

目 录

第一章 绪论	1
第一节 选题背景	1
一、微波烧结及制品性能	1
二、微波烧结的技术特点及应用现状	3
第二节 新型同步辐射 CT 技术在微波烧结研究中的应用	7
一、微波烧结研究现状及存在的问题	7
二、同步辐射 CT 技术在微波烧结研究中的优势和创新意义	9
三、同步辐射 CT 技术及应用简介	10
第三节 选题意义及本研究领域存在的问题	13
第四节 本文主要工作	15
参考文献	17
第二章 微波烧结同步辐射 CT 实验系统的构建	25
第一节 引言	25
第二节 构建微波烧结同步辐射 CT 实验系统的总体构思	26
第三节 建立实验系统核心设备的技术难题	28
一、装置设计思路与设计指标	29

二、技术难点分析	31
第四节 微波烧结 SR-CT 专用实验设备的研制	32
一、微波烧结 SR-CT 专用设备总体结构设计	32
二、微波源与微波加热系统的基本结构	34
三、多模谐振腔与单模谐振腔模块的设计方案及场型分布特点	36
四、高精度旋转系统模块的设计及方案改进	39
五、双重保温结构模块的设计及方案改进	43
六、设备的精度标定及实验测试	49
第五节 本章小结	54
参考文献	55
第三章 微波固相烧结动力学机理的 SR-CT 在线实验研究	59
第一节 引言	59
第二节 微波加热技术基础	60
一、无机材料的介质特性	60
二、介质的极化	61
三、复介电常数	63
四、微波与无机材料相互作用的能量损耗机制	65
第三节 微波固相烧结机理研究及存在问题的探讨	68
一、无机材料固相烧结理论	68
二、微波固相烧结研究综述及存在问题的分析和讨论	73
第四节 微波固相烧结机理研究方案	80
一、研究思路	80

二、研究方案的确定	81
第五节 实验及结果	82
一、SiC 陶瓷、金属 Al 以及 SiC - Al 混合无机材料样品的制备	82
二、微波加热过程及投影像的采集	83
三、样品重建结果	85
第六节 微波固相烧结微结构演化特征分析	88
一、SiC、Al 无机材料体系微波固相烧结与常规烧结微结构演化特征分析	88
二、混合无机材料与单一无机材料微波固相烧结微结构演化特征分析	92
第七节 微波固相烧结动力学机理分析	95
一、纯金属 Al 与 SiC - Al 混合体系颗粒表面曲率变化规律的机理分析	95
二、SiC - Al 混合体系与 SiC、Al 单一体系微波固相烧结动力学机理分析	98
第八节 本章小结	108
参考文献	109
第四章 微波液相烧结动力学机理的同步辐射 CT 实验研究	115
第一节 引言	115
第二节 液相烧结基础	117
一、液相烧结过程	117
二、致密化规律	118
三、影响液相烧结过程的因素	120

第三节 微波液相烧结研究现状·····	122
第四节 微波液相烧结的同步辐射 CT 实验研究 ·····	124
一、实验材料及实验技术·····	124
二、结果与讨论·····	125
第五节 本章小结·····	134
参考文献·····	135
第五章 关于微波“热效应”和“非热效应”的进一步 讨论·····	137
第一节 引言·····	137
第二节 关于微波“热效应”的讨论 ·····	138
一、微波电场引起的微波“热效应” ·····	138
二、微波磁场引起的微波“热效应” ·····	159
第三节 关于微波“非热效应”的进一步讨论 ·····	176
一、微波电场所引起的“非热效应” ·····	177
二、微波磁场所引起的“非热效应” ·····	180
第四节 本章小结·····	184
参考文献·····	186
第六章 全文总结与工作展望·····	191
第一节 全文总结·····	191
第二节 研究工作展望·····	196
致 谢·····	199

