



# Химическая технология ситаллов и композитов

Курс по выбору  
Магистратура

# Спекание стекол

- Виды беспористых изделий:
  - декоративно-прикладные (объемные и плоские);
  - предметы сервировки стола;
  - декоративные облицовочные.
- Исходные материалы:
  - стеклянные порошки и гранулы;
- Виды стекол:
  - устойчивые к кристаллизации
  - склонные к кристаллизации

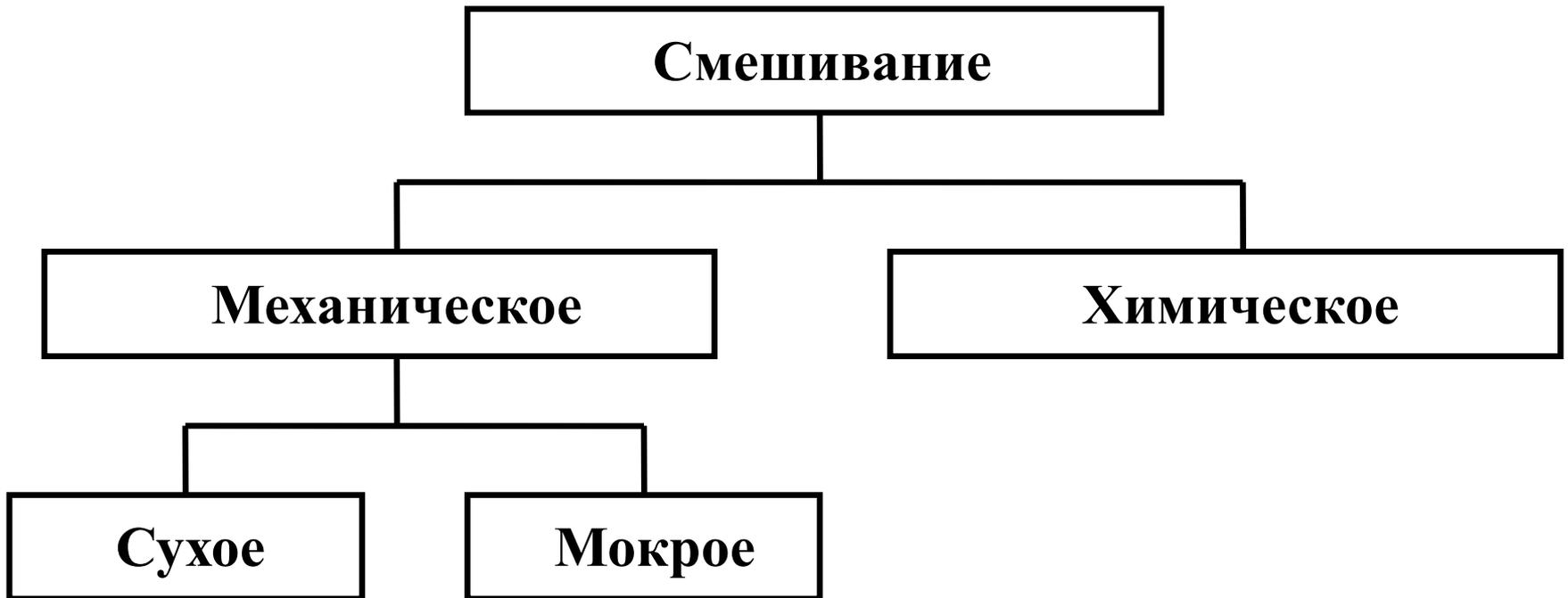
# Получение беспористых материалов на основе стекол

- Основные параметры, влияющие на результат спекания:
  - - вязкость стекломассы;
  - - размер спекаемых частиц;
  - - форма спекаемых частиц;
  - - склонность стекла к кристаллизации
  - - близость температур кристаллизации и спекания

# Обобщенная технологическая схема порошковой технологии



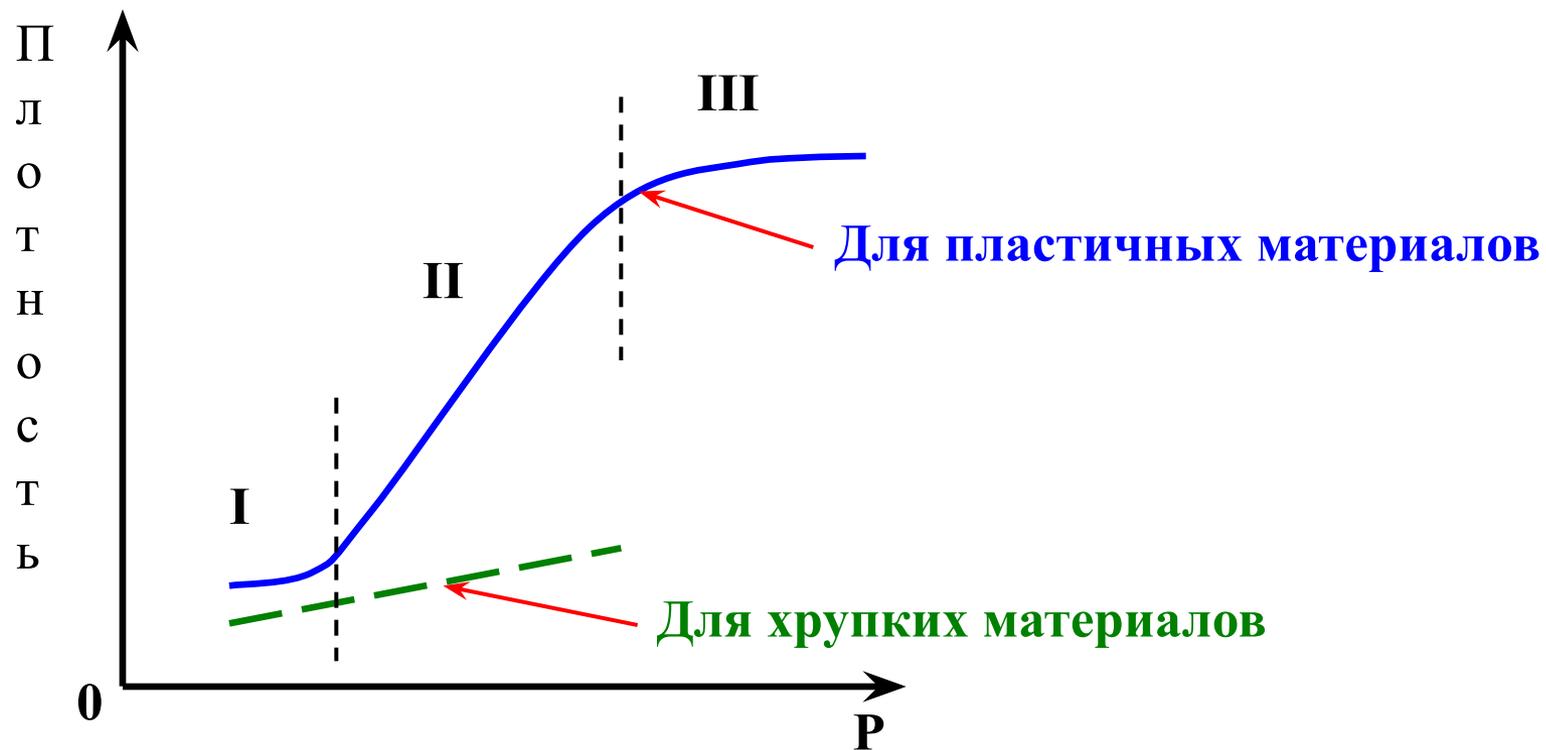
# *Классификация методов приготовления смесей порошков*



# Способы формирования заготовок для спекания

- Прессование – ручное, на гидравлических или пневматических прессах в пресс-формах (временная технологическая связка полимеризующиеся спирты и др. )
- Изостатическое прессование (газовое, жидкостное)
- Литьё под давлением термопластичных шликеров
- Горячая экструзия
- Горячее прессование
- Взрывное (детонационное) формование
- Вибрационное уплотнение

