pressure and moderate heating at a temperature below 300 °C. The main idea of cold sintering is to use the mechanical-chemical coupling effect to replace high temperature sintering to provide driving force, improve the mass transfer process during sintering, and achieve particle compaction and densification under ultra-low temperature conditions. Cold sintering technique has become the key development direction of the comprehensive green transformation of China's industrial development and the implementation of Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals. Herein, the sintering mechanism of cold sintering technology and its application in microwave dielectric ceramics, transparent ceramics and structural ceramics are reviewed, and the preparation process, properties and application prospect of specific ceramic components in each field are emphasized. With the continuous development and improvement of cold sintering technology, it is expected to play a more important role in various fields, and promote the sustainable development of ceramic materials and related industries.

Keywords cold sintering; sintering mechanism; microwave dielectric ceramics; transparent ceramics; structural ceramics

收稿日期:2024-09-24

基金项目:国家自然科学基金项目(52473247)资助

通信作者:刘兵,男,汉族,博士,副教授,研究方向:电介质材料,Email:liubing@hdu.edu.cn。

0 引言

传统陶瓷制造领域长期依赖高温处理,其中烧结作为关键步骤,其温度通常超过 1 000 ℃。尽管这一过程能够有效促使材料致密化,但也不可避免地带来一系列问题。高温烧结容易导致陶瓷晶体结构发生不利变化,从而影响材料的最终性能,如强度、耐热性和电学特性。此外,传统烧结方法还存在能源利用效率较低、相分解和过度扩散等问题。2020 年 9 月,我国政府正式提出“双碳”目标,即在 2030 年前实现碳排放达峰(即“碳达峰”),并力争在 2060 年前实现“碳中和”。“双碳”目标是中国应对气候变化、推动经济绿色低碳转型的重要举措,旨在通过降低碳排放量、提升能源利用效率、推广可再生能源等方式,推动各行业的低碳发展和可持续发展。面对国家的“双碳”目标要求,传统高能耗的烧结方法需做出改变。快速烧结技术和放电等离子烧结等新型烧结方法在一定程度上降低了所需的烧结温度,为陶瓷材料的绿色制备开辟了新途径。然而,值得注意的是,尽管这些先进技术已展现出巨大潜力,但对于某些特定用途的高性能陶瓷而言,其烧结温度仍然偏高,未能完全摆脱对高温的依赖。

2016 年美国宾夕法尼亚州立大学 Randall 教授团队提出一种新的烧结技术,即冷烧结工艺(Cold Sintering Process, CSP)^[1]。冷烧结的主体思想是利用机械-化学耦合效应取代高温烧结提供驱动力,改善烧结传质过程,实现超低温条件(通常低于 300 ℃)下颗粒压实和致密化。由于烧结温度低,冷烧结技术获得的陶瓷晶粒尺寸更加均匀细密。这种均匀的晶粒分布有助于提高陶瓷材料的力学性能和介电特性。另外,通过显著降低烧结温度,冷烧结技术不仅能够有效减少能源消耗,还能大幅降低碳排放,为实现“双碳”目标提供切实可行的路径。例如,BaTiO₃ 陶瓷的烧结能耗可以从传统烧结的 2 800 kJ/g 降至冷烧结工艺的 30 kJ/g,表明冷烧结技术能够使能耗降低两个数量级^[2]。因此,相比于传统的烧结工艺,冷烧结技术凭借其超低温的优势正受到广泛关注。目前,冷烧结技术已在微波介质陶瓷、透明陶瓷及结构陶瓷等多个领域得到应用。同时,其应用范围仍在不断拓展,更多新领域正处于积极的探索之中。

1 烧结温度

陶瓷依据其烧结温度的不同,可细分为三大类:高温共烧陶瓷(HTCC)、低温共烧陶瓷(LTCC)、超低温共烧陶瓷(ULTCC)^[3-4]。具体而言,HTCC 的烧结温度范围是 1 200~1 800 ℃,而 LTCC 和 ULTCC 的烧结温度范围分别降低至 900~1 000 ℃和 400~700 ℃^[5]。对于 LTCC 和 ULTCC 而言,其较低的烧结温度成为一大亮点,能够使陶瓷与高导电性且熔点较低的金属电极材料(如铜、银和铝等)实现共烧,这一特性极大地促进了小型化、集成化陶瓷器件的研发与生产。进一步,冷烧结技术的问世更是将这一领域推向了新的高度。该技术能够在低于 300 ℃下实现陶瓷的致密化,这一温度几乎能与所有主流金属电极材料兼容。值得一提的是,采用冷烧结技术制备的样品在介电性能、机械强度等方面不仅能够媲美传统烧结技术,甚至在某些方面表现出更优异的性能,为陶瓷材料的应用开辟了全新的可能性。

2 冷烧结机理

目前,冷烧结低温致密研究主要集中于在常见溶剂中(水,弱酸等)具有较大溶解度的材料体系(如 Li₂MoO₄、K₂MoO₄、NaCl、H₃BO₃ 等),而对于难溶化合物(如 TiO₂、ZrO₂ 等)^[6-7],其致密化则需结合后续高温热处理(大于 950 ℃),相比而言工艺更加复杂,同时也不符合“双碳”目标的要求。基于可溶性化合物的冷烧结过程,美国宾州州立大学 Randall 教授首先提出溶解-沉积机制,认为颗粒在溶剂中发生溶解,在随后的热压过程中伴随着溶剂的蒸发形成过饱和溶液并产生沉积,从而实现陶瓷致密化^[1]。然而,随着研究的深入,简单的溶解-沉积模型也逐渐表现出一定的局限性。例如:浙江大学李雷在 NaCl 的冷烧结研究中指出除溶解-沉积作用外,塑性流动对 NaCl 的致密化起到关键作用^[8]。此外,溶质在溶剂中溶解度与压力、温度等参数密切相关。冷烧结过程中颗粒固-固接触界面承受更大的压应力,与远离受力的孔洞区域产生化学势差,从而驱动固-固界面粒子通过液相膜扩散至外部孔洞,降低了传质过程所需能量^[9]。另一方面,在冷烧结后期,溶质从过饱和溶液中结晶析出并逐渐长大以降低陶瓷的比表面积,同时结晶过程中往往伴随有部分非晶相生成。为拓展冷烧