第一章 绪论

第一节 选题背景

一、微波烧结及制品性能

烧结是无机粉末材料制备过程中最基本也是最关键的一道工序^[1-4]，是将粉末或粉末压坯在适当的温度和气氛条件下加热一段时间，使其内部颗粒之间发生黏结和致密化，从而使烧结体的强度增加、密度提高，并获得一定物理或机械性能的过程。在常规烧结技术中（如箱式炉、倒焰窑、隧道窑）^[5]，通常是利用热传导、对流、热辐射等途径将热量首先传递给被加热物体表面，再通过热传导逐步使物体中心温度升高。但是该过程比较漫长，有的需要数天甚至数月的时间才能获得所需要的制品，因此生产周期长、耗能多。而且该技术获得的产品内部结构均匀性不佳，容易造成晶粒的异常长大，从而降低材料的物理、机械性能^[6-9]。此外，常规烧结技术往往会产生大量的废气、废水以及残留废渣，对环境造成污染。

微波烧结技术是近年来迅速发展起来的一种新型的材料快速制备技术，它是利用材料在微波电磁场中的介电损

耗使材料整体加热至烧结温度，并最终实现致密化的快速烧结方法（如图 1-1 所示）。微波烧结^[10-14]具有升温速度快、周期短、能源利用率高、加热效率高以及安全无污染等特点。与传统的技术相比，其烧结时间可缩短至几十分钟甚至几十秒，被材料界称之为“烧结技术的一场革命”。此外，微波烧结技术能够细化颗粒并改善产品的微观组织均匀性，从而有效提高材料性能（例如，在 WC-Co 材料的微波烧结^[15]中，WC 颗粒的生长被得到有效控制，与常规烧结制品相比其硬度提高了 1-5 GPa，其抗腐蚀性能提高了 6 倍之多）。因此，该技术自问世以来就一直受到各国政府、工业界、科学界的广泛重视，诸多研究者也在微波烧结领域开展了大量的研究，并获得了许多高性能的陶瓷、金属及复合材料。

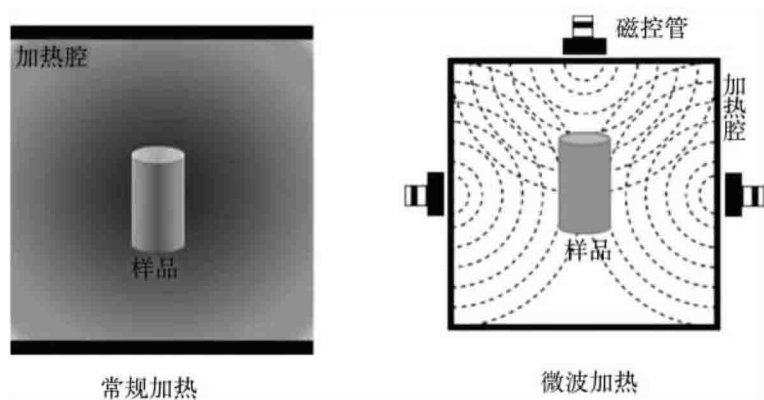


图 1-1 微波加热和常规加热示意图

在陶瓷材料的微波烧结中，目前已成功地制备出了

SiO_2 、 B_4C 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 等诸多陶瓷材料及陶瓷复合材料^[16-20]，其性能明显优于常规烧结中所获得的制品性能。例如，Janney 和 Kimrey^[21] 在添加 MgO 粉末的 Al_2O_3 陶瓷微波烧结中发现，在 950°C 下微波烧结 1 小时其样品密度与 1200°C 常规烧结 2 小时的样品密度相同，在 1200°C 下微波烧结并保温 1 小时其密度可达 98.2%，而同样条件下常规烧结密度只能达到 71.4%。J. P. Cheng 等人^[22] 在制备氧化铝透明陶瓷过程中，将高纯 Al_2O_3 粉末置于 2.45GHz、1.5kW 的单模腔中，在 1700°C 条件下仅烧结 10min 就能得到致密而透明的 Al_2O_3 陶瓷（常规技术需要在 1900°C 以上的高温下处理数小时）。在金属材料的微波烧结中，Roy 等人^[23] 在 1999 年首次实现了金属及合金粉末的微波加热并将其发表在权威学术期刊《Nature》上。其研究表明，Co、Fe-Ni、Fe-Cu 等金属及合金在微波下加热 10 到 30 分钟即可达到理论密度，其力学性能优于常规粉末冶金法制得的同类产品（微波制备 Fe-Cu 合金的洛氏硬度比常规方法提高了 20%，微波制备 Fe-Ni 合金的断裂模量比常规方法提高了 62%）。此后，研究人员进一步开展了铝、铅、锡，以及钨基、镍基、钴基等一系列金属及合金的微波制备研究^[24-26]，其研究结果进一步表明：微波技术不仅能有效改善材料显微组织的均匀性，提高材料的力学性能，而且可以缩短制备时间、降低烧结温度、节约生产成本和能耗。