# Зависимость прочности прессовок от давления прессования



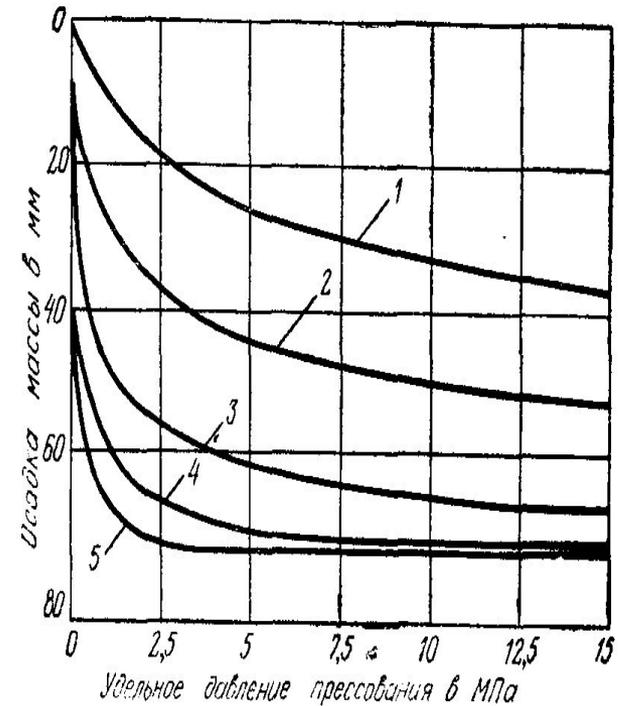
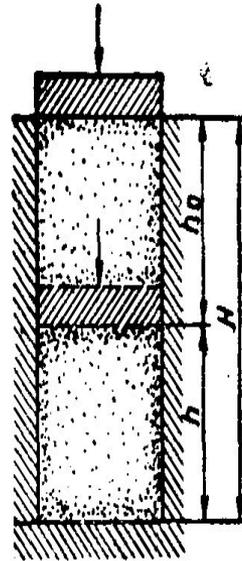
Этап I - структурная деформация

Этап II - упругая деформация

Этап III - пластическая деформация

# Компрессионные кривые порошков

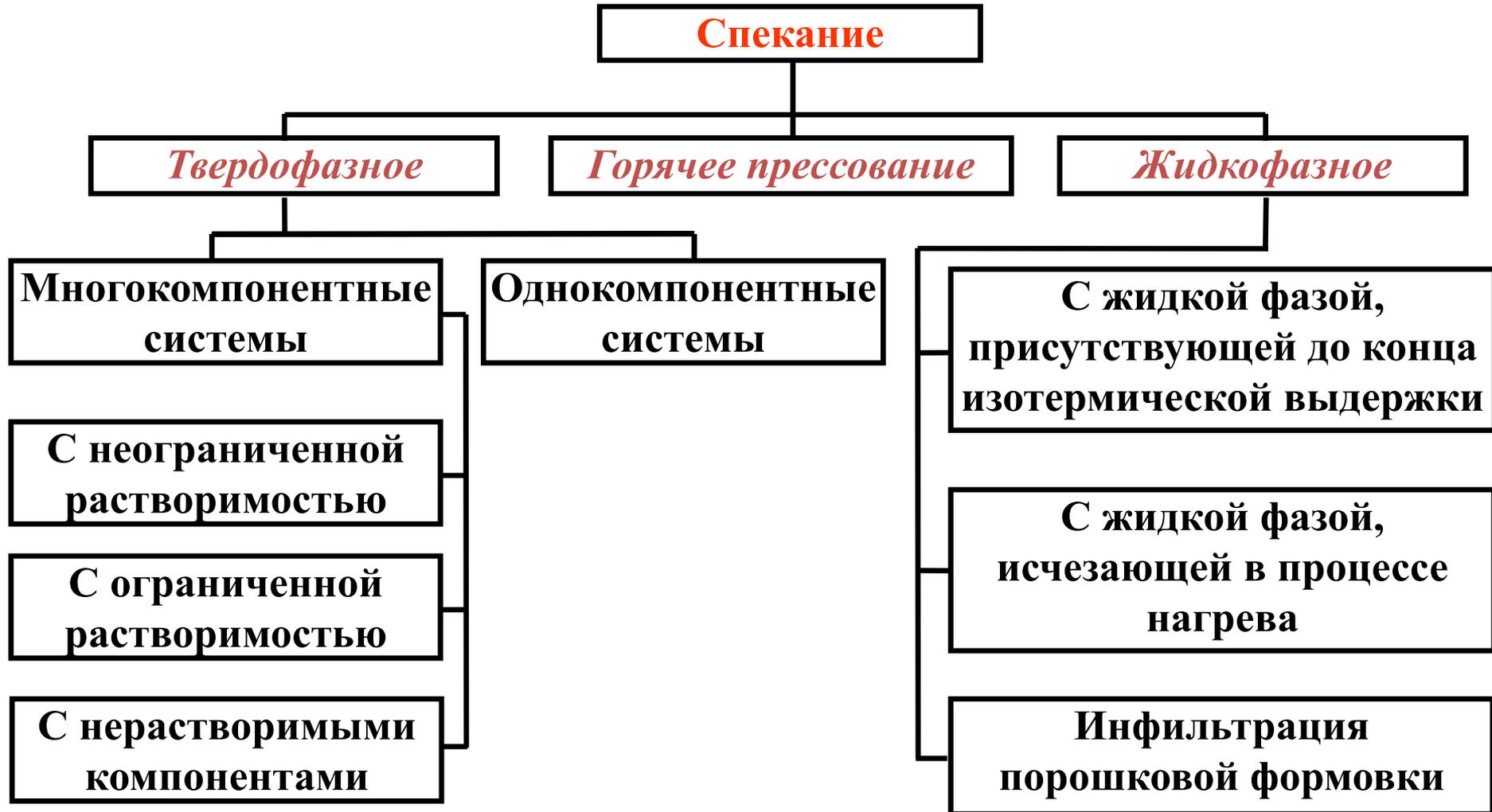
- Графическую зависимость между усадкой и давлением прессования изображают в виде компрессионной кривой. Она является основной характеристикой деформативных свойств (уплотняемости) порошка