结技术的应用范围,需要对晶相的形成和生长动力学以及晶粒尺寸与分布演变机制进行更深层次的探索与理解。例如:西安交通大学郭靖在 Na_2WO_4 基微波介质陶瓷的冷烧结研究中认为非晶相的析出阻碍了溶解-沉积过程与晶粒的长大^[10]。Funahashi 等人在 ZnO 陶瓷冷烧结研究中通过提高醋酸浓度有效增大了陶瓷的晶粒尺寸,在 1 mol/L 醋酸中获得了 90% 以上致密度,并且晶粒尺寸与高温固相烧结陶瓷相当^[11]。总体而言,冷烧结致密化机理可以分为三个阶段,分别为塑性流动、溶解-沉积和结晶生长(图 1)。溶质在不同温度、压力、溶剂条件下的屈服强度、溶解度、吉布斯自由能等相关参数是驱动溶质粘性流动传质(塑性流动)、固液间溶解-沉积传质、固相扩散传质(结晶生长)等传质过程的动力学因素。通过建立冷烧结过程中塑性流动、溶解-沉积、结晶生长各阶段传质模型,可揭示其动力学机理,优化制备工艺调控微结构,低碳制备高品质陶瓷材料。

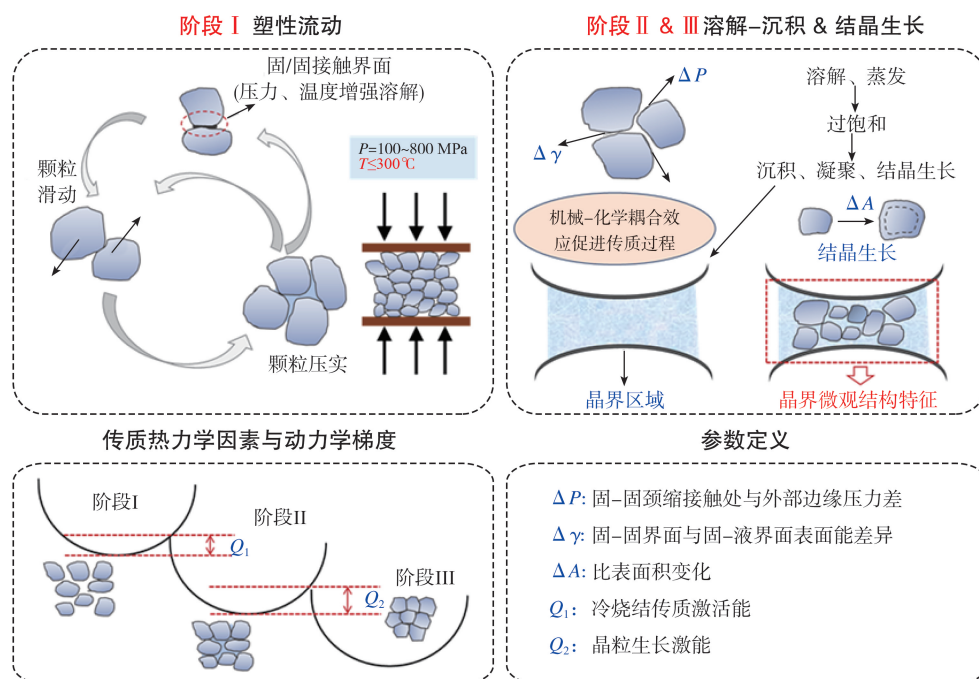


图 1 冷烧结传质过程与对应的热力学机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mass transfer process and the corresponding thermodynamic mechanism during cold sintering

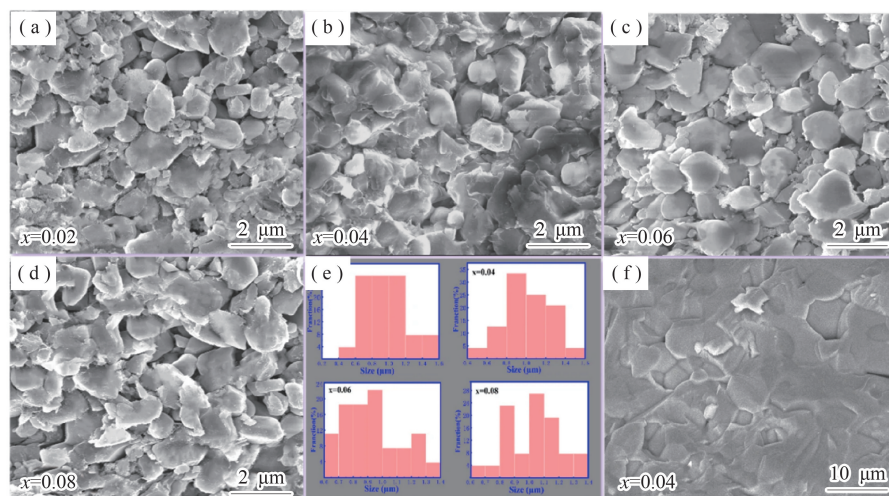
3 冷烧结技术的应用

3.1 微波介质陶瓷

微波介质陶瓷是一种专为微波频段电路设计而开发的陶瓷材料,具备实现一种乃至多种特定功能的能力。在现代通信系统中,微波介质陶瓷常被用作谐振器、滤波器、介质基片、介质天线、介质波导等的关键材料。目前,评价微波介质陶瓷的先进性和实用性主要依据三个技术指标:相对介电常数 ϵ_r ,品质因数与谐振频率乘积 $Q \times f$ 值和谐振频率温度系数 τ_f 。