二、微波烧结的技术特点及应用现状

在常规烧结技术中，通常是利用热传导、对流、热辐

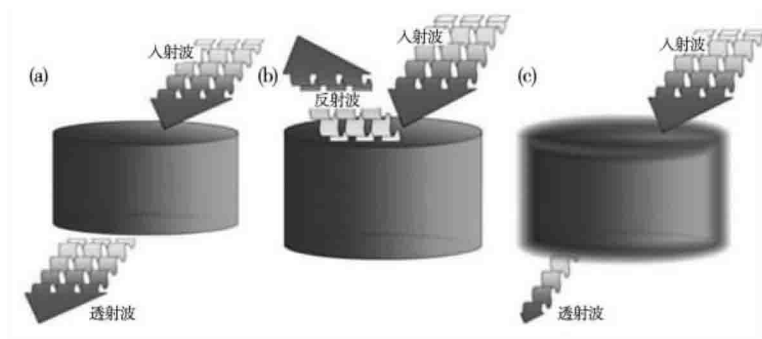
射等将热量首先传递给被加热物体表面，然后通过热传导逐步使物体中心温度升高的。因此要使材料整体达到烧结所需的温度，就需要一定的传热时间，而对于导热性能差的物体其所需要的时间就更长。微波烧结技术与常规烧结技术有本质的不同，它是利用微波的特殊波段与材料的基本结构耦合而产生热量的，它具有以下特点：

特点 1：加热速度快

常规加热如电热、热风、火焰等都是利用热传导的原理将热量从物体表面传递到内部，从而使材料整体温度升高。而微波加热中材料本身就是发热体，其内部各个部位都将吸收微波能而升温，因此材料内外同时加热，不需要热传导的过程，从而能在较短的时间内达到加热效果。

特点 2：选择性加热

微波加热是通过微波与材料自身结构之间的相互耦合作用来实现的，因此不同材料与微波之间的相互耦合情况必然存在一定差异：有的材料与微波之间的耦合性能好则升温快，有的材料微波耦合性能差则加热性能差升温慢，而有的材料将不吸收微波或直接将微波反射，如图 1-2 所示。因此在微波加热过程中，其加热方式是一种选择性的加热。例如，在木料、纸张、药材等的干燥过程中，由于水分子对微波吸收性好，所以含水量高的部位吸收微波就多于含水量低的部位。在一些混合材料中，有些成分微波吸收性能好则被微波优先选择进行加热，因此其升温速度快，有些成分微波吸收性能差则几乎不吸收微波，其升温只能由升温快的成分通过热传递来实现，这就是选择加热的特点。



(a) 微波透过材料 (b) 微波反射材料 (c) 微波吸收材料

图 1-2 微波不同作用机制材料分类

特点 3：均匀加热

在常规加热中，为提高加热速率就必须升高加热温度，这可能导致材料产生外焦内生现象。而在微波烧结中，物体内部各个部位通常均能够渗透微波并与微波发生相互作用产生热量，这将使材料内部的温度均匀性得到极大提高，从而有效避免因温度不均而造成的制品开裂。

特点 4：可以有效抑制晶粒长大，提高材料性能

微波烧结可实现材料内外同时加热和致密化，在其晶粒还没有长大之前就已经完成烧结，因而可以有效抑制晶粒长大，从而获得均匀的细晶粒，并且材料的孔隙率小，孔隙形貌也比传统烧结的更圆滑，使材料具有更优异的力学性能。由于微波烧结具有抑制晶粒长大的作用，为制备纳米材料提供了一种潜在可行且高效的方法。

特点 5：易于控制

微波加热的热惯性小，可随时启动或停止对材料的加

热，因此特别适用于烧结的自动化控制。

特点 6：节能高效，安全无污染

在微波烧结中，微波将直接被加热物体吸收而产生热量。假如加热腔体内部具有良好的保温材料（不吸收微波），则加热室内的空气及其他容器仅吸收少量的热量，而大部分微波几乎都用于材料的加热，所以热效率高。此外，在微波加热中，无废水、废气、废渣产生，也无辐射遗留物存在，使环境也明显改善。