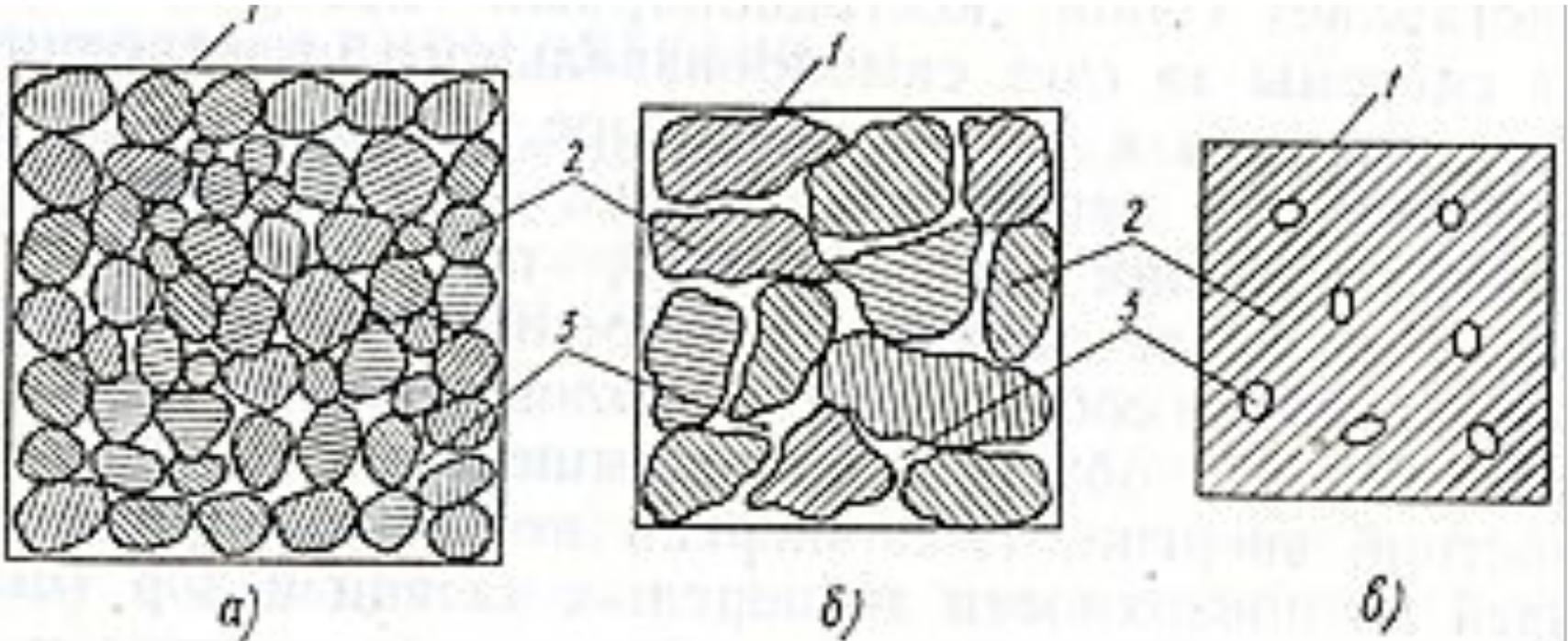
- Из графика видно, что с увеличением удельного давления и влажности осадка возрастает.

Зависимость между усадкой и давлением прессования керамического порошка при его влажности (в%)  
1—0,004; 2—8,1; 3—11,15; 4—13,25;  
5—15,95

# Классификация видов спекания



# Твердофазное спекание

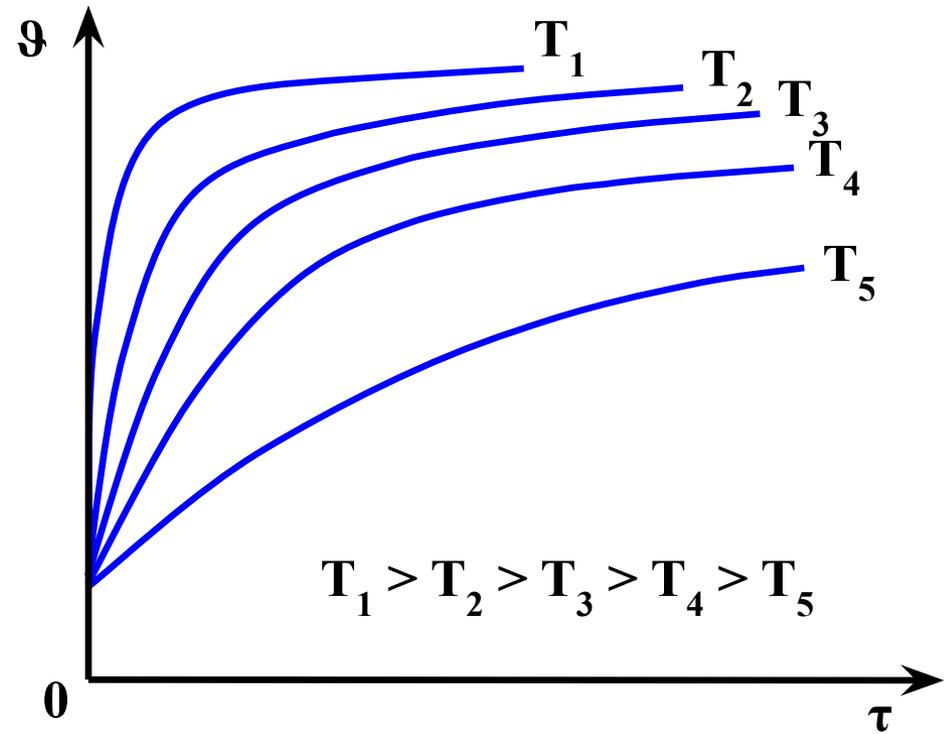
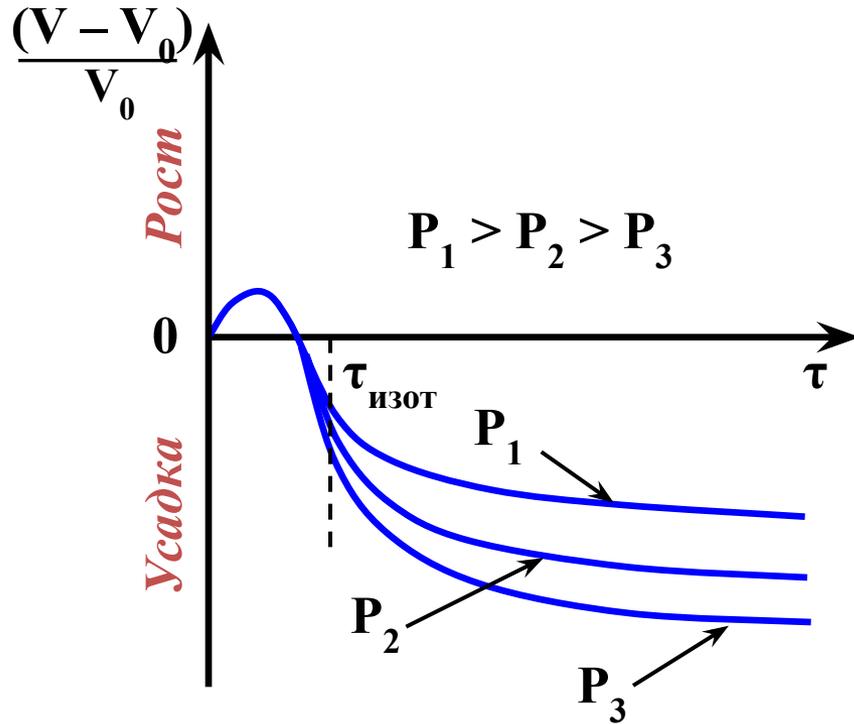


а – начальная стадия; б – промежуточная стадия; в – конечная стадия;

1 – границы спекающегося тела; 2 – твердая фаза;