3.1.1 硼酸盐。 $\text{M}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ($M=\text{Mg}, \text{Zn}$) 陶瓷材料具有优异的微波介电性能,然而其致密化烧结温度通常超过 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 。Li 等^[12]首次采用冷烧结与超低温烧结两步工艺(CSP+ULTCC 后退火)成功制备了致密的 $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (ZBO) 陶瓷。在研究中,采用醋酸作为溶剂,在 200 $^{\circ}\text{C}$ /60 min/300 MPa 条件下,通过 CSP 方法获得了相对密度为 92% 的预致密 ZBO 陶瓷,其微波性能为: $\epsilon_r=5.05$, $Q \times f=6\,353$ GHz, $\tau_f=-6.951 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。经过 550 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理后,ZBO 陶瓷的相对密度提高至 95% 以上,微波介电性能显著改善,达到 $\epsilon_r=5.95$, $Q \times f=20\,620$ GHz, $\tau_f=-6.7 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。该结果证明了冷烧结工艺在节能、减排、缩短加工时间和促进致密化方面的可行性。Chi 等^[13]通过冷烧结与后续退火相结合的方法成功制备了高致密度的纯相 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (MBO) 陶瓷。在 150 $^{\circ}\text{C}$ /90 min/800 MPa 冷烧结条件下,陶瓷的相对密度约为 80%,经过 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火后,其相对密度进一步提升至约 91%。烧结温度较传统高温烧结工艺(1 300 $^{\circ}\text{C}$)显著降低了 400 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,冷烧结结合后

续退火处理有效抑制了 MBO 陶瓷中第二相的生成并形成了致密的微观结构, MBO 的微波介电性能为: $\epsilon_r = 5.15 \sim 6.37$, $Q \times f = 5\,942 \sim 16\,686$ GHz, $\tau_f = -4.845 \times 10^{-5} \sim -6.972 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。Liu 等^[14]采用冷烧结工艺(150 $^\circ\text{C}$ /90 min/800 MPa)将 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{B}_2\text{O}_6$ ($0.00 \leq x < 0.10$, MNBO)陶瓷预致密至 80% 的相对密度,随后在 800~950 $^\circ\text{C}$ 下进行退火处理,详细探讨了 Ni^{2+} 取代对 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 陶瓷的烧结、微观结构及介电性能优化的影响(图 2)。当 $x=4\%$ 时,其相对密度为 92.4%,并获得了最佳的微波介电性能: $\epsilon_r = 6.92$, $Q \times f = 24\,336$ GHz, $\tau_f = -5.343 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。冷烧结技术结合后续退火处理在制备 $\text{M}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 陶瓷材料方面展现了显著的优势,能够有效降低烧结温度,提高致密度,改善微波介电性能。



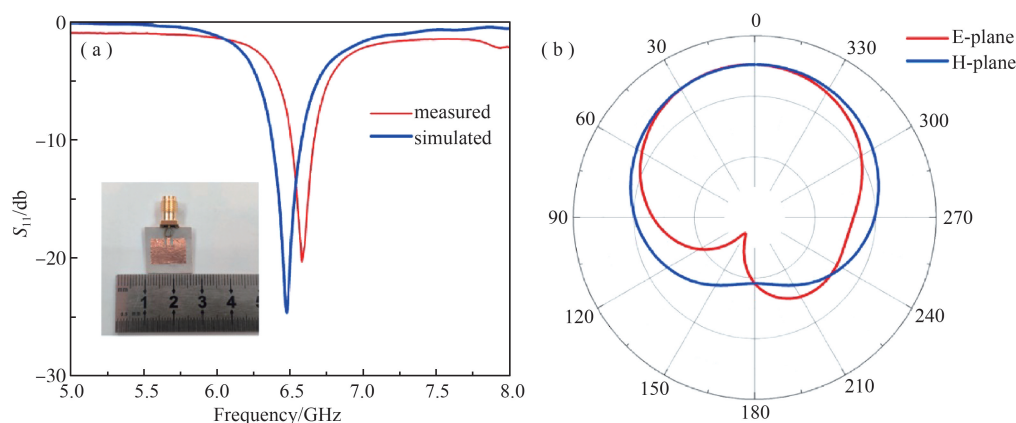
注: $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{B}_2\text{O}_6$ 陶瓷[(a) $x=0.02$, (b) $x=0.04$, (c) $x=0.06$, (d) $x=0.08$]在 150 $^\circ\text{C}$ /90 min/800 MPa 冷烧结,再经 900 $^\circ\text{C}$ 退火处理后陶瓷断面的 SEM 图; (e) $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{B}_2\text{O}_6$ 陶瓷的晶粒尺寸分布图; (f) 在 1 200 $^\circ\text{C}$ 下传统固相烧结 $(\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{0.04})_3\text{B}_2\text{O}_6$ 陶瓷断面的 SEM 图。

图 2 样品的 SEM 图和晶粒尺寸分析^[14]

Fig. 2 Cross-section SEM images of samples and distribution of grain size^[14]

3.1.2 钼酸盐。冷烧结钼酸盐陶瓷中最具代表性的材料体系为 Li_2MoO_4 、 Na_2MoO_7 和 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 。Kähäri 等人^[15]使用去离子水润湿水溶性 Li_2MoO_4 粉末,选择 130 MPa 的冷烧结压力,并分别在室温、120 $^\circ\text{C}$ 条件下冷烧结和 540 $^\circ\text{C}$ 条件下进行常规烧结。结果表明:无论后续处理温度如何,所得 Li_2MoO_4 陶瓷致密度均达到理论值的 87%~93%,样品在 9.6 GHz 谐振频率下的微波介电性能为: $\epsilon_r = 4.6 \sim 5.2$, $Q \times f = 10\,200 \sim 18\,500$ GHz。进一步,Kähäri 等人通过优化粉末粒度、冷烧结压力和时间,在 120 $^\circ\text{C}$ 下对样品进行冷烧结,有效提升了 Li_2MoO_4 陶瓷的介电性能^[16]。此外,Jantunen 等人^[17]在室温下冷烧结压实 Li_2MoO_4 - TiO_2 样品,然后在 120 $^\circ\text{C}$ 下进一步烘干处理以去除残余水分。当 TiO_2 的体积分数从 10% 增加到 30% 时,相对介电常数 ϵ_r 从 6.9 增加到 10.1,对应损耗角正切值从 1.1×10^{-3} 增加到 3.8×10^{-3} ,介电常数温度系数从 $1.80 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 降低到 $-1.70 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ^[17]。2016 年,Guo 等人^[18]采取冷烧结技术,通过适当改变温度、压力、保温时间以及溶剂化学性质和含量,在单轴压力 350 MPa 和 120 $^\circ\text{C}$ 下,冷烧结 15 min 获得了高致密度 Li_2MoO_4 、 Na_2MoO_7 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 和 V_2O_5 陶瓷,其致密度分别为 95.7%、93.7%、94.1% 和 90.2%。Ji 等人^[19]采用冷烧结工艺成功制备了适用于 5G 技术的 $(1-x)\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (LMO- x MSO)微波介质陶瓷。在 200 $^\circ\text{C}$,500 MPa,1 h 冷烧结条件下,获得了相对密度在 85%~100% 之间的致密 LMO- x MSO 陶瓷。LMO- x MSO ($0 < x < 0.3$)复合陶瓷在 9 GHz 谐振频率下的微波介电性能为: $\epsilon_r = 5.05 \sim 5.3$, $Q \times f = 9\,450 \sim 24\,320$ GHz。Liu 等^[20]在单轴压力 300 MPa 和 160 $^\circ\text{C}$ 下冷烧结 1 h,制备了相对密度大于 92% 的 $(1-x)\text{LiWVO}_6$ - $x\text{K}_2\text{MoO}_4$ (LWVO-KMO, $x=60\%$ 、65%、70%、75%、80%、90%)复合陶瓷。当 $x=70\%$ 时,所得 30%LWVO-70%KMO 复合陶瓷的微波介电性能最优异: $\epsilon_r = 7.8$, $Q \times f = 4\,514$ GHz, $\tau_f = 1.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。此外,基于该陶瓷体系中最优的微波介电特性设计并制作了微带贴片原型天线,其测试的回波