微波烧结技术的诸多优越性能使该技术自问世以来就受到各个国家的广泛重视。目前，美国、加拿大、德国等发达国家已将微波烧结技术投入小批量生产，制造出火花塞瓷、 ZrO_2 、 SrTiO_3 、 SiC 、 BaTiO_3 、PZT、 TiO_2 、 Si_3N_4 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 晶须、超导材料、铁氧体、氢化锂等陶瓷材料^[27]。在国内，从事微波处理和微波烧结设备的厂家主要有南京三乐微波技术发展有限公司、长沙隆泰微波热工有限公司等诸多公司，其经营领域涵盖了微波陶瓷烧结、微波干燥、微波化学、微波医学、微波军事、微波实验室设备等。

当前，微波烧结作为一项新兴的技术已经受到材料科学领域的高度重视，其基本理论研究和应用开发也在不断发展。由于其节能、效率高、安全环保等优点已被誉为“21 世纪新一代烧结技术”。随着人们对生产效率、环境、资源等问题的日益重视，微波烧结技术将受到更加广泛的关注与应用。

第二节 新型同步辐射 CT 技术在微波烧结研究中的应用

一、微波烧结研究现状及存在的问题

微波烧结技术由于其独特的加热特性和优异的制品性能,自出现以来就受到了研究者的极大关注。为了更好地掌握微波烧结技术并将其推向工业化生产,国内外研究者至今几乎对所有的氧化物陶瓷材料以及诸多金属和合金材料都进行了微波烧结理论的研究。然而,由于微波烧结过程本身的复杂性,既涉及材料科学,又涉及电磁场、固体电介质等理论,其烧结的许多机理还很不清楚,还有待于人们进一步深入研究。目前研究者普遍认为,在微波烧结中,微波不仅仅只是一种加热能源,它对材料的烧结过程还具有活化作用。微波烧结之所以具有诸多优点,其本质原因在于微波所引起的“热效应”和“非热效应”。研究者认为微波是一种直接加热且是体加热的方法^[28-30],加热效率高、速度快,微波具有“微区聚焦”效应^[31],使局部区域的微波电磁场得到极大提高从而促进物质的扩散;此外,微波能够降低物质扩散的活化能^[32-34],提高物质扩散系数并引起各向异性扩散^[35-38],促进离子电导^[39],并提供有质驱动力^[40,41]等诸多因素。尽管如此,目前关于微波烧结的机理还很不清楚,例如,在关于降低活化能的问题中也存在争议,有的学者通过同位素示踪法测定了 O^{18} 在高

纯 Al_2O_3 中的活化能^[32]，发现微波制备中的活化能远小于常规方法，而有的学者在多种金属的微波烧结中则发现，与常规烧结相比，微波并未改变物质扩散的活化能^[42,43]；有些理论如“微区聚焦效应”等只是理论模拟的结果，尚未在实验上得到验证；此外，有的研究表明，金属材料在微波电场和微波磁场中具有不同的加热效率和材料最终微观结构，然而在烧结过程中其烧结机理到底是什么，是如何引导其微结构演化过程并导致材料最终微观结构不同的也并不清楚，而这却是制备高性能材料的关键。综上所述，目前关于微波烧结理论还未得到统一的见解，其烧结理论也尚未建立。

导致微波烧结目前这一研究现状的重要原因是实验手段的缺乏。目前，研究者在微波烧结机理研究方面主要是利用切割、抛光、打磨、化学腐蚀等方法得到样品的断面或者超薄切片，然后在电子显微镜，扫描电镜（SEM），透射电镜（TEM）等高分辨率光学仪器下进行观测分析，或利用金相分析法对材料的微观结构进行观测和分析。此外，也有研究者利用 X 射线衍射法（XRD）或同位素示踪法来开展微波烧结机理研究。然而，这些实验手段仅能够对烧结前或烧结后的样品进行观测和分析，而对于包含了大量烧结信息并直接决定材料最终性能的中间过程却无法进行在线研究，这对于研究微波烧结机理是一个严重的缺失。鉴于微波烧结的优越性及广阔的应用前景，寻找合适的实验技术，实现对微波烧结中间演化过程的观测和分析，是深入研究微波烧结机理，掌握微波烧结技术，并将该技术