3 – поры

# Уплотнение порошкового тела при спекании



Типичные кривые временной зависимости относительной плотности

Общая зависимость усадки

$$\frac{\Delta V}{V} = k \cdot \tau^{0,5}$$

$V$  – текущий объем пор

$\Delta V$  – его изменение в данный момент времени

$k$  – константа

# Влияние вязкости на спекание

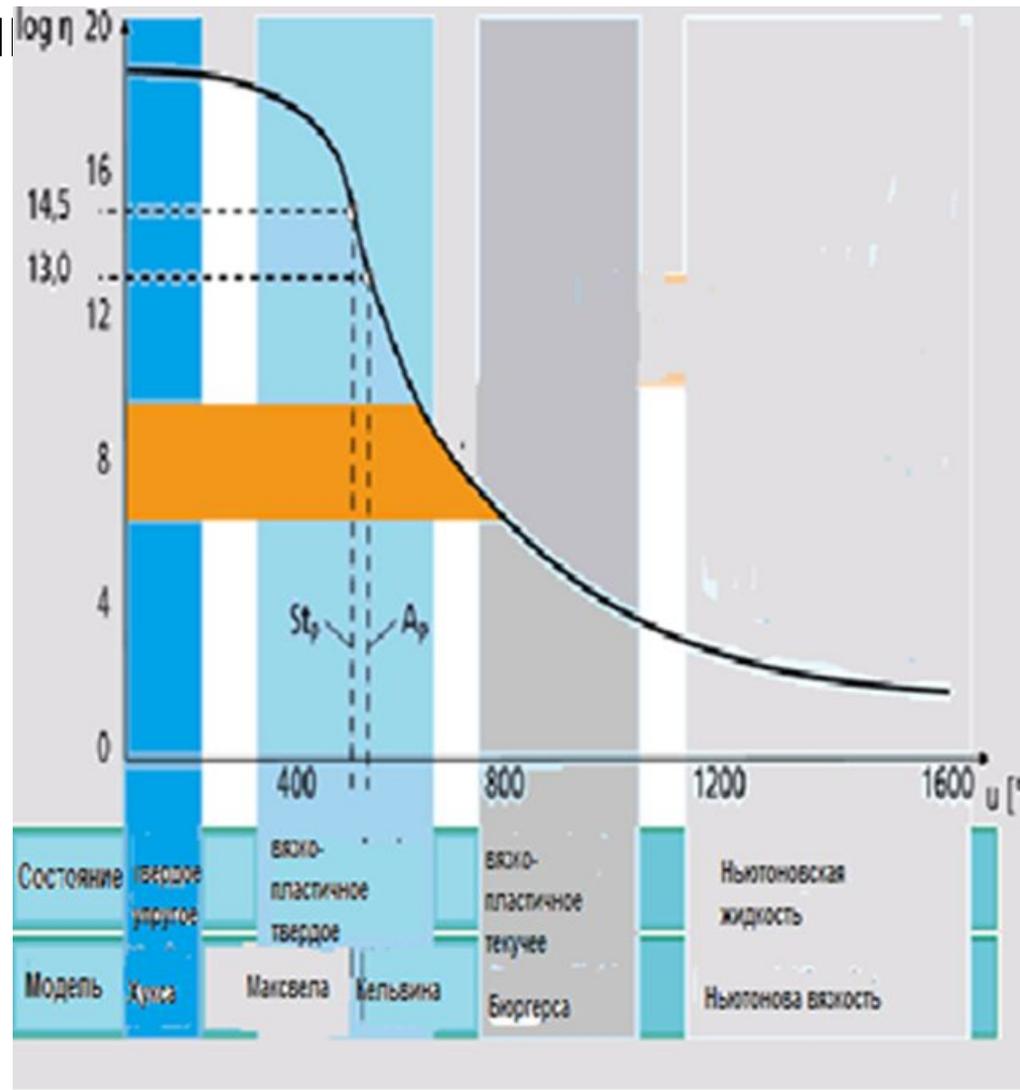
• Вязкостные параметры стекломассы на разных стадиях процесса спекания

• стадия  $\lg \eta$  (Па·с)

- припекание 6,7 – 9,0

- усадка 5,0 – 6,7

- растекание < 5,0



# Влияние размера и формы частиц

- Модель Френкеля, изотермическое спекание, монодисперсные шаровидные частицы

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3C\rho_0^{-1/3}\rho^{4/3}}{\eta(T)}$$

$$C = \frac{3k_s\gamma}{8r}$$

$\rho_0$  – начальная плотность образца,

$\rho$  – плотность в момент времени  $t_i$ ,

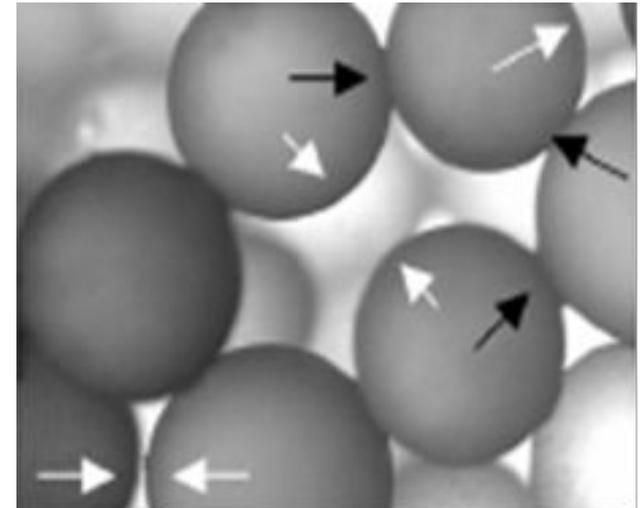
$t$  – время спекания,

$\eta(T)$  – температурная зависимость вязкости,

$\gamma$  – поверхностная энергия (мало зависит от температуры),

$r$  – радиус частиц,

$k_s$  фактор формы частиц (для сферических частиц равен 1).



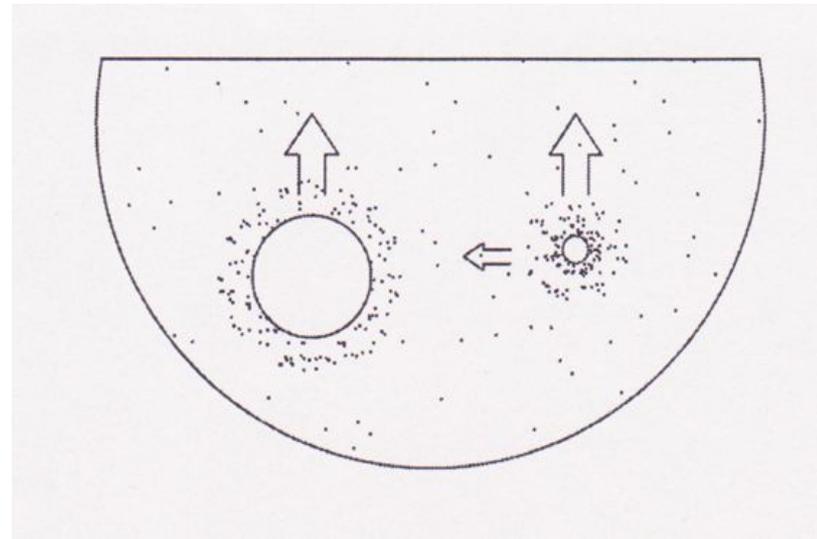
**Стадия  
припекания**

# Влияние размера и формы частиц

- Модель Маккензи-Шатлворса, изотермическое спекание, монодисперсные шаровидные частицы

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho)$$

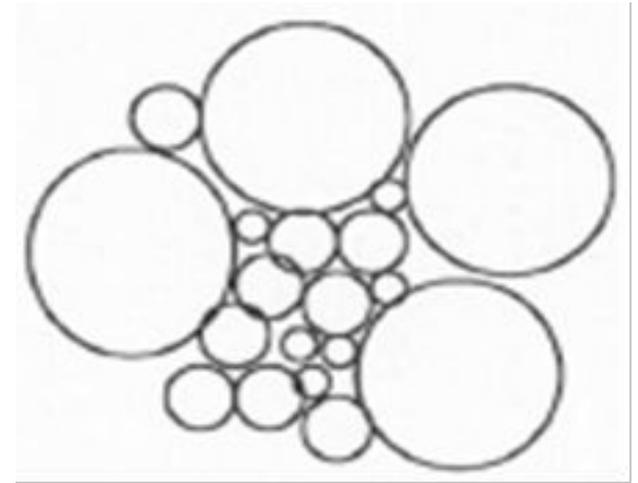
$a_0$  - начальный радиус сферических пор



Залечивание пор

# Влияние размера и формы частиц

- Кластерная модель изотермическое спекание полидисперсных частиц



$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r, t) \theta_F(t_{0.8} - t) \xi_r + \rho_{MS}(r, t) \theta_{MS}(t - t_{0.8})] V_r}{\sum_r [\theta_F(t_{0.8} - t) \xi_r + \theta_{MS}(t - t_{0.8})] V_r}$$

$\rho(r, t)$  - относительная плотность частицы размером  $r$ , в момент времени  $t$

$V_r$  - объемная доля частиц с радиусом  $r$

$\xi_r$  - склонность к образованию контакта для каждой частицы

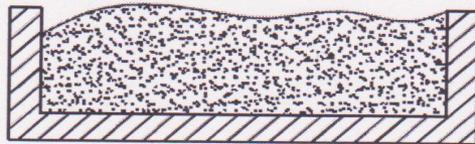
# Влияние размера спекаемых частиц

- Крупные частицы.....315 – 630 мкм
- Средние частицы.....100 – 315 мкм
- Мелкие частицы.....< 100 мкм