损耗(S_{11})曲线与辐射方向图如下图3所示。该天线中心频率为6.58 GHz, -10 dB带宽为170 MHz, 辐射效率高达89.5%。由此可见, 冷烧结技术在钼酸盐陶瓷的制备中也发挥着重要作用, 不仅能降低烧结温度, 抑制烧结过程中晶粒的异常生长, 提高致密度, 还能有效提高介电性能, 为制作高性能天线器件提供了可能, 在未来5G毫米波通信中具有广泛的应用前景。



注:(a) 测试与仿真的 S_{11} 曲线和(b) 辐射方向图;所制备的天线实物图如图3(a)中插图所示。

图3 30%LWVO-70%KMO 陶瓷基微带贴片天线的性能^[20]

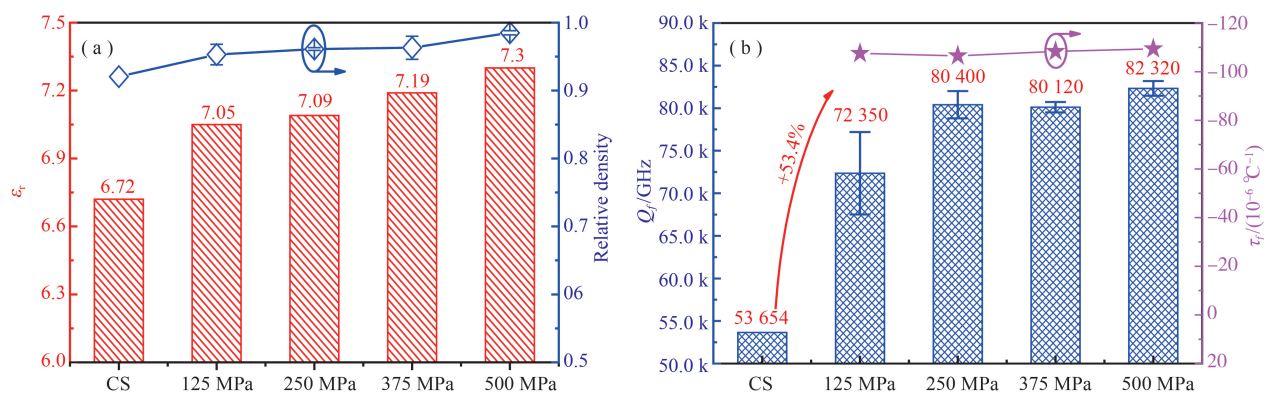
Fig. 3 Performances of the 30%LWVO-70%KMO microstrip antenna^[20]

3.1.3 氟化物。近年来,随着5G毫米波通讯技术的迅猛发展,具有较低介电常数的微波介质陶瓷材料得到了广泛关注。由Clausius-Mossotti方程可知,电介质材料介电常数与单位晶胞体积内离子极化率密切相关^[21]。与氧化物相比,氟化物中 F^- 相较于 O^{2-} 具有更低的极化率,理论上是一类非常重要的低介电常数材料。另一方面,氟化物陶瓷的熔点普遍较低,且其溶解度介于可溶与难溶之间(约 1×10^{-6} g/L),是探索冷烧结机理与致密化应用的理想对象。因此,氟化物基陶瓷的冷烧结技术得到广泛关注。

LiF和 AF_2 ($A=Ca, Sr, Ba$)分别具有典型的岩盐和萤石型结构。前期研究表明,具有岩盐或萤石型结构的化合物往往表现出良好的微波介电性能,如 Li_4WO_5 、 $Li_2Mg_3TiO_6$ 和 CeO_2 ^[22-24]。2004年,Geyer等人^[25]报道了一些简单氟化物单晶如LiF、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 和 MgF_2 等的微波介电性能,其 $Q \times f$ 值分别为192 400、92 000、73 000、57 600和458 600 GHz。Song等人^[26]采用标准固态反应法制备了LiF、 CaF_2 、 SrF_2 和 BaF_2 陶瓷,并且在LiF陶瓷中获得最高 $Q \times f$ 值(73 880 GHz)。之后,Liu等^[27]采用冷烧结方法(125~500 MPa, 150 °C, 1 h)对LiF陶瓷进行预致密化,其相对密度从125 MPa时的72.1%显著提高到500 MPa时的88.9%。在800 °C下进行后续退火进一步优化了致密化效果,在375 MPa和500 MPa下相对密度分别达到95.6%和97.6%, $Q \times f$ 值在375 MPa时达到最大值(134 050 GHz),是常规烧结最大值(73 800 GHz)的1.82倍,最佳的微波介电性能为: $\epsilon_r=8.45$, $Q \times f=134 050$ GHz, $\tau_f=-1.35 \times 10^{-4}$ °C⁻¹。在后续研究中,Liu等^[28]通过冷烧结(150~600 MPa, 150 °C, 1 h)和900 °C后续退火处理制备了相对密度为95.3%~98.5%的致密 BaF_2 陶瓷,其 $\epsilon_r=7.3$, $Q \times f=82 320$ GHz, $\tau_f=-1.079 \times 10^{-4}$ °C⁻¹(图4)。在此基础上,基于 BaF_2 陶瓷的良好特性制作了微带贴片天线,在5.78 GHz下实现了良好的阻抗匹配($S_{11}=-16.5$ dB)、高增益(5.84 dB)和-0.38 dB的总效率。Liu等^[29]还通过冷烧结(300~900 MPa, 150 °C, 1 h)和950 °C/3 h后退火,获得了相对密度为93.4%~97.2%的致密 SrF_2 陶瓷。冷烧结预处理工艺有利于微观结构优化,在750 MPa时获得了最大 $Q \times f$ 值(62 037 GHz),比传统固相烧结样品(21 080 GHz)高出近3倍。