应用于更广阔领域的重要途径。

二、同步辐射 CT 技术在微波烧结研究中的优势和 新意义

微波烧结从本质上看是多场耦合作用下,由多种复杂的热、电、磁等机制共同驱动下的材料微结构演化过程,该演化过程直接影响着其产物的显微形貌,并最终决定着材料的宏观物理、化学和力学性能。想要从本质上揭示微波烧结机制、实现对微波制备过程的优化和调控,从而获得优异性能的材料,就需要对微波烧结制备过程的微结构演化进行直接的观测。然而遗憾的是,常规测试手段(如 TEM、SEM 等)均无法实现微波烧结过程微结构演化的直接在线观测,其原因是:1) 这些技术中抛光等预处理过程会破坏材料原有微观结构,其实验结果不能完全反映原有的结构信息;2) 常规技术中需要中断实验过程对样品进行预处理,然后才能够对样品进行观测,其结果不能真实反映实际的制备过程。然而,烧结是材料制备过程中最后也是最重要的一个工艺,该过程包含了大量的与烧结机制相关的信息,若无法获取该过程中的信息,则对于微波烧结机理的研究来说是一个严重的缺憾;3) 这些技术只能观测材料的表面或薄切片的二维显微结构,而实际的材料不仅包含等轴晶,而且还有扁长状、项链状等复杂三维形貌的晶粒^[44,45]。因此,发展多场耦合及极端条件下的材料演化在线测试技术已经成为揭示微波制备机理和运用微波技术获得高性能材料的迫切需求。

同步辐射 CT (SR - CT) 技术^[46-48]是近年来发展起来的一种新型材料微结构检测技术,具有无损检测、三维观测以及实时跟踪等诸多优点。该技术能够有效克服常规观测技术的不足,实现极端条件或外场作用下(如高温、高压、强辐射,力学加载等)材料微结构演化的实时跟踪。因此,将同步辐射 CT 技术应用于微波烧结研究,能够在不断烧结过程的情况下,对高温和微波辐射等极端环境中材料内部微结构演化进行三维、无损的实时跟踪和分析。目前,SR - CT 技术已成功应用于常规烧结过程的在线实验研究,这为实现微波烧结过程微结构演化的实时观测提供了可能。然而,应用 SR - CT 技术研究微波烧结对实验技术要求较高,特别是将其应用于观测高温微波辐射作用下的材料制备时,更是对实验技术提出了相当苛刻的要求,因此目前尚未见到相关研究报道。本文的创新之一就是希望通过对所存在的技术难点进行分析并给出合理的解决方案,从而将先进的同步辐射 CT 技术应用于微波烧结研究当中,为微波烧结机理研究及微波烧结工艺的改进提供有力的实验支持。

三、同步辐射 CT 技术及应用简介

(一) 同步辐射 CT 原理

同步辐射 CT 技术是基于优异的同步辐射光源(准直性高、能量高、穿透能力强、高纯净、可精确预知)的新型材料检测技术,具有高空间分辨率以及光子能量可选等优点。同步辐射 CT 技术原理与 CT 技术是完全一致,其基本

思想都源于 Radon 变换, 及根据投影图来进行图像重建。CT 的思想要追溯到 1917 年奥地利科学家 Radon 的贡献^[49], 他通过数学上的推导证明了下述定理:

若已知某函数 $f(x, y) = g(r, \theta)$ 沿直线 Z 进行线积分为:

$$p = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} g(r, \theta) dz = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\sqrt{l^2 + z^2}, \theta + tg^{-1} \frac{z}{l}) dz \quad (1-1)$$

则:

$$g(r, \theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r \cos(\theta - \varphi)} \frac{\partial p}{\partial l} f(x, y) dl d\varphi \quad (1-2)$$