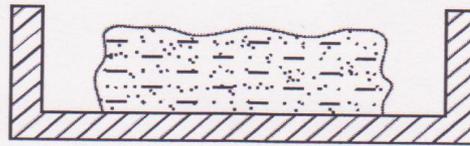


1 – мелкие частицы

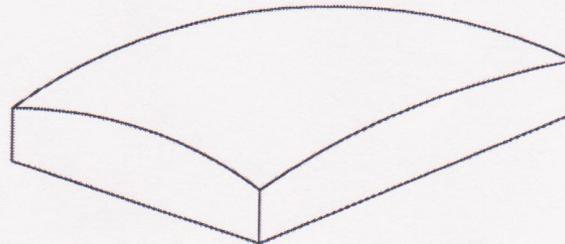
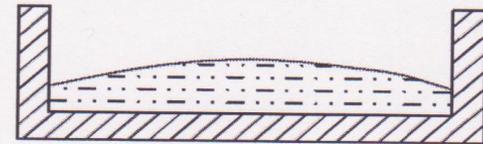
Исходная смесь



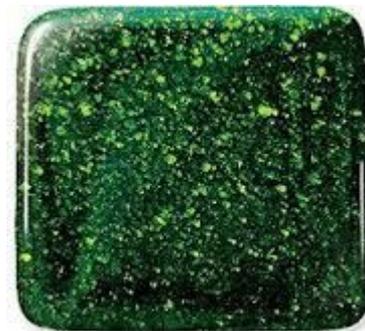
Начало спекания  
(Сжатие со всех сторон)



Окончание спекания



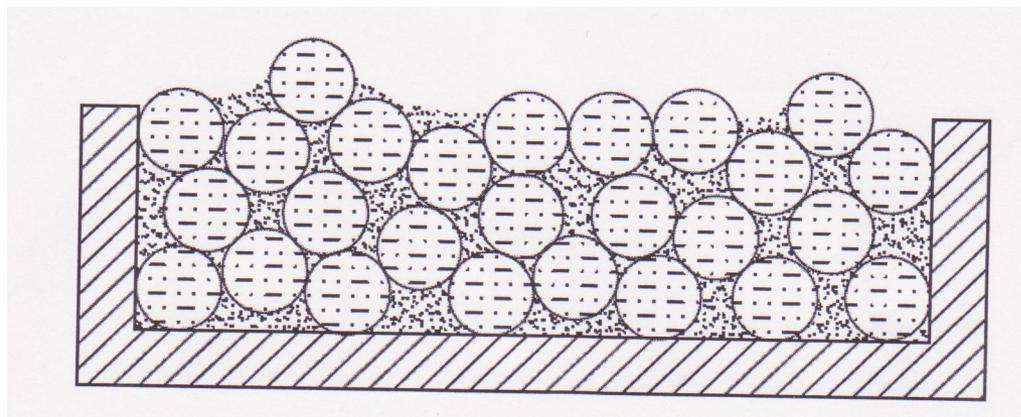
# Влияние размера спекаемых частиц



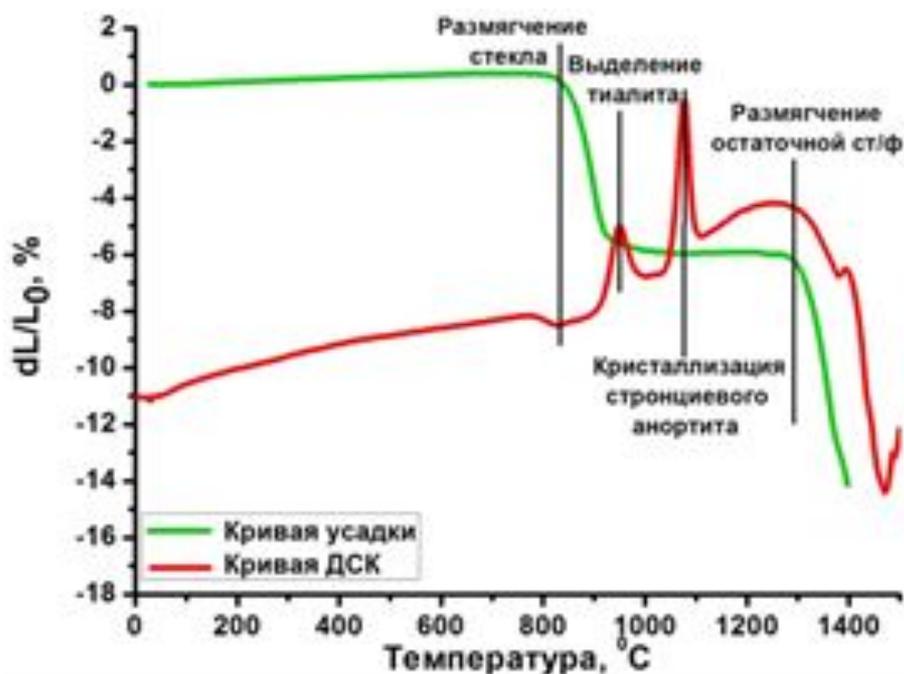
2 – крупные частицы или гранулы



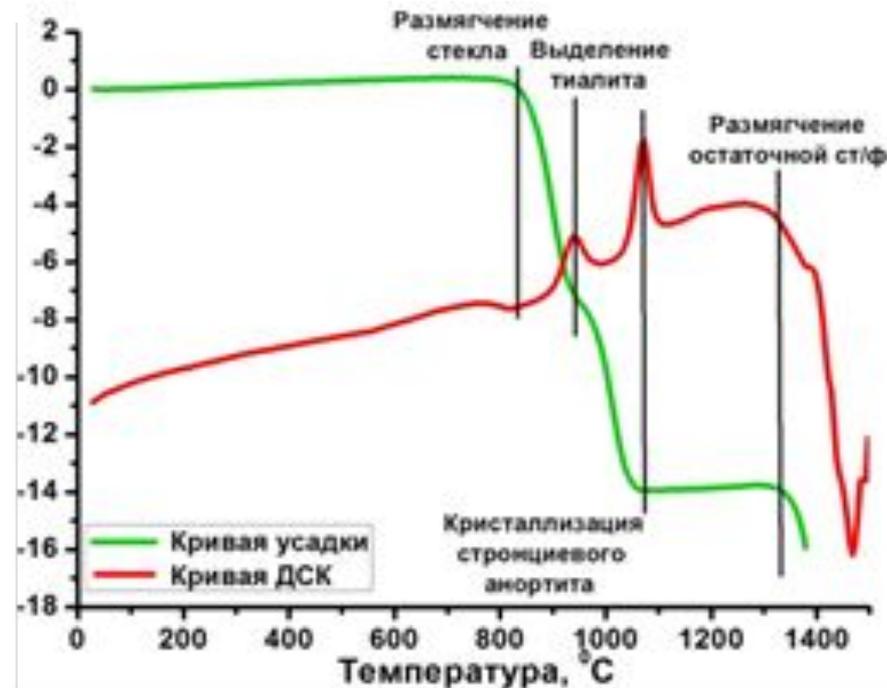
3 – крупные + мелкие частицы, соотношение: 2/3 : 1/3



# Влияние размера частиц и кристаллизации



150 мкм



70 мкм

| <b>размер<br/>частиц,<br/>мкм</b> | <b>Tg (Тн.<br/>с.)</b> | <b>Ткр.1</b> | <b>Ткр.2</b> | <b>Тр.о.с</b> | <b>интерва<br/>л<br/>спекани<br/>я</b> |
|-----------------------------------|------------------------|--------------|--------------|---------------|--|
| 150                               | 820                    | 980          | 1040         | 1240          | 820-1240                               |
| 70                                | 820                    | 980          | 1030         | 1270          | 820-1270                               |
| 4-20                              | 810                    | 960          | 1020         | 1230          | 820-1230                               |
| < 4                               | 800                    | 970          | -            | 1210          | 800-1210                               |