3.2 透明陶瓷

常规高温烧结的透明陶瓷中由于温度过高,陶瓷内部往往伴随有晶界微裂纹和晶粒过度生长等缺陷^[30]。冷烧结作为一种液相和压力辅助烧结相结合的新型制备工艺,能够显著降低烧结温度,在透明陶瓷制备方面具有广阔的应用前景。



注:(a) 不同单轴压力下的相对密度和 ϵ_r 值;(b) $Q \times f$ 和 τ_f 值随施加单轴压力的变化图。

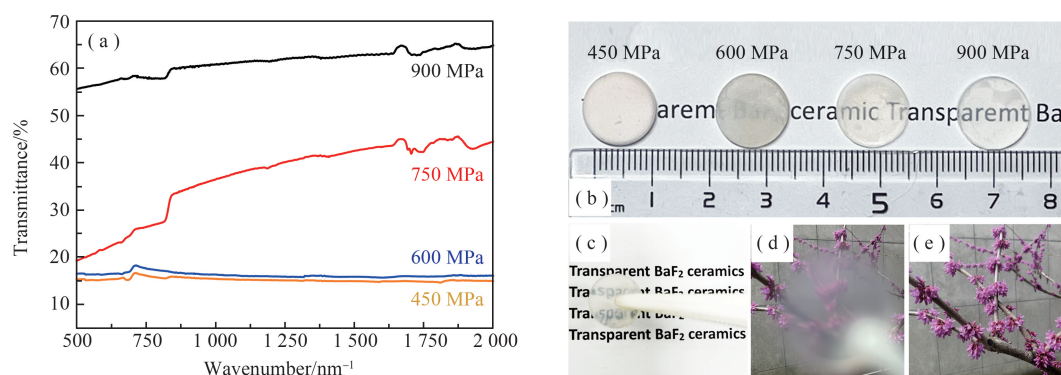
图4 冷烧结 BaF₂ 陶瓷的性能^[28]

Fig. 4 Performances of cold sintered BaF₂ ceramic^[28]

Shen 等^[31]利用放电等离子烧结技术,将 MgO 纳米粉末在 800 °C、150 MPa 的条件下快速烧结 5 min,成功制备了平均粒径为 52 nm 的全致密透明纳米晶 MgO 陶瓷。与 MgO 单晶相比,黄、红波长的透光率分别为 40%和 60%。Guo 等^[32]研究发现 MgO 表面水合物在 180 °C 的低温烧结条件下易于致密化,但产物中含有大量的 Mg(OH)₂。将烧结温度提高到 450 °C 可脱除 Mg(OH)₂,获得相对密度为 93% 的纯 MgO,该工作作为冷烧结制备 MgO 透明陶瓷提供了一种新的方法。2022 年,Guo 等^[33]采用冷烧结法制备了高透明 CaF₂ 陶瓷,并对其微观结构和透光率进行了研究,结果表明:在 350 °C、470 MPa 条件下,冷烧结工艺可成功获得相对密度为 97.65% 的试样,陶瓷平均晶粒尺寸约为 0.3 μm。当制备的样品厚度为 1 mm 时,在可见光区(380~780 nm)的平均透光率为 81.99%,在 1 100 nm 处的透光率为 89.00%。同年,Liu 等^[34]结合冷烧结工艺,在 150 °C、600~1 050 MPa 单轴压力下,制备了新型 LiF 透明陶瓷。随着单轴压力的增大,LiF 陶瓷的相对密度和显微组织得到显著改善,在 950~1 050 MPa 冷烧结条件下可获得完全致密的 LiF 陶瓷。在 1 050 MPa 冷烧结后获得了最佳光学性能,其中 2.1 μm 处的最大透光率为 90.2%,与 LiF 单晶相当(约 95%)。这项研究开辟了一条新颖、经济、快速的透明陶瓷制备路线,为探索新型透明陶瓷候选材料铺平了道路。Liu 等^[35]采用一步冷烧结工艺制备 BaF₂ 陶瓷,其冷烧结温度为 150 °C,单轴压力为 450~900 MPa。随着压力的增加,陶瓷的相对密度和显微组织逐渐提高,在 900 MPa 时达到了相对密度为 97.2% 的致密微观结构。对于厚度为 1 mm 的 BaF₂ 陶瓷,在可见光区 720 nm 处的透光率达到最佳(58.5%),在 1 864 nm 处透光率达到最大值(65.3%)(图 5)。虽然冷烧结 BaF₂ 陶瓷的透光率比单晶陶瓷差(约 91%),但其低得多的成本和易于制作的工艺可以弥补其缺点。Kang 等^[36]基于冷烧结技术,以 NaOH 为溶剂,结合 200 °C 的超低温和 300 MPa 的单轴压力,成功利用 H₂SiO₃ 粉末制备了透明 SiO₂ 玻璃。SiO₂ 透明玻璃的相对密度高达 98.2%,可见光波段透光率约为 80%。Gao 等^[37]用 γ-Al₂O₃ 作为原始粉末,在 350 °C 的冷烧结工艺下制备半透明 γ-Al₂O₃ 陶瓷。研究发现,高浓度 OH⁻ 与 γ-Al₂O₃ 粉末的化学反应加速了 Al³⁺ 的析出,在晶界处形成了更多的缺陷,使得离子在析出和致密化过程中扩散更快,活化能相对较低(16.9 kJ/mol)。由于 γ-Al₂O₃-10 mol/L NaOH 材料的高密度,所得样品在可见光波段上呈高度半透明。由于孔径极小,尽管残余孔隙率较高,但材料在 800 nm 左右的透光率可达 16%。综上所述,为了确保透明陶瓷具备良好的透明度,通常要达到较高的致密度,而冷烧结技术利用液相辅助手段,能够在低温条件下有效提升陶瓷的致密度,为制备高性能透明陶瓷提供了一种创新且高效的途径。