上式 (1) 称为 Radon 变换, 而式 (2) 就是 Radon 反变换。假如式 (1) 代表的是实际射线的投影, 那么式 (2) 就是根据投影获得的重建图像 $g(r, \theta)$ 。基于这一原理, SR-CT 技术的实验装置示意图如图 1-3 所示。该实验装置主要由同步辐射 X-ray 光源、单色晶体 (调节光子能量)、旋转台、X 射线图像采集器以及后处理软件等五部分组成。在实际检测过程中, 首先将被检测试件置于旋转台上并让同步辐射光穿透样品, 然后通过 X-ray CCD 接收投影图。实验中需要使样品在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 范围内按照相同的 φ 角连续旋转, 从而获得一系列投影图像。基于这些投影图像, 由重建软件计算得到被测样品的重建断层图像, 并组装成三维立体图。实验过程中, 可对样品进行连续采图, 从而实现对样品内部微结构及其演化的全程在线观测。

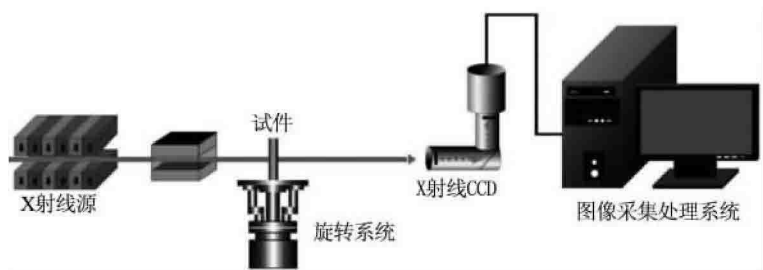


图 1-3 SR-CT 技术的实验装置示意图

（二）同步辐射 CT 技术应用进展

同步辐射 CT 技术结合相应的设备可以实现不同外场作用下物体各种性能的检测，从而为其理论研究和实际应用提供直接的实验依据。例如，在 SR-CT 技术中引入制热/制冷装置可以实现热/低温载荷下的物体性能检测及演化机理研究，引入电场或磁场装置可实现材料在电磁作用下的性能检测，引入拉伸和压缩加载装置，可以实现物体力学性能如材料断裂损伤机理的研究。1988 年，Sakamoto^[50] 等人应用 SR-CT 技术研究了碳化硅纤维增强 Si_3N_4 陶瓷材料，实验重建图像可清楚地分辨出纤芯、包层、基体以及裂纹的微观形貌。1991 年 Bonse 等人^[51] 应用 SR-CT 技术研究了 Al_2O_3 晶须增强铝的金属基复合材料，在实验材料的各个纵横剖面图像中清楚地显示出材料内部的金相分布。2005 年汪敏等^[52] 利用该技术实现了对泡沫铝材料压缩过程微结构演化的观测和研究。2005 年，A. Pyzalla^[53] 等人通过衍射成像方法研究了 $\text{CuZn}_{40}\text{Pb}_2$ 合金在经过不同时间蠕变后的蠕变损伤^[54]，2008 年 Kobayashi 等人采用微结构特征跟踪方法

获得材料内部应变^[55]。

将同步辐射 CT 技术引入到烧结领域最早是由 Olivier Lame 等人^[56]提出的,他们尝试了 SR-CT 技术在金属铜粉常规烧结过程中的微观形貌演化,并获得了成功。随后, Dominique Bernard^[57], A. Vagnon^[58], Roberto Moreno-Atanasio^[59]等人相继开展了金属铁粉、铜粉、玻璃球、硼酸锂等诸多材料常规烧结过程中的三维微结构演化的 SR-CT 实验研究,并开展了相关信息提取技术,实现对样品烧结颈、孔隙率、界面等烧结参数的定量分析。上述的研究仅仅是 SR-CT 技术在常规烧结中的应用,然而在微波烧结研究中,目前尚未见到相关报道。同步辐射 CT 技术在常规烧结研究中的应用已经充分证明了该技术在烧结领域的独特优势,因此将该技术应用于微波烧结领域,也必将在微波烧结机理的研究以及微波制备工艺的改进方面发挥巨大的优势。

第三节 选题意义及本研究领域存在的问题

微波烧结提供了一种潜在的既经济又高效的材料烧结方法已为全世界所接受,它克服了传统烧结过程中的诸多缺点,能快速达到常规烧结难以达到的高温、显著缩短烧结时间并改善材料的物理和力学性能。同时,它也是一种简便、安全无污染的烧结方法,在节能、降低成本方面存在巨大的潜力。微波烧结技术展现的常规烧结技术所无法比拟的优点,预示了它广阔的发展前景。目前,各国研究