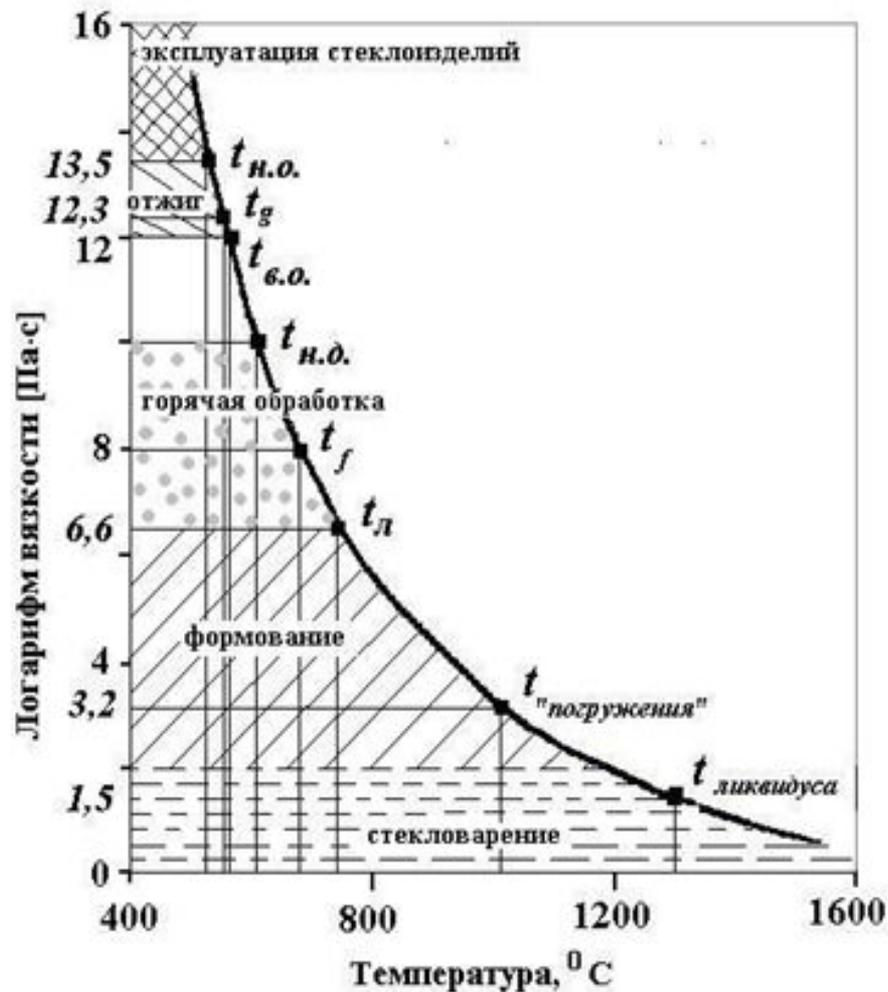
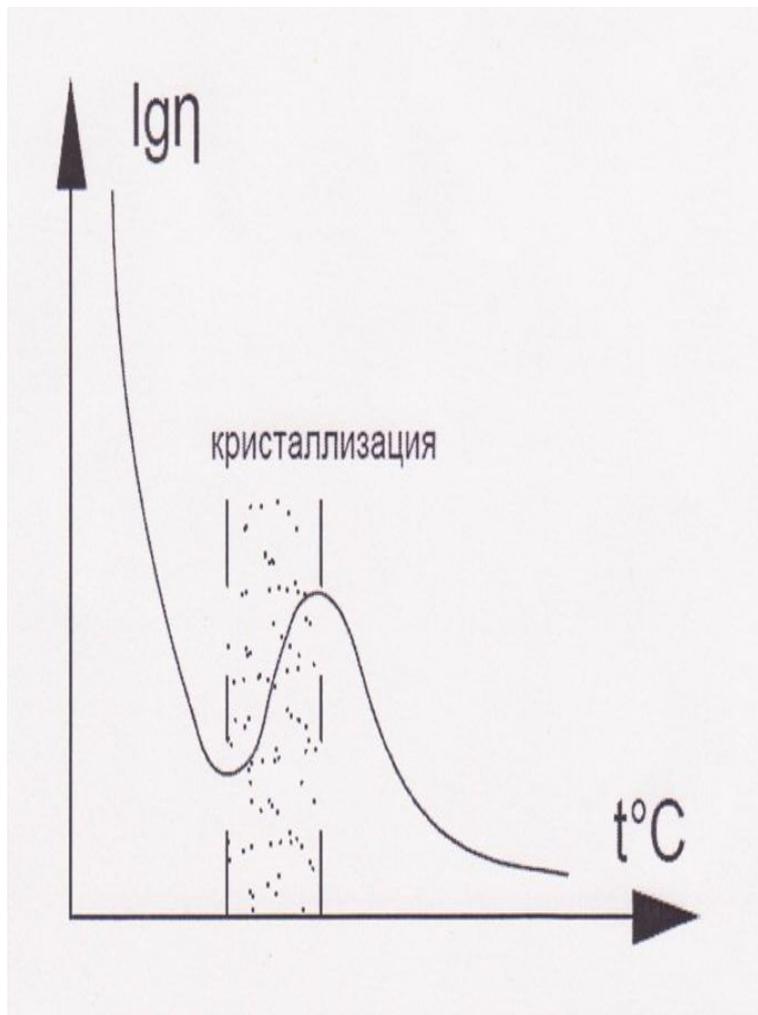
# Выбор температуры спекания

| Т, °С | Средний размер частиц, мкм | Р, МПа | П, % | ρ, кг/м <sup>3</sup> |
|-------|----------------------------|--------|------|----------------------|
| 900   | 92                         | 20     | 25   | 2450                 |
|       | 47                         | 13     | 28   | 2280                 |
|       | 4                          | 15     | 35   | 2240                 |
| 1000  | 92                         | 53     | 18   | 2600                 |
|       | 47                         | 52     | 25   | 2510                 |
|       | 4                          | 57     | 26   | 2450                 |
| 1250  | 92                         | 62     | 8    | 2660                 |
|       | 47                         | 59     | 10   | 2590                 |
|       | 4                          | 59     | 12   | 2500                 |
| 1350  | 92                         | 90     | 0,6  | 2760                 |
|       | 47                         | 103    | 0,5  | 2800                 |
|       | 4                          | 80     | 0,8  | 2770                 |