3.3 结构陶瓷

结构陶瓷作为一种独特材料,有着卓越的物理与化学性能,其特点涵盖了极高的强度与硬度、卓越的高温性能、出色的耐磨性、化学稳定性以及绝缘性等。这些特性使得结构陶瓷在极端环境,例如高温、高压及腐蚀性环境中,仍能发挥出优异特性。冷烧结技术通过在超低温条件下获得均匀细密生长的陶瓷晶粒,在优化结构陶瓷机械强度、耐腐蚀性和高温稳定性等方面具有卓越的潜力和光明的发展前景。



注:(a) BaF_2 单晶和冷烧结陶瓷(厚度=1 mm)在 500~2 000 nm 波长范围内的透光率;(b) 不同冷烧结压力下 BaF_2 陶瓷的光学照片;(c) 在 900 MPa 下冷烧结 BaF_2 透明陶瓷的光学照片(陶瓷放置在纸张上方 3 cm 处);(d, e) 以紫色花朵为背景的冷烧结 BaF_2 透明陶瓷光学照片。

图 5 样品的透光率和光学照片^[35]

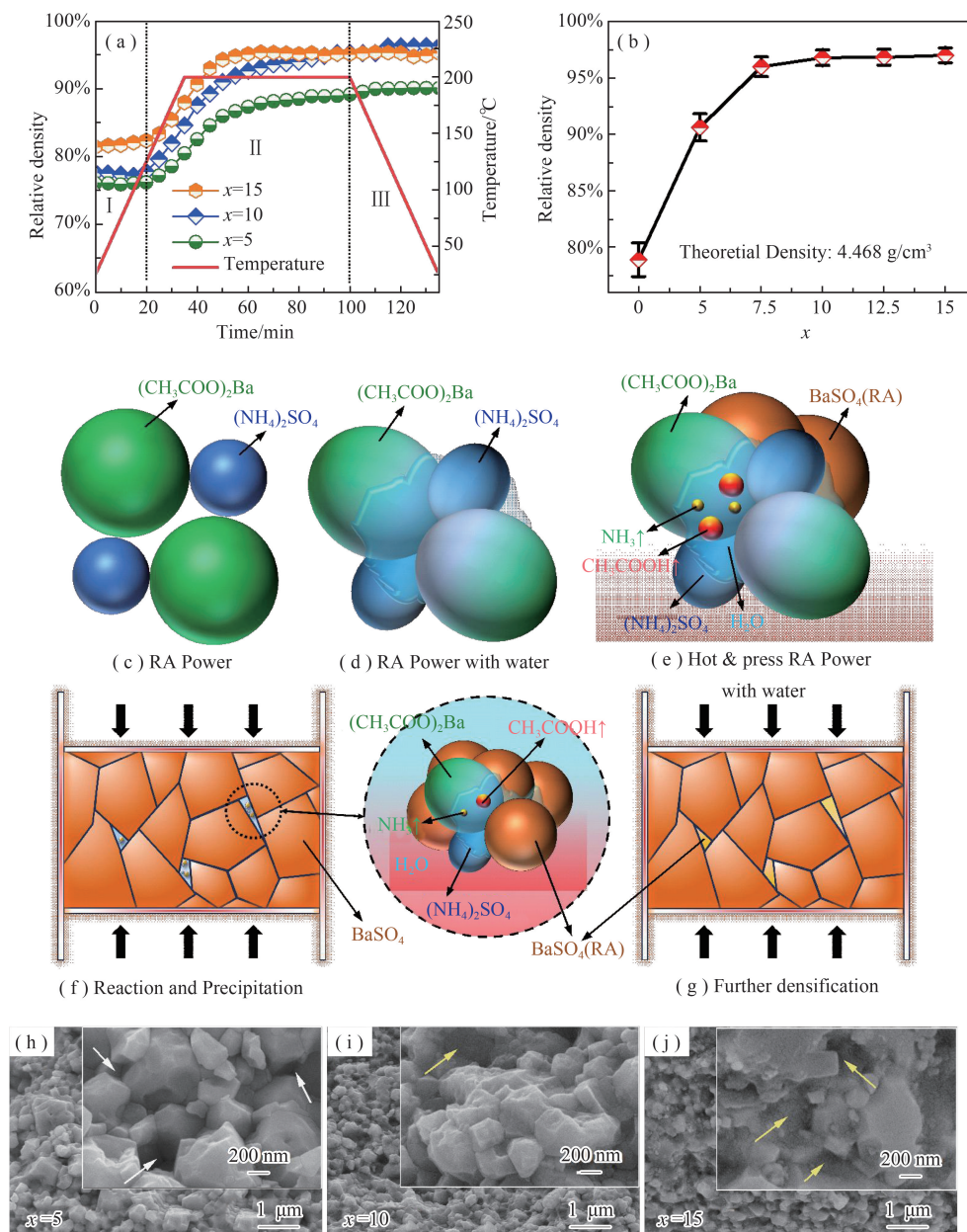
Fig. 5 In-line transmittances and optical images of samples^[35]