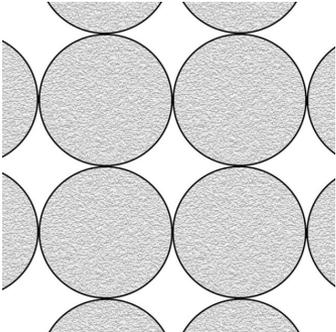
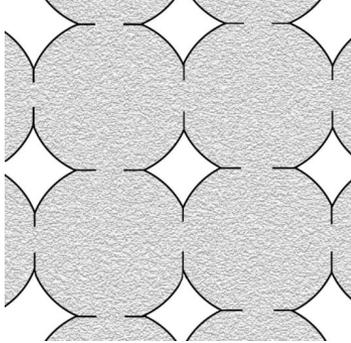
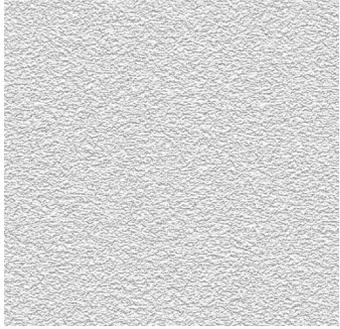
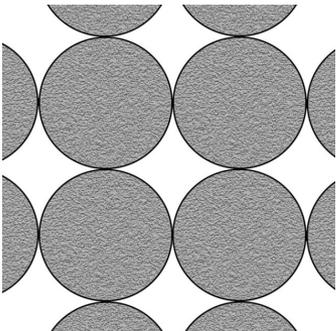
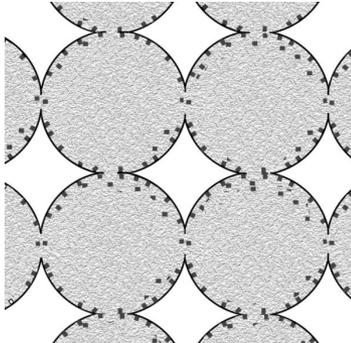
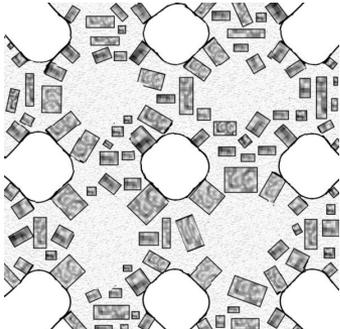
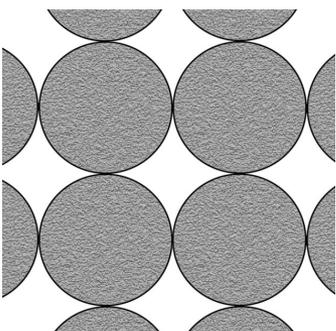
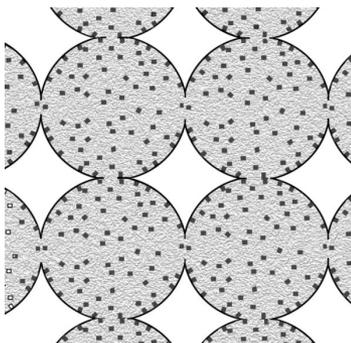
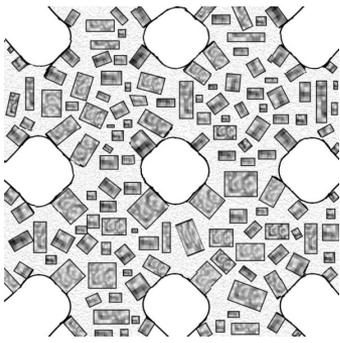


Рис. 5.

# Спекание кристаллизующихся стекол



# Схемы спекания частиц различной природы

| Материал   | До спекания   | Движущая сила процесса спекания - вязкое течение жидкой фазы                         | После спекания  |
|--|---|--|---|
| <p><b>Некристаллизующееся стекло</b></p>             |    |    |    |
| <p><b>Кристаллизующееся с поверхности стекло</b></p> |    |    |    |
| <p><b>Кристаллизующееся в объеме стекло</b></p>      |  |  |  |

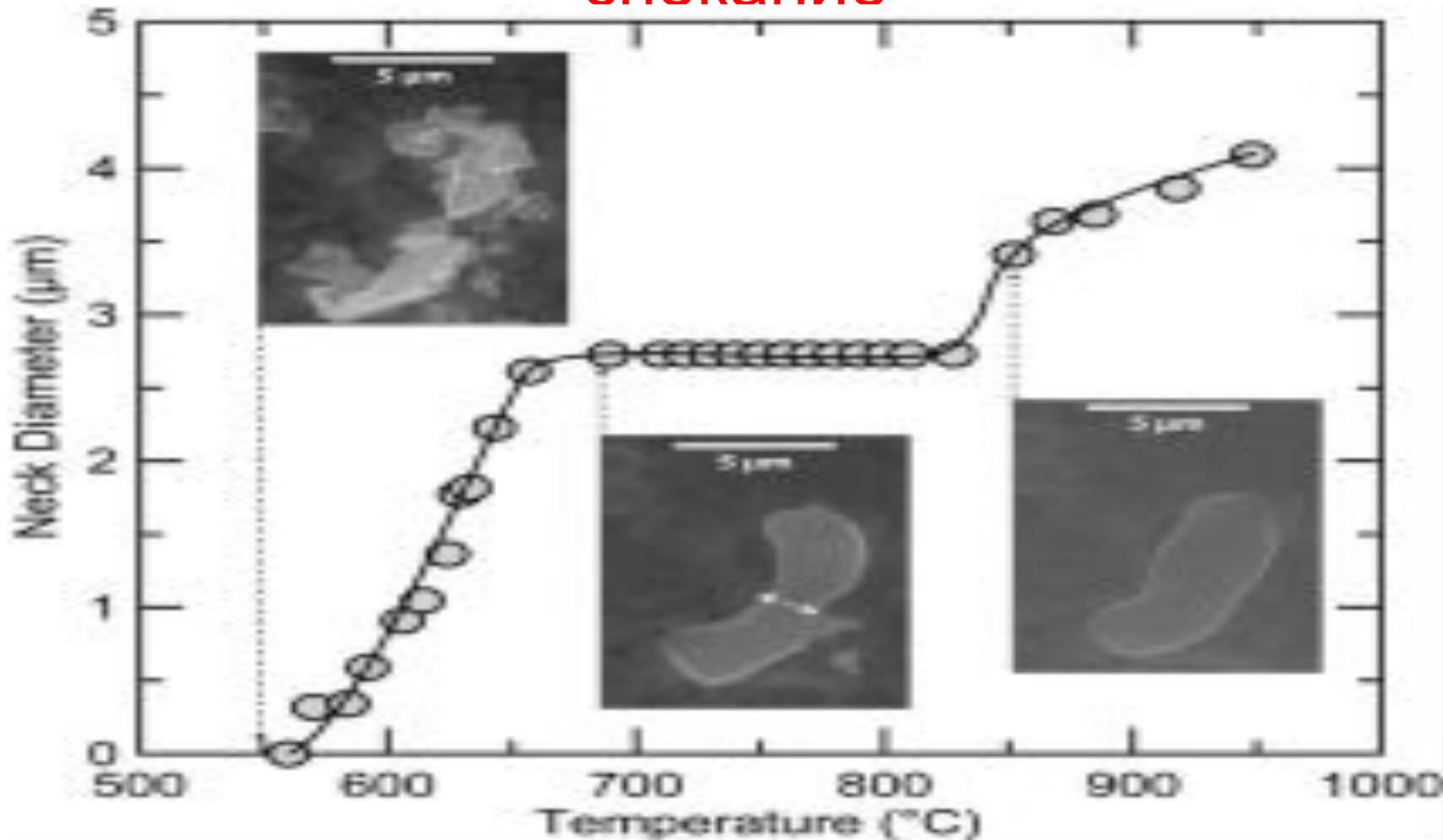
# Особенности процесса спекания кристаллизующихся стекол

- меньше аморфной фазы на всех стадиях процесса;
- затруднено удаление воздушных пузырей из-за высокой вязкости и малого количества стеклофазы;
- при совпадении температур спекания и кристаллизации затруднен процесс спекания мелких частиц из-за большей удельной поверхности;
- присутствие в составе стекла инициаторов кристаллизации;
- спекание протекает успешнее, если процесс кристаллизации происходит после стадии

# Влияние каталитической добавки

- + - интенсификация процесса кристаллизации
    - - повышение вязкости остаточной стеклофазы
    - - осложнение протекания процессов на поверхности частицы - снижение текучести поверхностного слоя
    - - появление нежелательных фаз из-за смещения температур кристаллизации
- Тонкодисперсные порошки стекол не содержащие катализаторов, кристаллизуются при более низких температурах, спекаются активнее, имеют более низкую температуру начала спекания и более широкий интервал плотноспеченого состояния (до 100-300°C)