结构陶瓷根据其物理特性和化学成分可分为多种类型,最常见的有氧化铝陶瓷、氮化硅陶瓷、氧化锆陶瓷、硫酸钡陶瓷等。氧化铝陶瓷具有优异的耐高温性能和化学稳定性,能够在高温环境下保持稳定的力学性能。Kang 等^[38]采用热辅助冷烧结法制备了晶粒尺寸为亚微米的高密度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷。将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合物在 300 °C 下进行冷烧结,然后在 800~1 350 °C 下进行退火,得到具有理想显微组织和力学性能的稳定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷。氮化硅陶瓷是另一种重要的结构陶瓷,具有优异的耐磨损性能和高强度。Gu 等^[39]采用冷烧结工艺(500 MPa, 240 °C, 瞬态液相为 NaOH 溶液)制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{PEEK}$ (聚醚醚酮)复合材料。 SiO_2 壳层的存在提高了 Si_3N_4 陶瓷颗粒之间的界面结合强度,进一步提高摩擦学性能。此外,氧化锆陶瓷也是一种常见的结构陶瓷,具有耐酸碱腐蚀性能,以及良好的化学稳定性、韧性、机械强度和与不锈钢合金相媲美的杨氏模量值。Guo 等^[40]采用冷烧结工艺对 Y_2O_3 (摩尔分数为 8%) 稳定的 ZrO_2 陶瓷(8YSZ)进行了冷烧结,在 1 200 °C 退火后,陶瓷密度达到理论密度的 96%,维氏硬度为 13.6 GPa,断裂韧性为 $2.85 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。Huang 等^[41]选取酸、碱、去离子水等不同溶剂对 8YSZ 进行冷烧结并结合后续退火处理,结果表明溶质在不同溶剂中的非谐溶过程有利于提升 8YSZ 陶瓷的机械性能和电化学性能。因此,选择合适的液体溶剂控制冷烧结过程中非谐溶过程,对于推动高性能氧化锆基陶瓷的制备工艺具有重要意义。硫酸钡陶瓷也是一种常见的结构陶瓷,具有耐高温、密度均匀等优点。Liu 等^[42]通过结合低温反应和冷烧结工艺的反应活化冷烧结技术(reactive cold sintering, RCS),将等摩尔质量的 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 均匀混合,得到一种简称为 RA 的活性活化剂。将 RA 添加到硫酸钡(BaSO_4)粉末中,得到 $\text{BaSO}_4-x\% \text{RA}$ (x 为质量分数, $x=5, 7.5, 10, 12.5$ 和 15)原始粉末。然后,在 200 °C 和 250 MPa 下,通过 RCS 成功制备了相对密度大于 96% 的 BaSO_4 陶瓷。该陶瓷反应活化冷烧结致密化机理如图 6 所示, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在冷烧结过程中逐步反应生成 BaSO_4 , 并填补原始粉料压实后存在的细微孔洞,与 SEM 图中所示的微观结构演变规律相一致。另一方面,基于反应活化冷烧结制备的 BaSO_4 陶瓷的维氏硬度(1.76 GPa)和热膨胀系数(CTE, $1.88 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)与高温烧结(850 °C)陶瓷相当,在解决集成电路热膨胀系数失配领域存在重要的应用前景。

4 结论

冷烧结技术是一种革命性的材料加工方法,不仅适用于微波介质陶瓷的制备,在透明陶瓷和结构陶瓷等领域中也展现出巨大的应用潜力。冷烧结陶瓷材料具有晶粒尺寸均匀细密、致密度高、性能优异等特点,能够媲美甚至超越传统高温烧结制备的材料。对于微波介质陶瓷,冷烧结技术有望通过精确控制烧结过程中的各种参数(如温度、时间、压力等),以及选择合适的添加剂和烧结助剂,有效提高其介电常数,降低介电损耗,并改善其谐振频率温度稳定性。对于透明陶瓷,冷烧结技术有望进一步提高其透光率和光学均匀性,满

足更高端应用的需求。同样,对于结构陶瓷,冷烧结技术在未来可以进一步提高其硬度、韧性、抗弯强度和断裂韧性等机械性能,制备具有更优机械性能、耐磨性、耐腐蚀性以及热稳定性的结构陶瓷材料。除此以外,冷烧结温度低,能有效实现节能减排,促进绿色发展,与国家“双碳”目标导向高度契合。



注:(a) 反应活化冷烧结制备 BaSO_4 - $x\%$ RA($x=5, 10, 15$)陶瓷的实时致密度变化曲线;(b) 冷烧结 BaSO_4 - $x\%$ RA($x=5, 7.5, 10, 12.5, 15$)陶瓷致密度随 x 变化曲线;(c~g) BaSO_4 - $x\%$ RA 陶瓷反应活化冷烧结致密化机制;(h,j) BaSO_4 - $x\%$ RA ($x=5, 10, 15$)陶瓷断面的 SEM 图。

图 6 BaSO_4 - $x\%$ RA 的反应活化冷烧结、致密化机制和形貌^[42]

Fig. 6 The reactive cold sintering, densification mechanism and morphology of BaSO_4 - $x\%$ RA^[42]

尽管目前冷烧结技术已取得显著进展,其复杂的烧结机制尚待进一步探索。不同的陶瓷体系通常需要不同的辅助液相和烧结条件,现有的理论在解释陶瓷冷烧结过程中尚不具备普适性。此外,对于一些难溶和非谐溶的陶瓷材料,由于缺乏合适的辅助液相而无法实现冷烧结。随着研究的深入和技术的不断完善,科研人员仍需进一步探索冷烧结致密化机理,优化烧结条件和辅助液相的选择,扩大冷烧结技术的适用范围。同时,也可以尝试将冷烧结技术与其他烧结技术相结合,以制备出性能更加优异的新型材料。总之,冷烧结技术有望在材料科学领域发挥更加重要的作用,推动低温烧结技术的进一步发展。

参 考 文 献

- [1] GUO H Z, BAKER A, GUO J, et al. Cold sintering process: a novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(11): 3489-3507.
- [2] HEIDARY D S B, LANAGAN M, RANDALL C A. Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(4): 1018-1029.
- [3] ZHOU D, RANDALL C A, WANG H, et al. Microwave dielectric ceramics in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ system with ultra-low sintering temperatures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(4): 1096-1100.
- [4] SEBASTIAN M T, WANG H, JANTUNEN H. Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: a review[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2016, 20(3): 151-170.
- [5] GUO J, BAKER A L, GUO H, et al. Cold sintering process: a new era for ceramic packaging and microwave device development[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(2): 669-677.
- [6] ZHAO E D, HAO J Y, XUE X, et al. Rutile TiO_2 microwave dielectric ceramics prepared via cold sintering assisted two step sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(6): 3459-3465.
- [7] GUO H Z, BAYER T J M, GUO J, et al. Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO_2 -based ceramics[J]. Scripta Materialia, 2017, 136: 141-148.
- [8] HONG W B, LI L, CAO M, et al. Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of NaCl microwave dielectric ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(9): 4038-4043.
- [9] BIESUZ M, TAVERI G, DUFF A I, et al. A theoretical analysis of cold sintering[J]. Advances in Applied Ceramics, 2020, 119(2): 75-89.
- [10] HAO J Y, GUO J, MA C S, et al. Cold sintering of Na_2WO_4 ceramics using a $\text{Na}_2\text{WO}_4-2\text{H}_2\text{O}$ chemistry[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(12): 6029-6034.
- [11] FUNAHASHI S, GUO J, GUO H Z, et al. Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(2): 546-553.
- [12] LI C, LIU Y H, CHI M J, et al. ULTCC post-annealing cold sintering densification process, microwave dielectric properties of $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ceramics[J]. Materials Today Communications, 2022, 33: 104997.
- [13] CHI M J, LIU Y H, ZHAO J W, et al. $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ microwave dielectric ceramics fabricated by combining cold sintering with post-annealing process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(1): 285-292.
- [14] CHI M J, LIU Y H, ZHOU T, et al. Ni doping improving magnesium borate microwave dielectric ceramic for LTCC via cold sintering and post-annealing process[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023, 34(3): 235.
- [15] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Dielectric properties of lithium molybdate ceramic fabricated at room temperature[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(11): 3378-3379.
- [16] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Improvements and modifications to room-temperature fabrication method for dielectric Li_2MoO_4 ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(3): 687-689.
- [17] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Room-temperature fabrication of microwave dielectric $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{TiO}_2$ composite ceramics[J]. Ceramics International, 2016, 42(9): 11442-11446.
- [18] GUO J, GUO H Z, BAKER A L, et al. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 128(38): 11629-11633.
- [19] JI Y P, SONG K, LUO X J, et al. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{Li}_2\text{MoO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ composite ceramics fabricated by cold sintering process[J]. Frontiers in Materials, 2019, 6: 256.
- [20] MA M T, SONG K X, JI Y P, et al. 5G microstrip patch antenna and microwave dielectric properties of cold sintered $\text{LiWVO}_6-\text{K}_2\text{MoO}_4$ composite ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(13): 19241-19246.
- [21] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. Journal of Applied physics, 1993, 73(1): 348-366.
- [22] LI J, FANG L, LUO H, et al. Li_4WO_5 : a temperature stable low-firing microwave dielectric ceramic with rock salt structure[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(1): 243-246.
- [23] ZHOU H F, TAN X H, HUANG J, et al. Phase structure, sintering behavior and adjustable microwave dielectric properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+2x}$ solid solution ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 1255-1259.
- [24] SEBASTIAN M T, SANTHA N, BIJUMON P V, et al. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CeO}_2-x\text{CaTiO}_3$ and $(1-x)\text{CeO}_2-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(9): 2583-2589.

- [25] GEYER R G, BAKER-JARVIS J R, KRUPKA J. Dielectric characterization of single-crystal LiF, CaF₂, MgF₂, BaF₂, and SrF₂ at microwave frequencies. [C]// 2004 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Boulder, CO, USA: IEEE, 2004: 493-497.
- [26] SONG X Q, DU K, LI J, et al. Low-fired fluoride microwave dielectric ceramics with low dielectric loss[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 279-286.
- [27] LIU B, SHA K, JIA Y Q, et al. High quality factor cold sintered LiF ceramics for microstrip patch antenna applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(9): 4835-4840.
- [28] JIN D H, LIU B, SONG K X, et al. Boosting densification and microwave dielectric properties in cold sintered BaF₂ ceramics for 5.8 GHz WLAN applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 886: 161141.
- [29] ZHOU M F, HU C C, YIN J B, et al. Cold sintering optimized SrF₂ microwave dielectric ceramics for the development of dielectric resonator antenna at 5G millimeter-wave band[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(20): 29847-29853.
- [30] ZHANG L, WU J, STEPANOV P, et al. Defects and solarization in YAG transparent ceramics[J]. *Photonics Research*, 2019, 7(5): 549-557.
- [31] CHAIM R, SHEN Z J, NYGREN M. Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(9): 2527-2531.
- [32] GUO N, LIU M, SHEN J Y, et al. Surface hydrate-assisted low-and medium-temperature sintering of MgO[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 206: 114258.
- [33] GUO N J, ZHU G S, XU H R, et al. Preparation of CaF₂ transparent ceramics by cold sintering[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(23): 34184-34189.
- [34] LIU B, LIN F L, HU C C, et al. Novel transparent LiF ceramics enabled by cold sintering at 150 °C[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 220: 114917.
- [35] LIU B, SHA K, ZHOU Q W, et al. One-step cold sintering process towards translucent BaF₂ ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(15): 7053-7058.
- [36] KANG S L, ZHAO X T, GUO J, et al. Evolution from transparent SiO₂ glass to ceramics enabled by cold sintering with a transient chemistry: H₂SiO₃[J]. *Scripta Materialia*, 2023, 233: 115522.
- [37] GAO J, DING Q, YAN P, et al. Direct cold sintering of translucent gamma-Al₂O₃ ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(6): 4225-4231.
- [38] KANG S L, ZHAO X T, GUO J, et al. Thermal-assisted cold sintering study of Al₂O₃ ceramics: enabled with a soluble γ-Al₂O₃ intermediate phase[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(2): 478-485.
- [39] GU D P, WANG G Q, CHEN X F, et al. SiO₂ shell thickness affects the tribological properties of Si₃N₄@ SiO₂/PEEK core-shell composite prepared by cold sintering[J]. *Materials Letters*, 2023, 345: 134488.
- [40] GUO H Z, BAYER T J M, GUO J, et al. Cold sintering process for 8 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(5): 2303-2308.
- [41] HUANG Y M, HUANG K M, ZHOU S Y, et al. Influence of incongruent dissolution-precipitation on 8YSZ ceramics during cold sintering process[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(5): 2362-2369.
- [42] YUAN J P, LIU B, HU C C, et al. Reactive cold sintering of dense barium sulfate ceramics for high-reliability chip packaging in integrated circuits[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44: 116671.

(责任编辑:蒲锡鹏)