# Влияние кристаллизации стекла на спекание

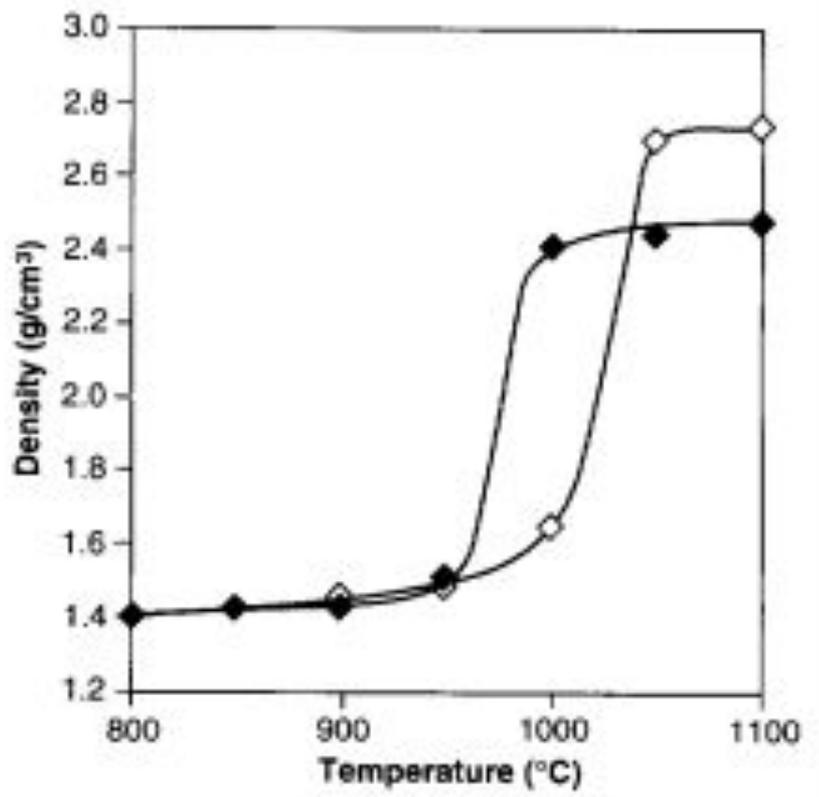


Зависимость толщины контакта, образованного между двумя частицами стекла от температуры

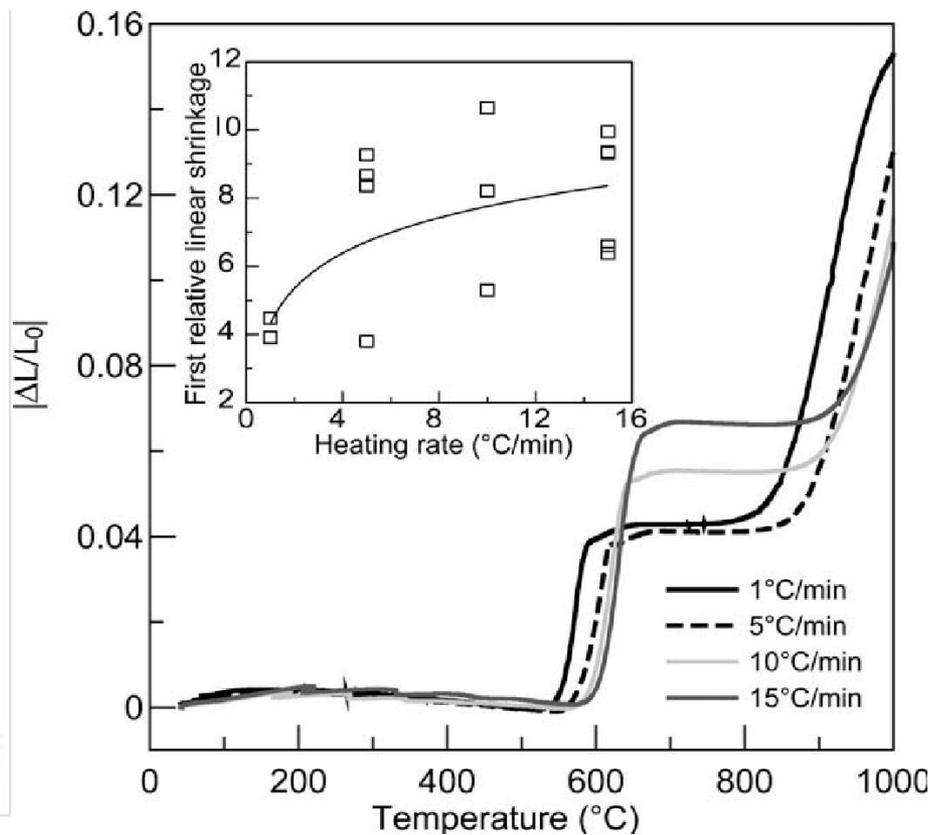
# Связь температуры начала спекания с характеристическими температурами

- Склонность стекол к спеканию характеризуется величиной интервала между:
- $T_g - T_{кр.}$
- Склонность стекол к спеканию характеризуется величиной интервала между температурами стеклования и кристаллизации – температура кристаллизации не должна быть близка к  $T_g$ . Температура кристаллизации должна быть близка к температуре начала деформации и чтобы обеспечить сохранение формы

# Влияние скорости нагрева



ВМАС



биостекло 45S5

# Пористая керамика



← **Керамзит;**  
**Фильтрующая**  
**насадка для**  
**воды и газов** →



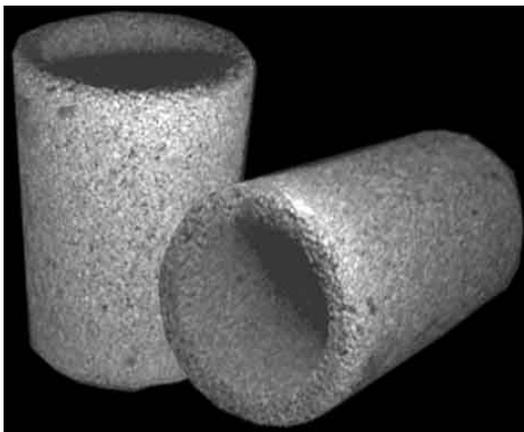
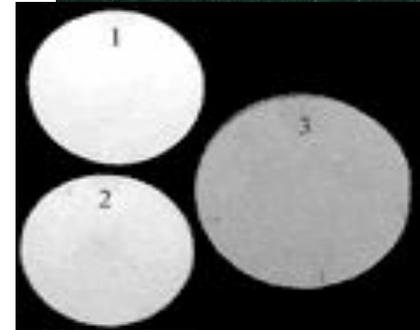
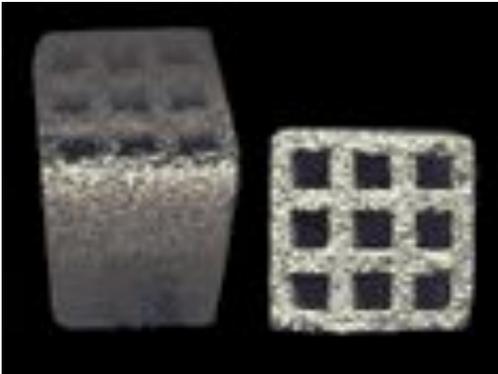
фильтрующий  
элемент

← с открытыми  
каналами;

**Пористые** →  
**мембраны**

← **Фильтр тонкой**  
**очистки бензина**

**Пористый**  
**керамический**  
**гранулят** →



# Виды пористых материалов и требования к ним

- **Характер пористости:**
  - открытая – фильтры, мембраны, костные имплантаты
  - закрытая – теплоизоляция
- **Размеры пор:**
  - наноразмерные - от 1 до 100 нм
  - субмикронные – от 100 нм до 1 мкм
  - микронные – от 1 мкм до 100 мкм
  - макропоры – более 100 мкм
- **Распределение пор:**
  - однородное - по размеру и всему объему материала;
  - неоднородное – размеры пор и их взаимное расположение неодинаково в разных частях материала;
  - градиентное – количество изменяется по заданному закону в разных частях материала
- **Содержание пор, %:**
  - малопористые материалы - до 20%
  - пористые материалы - от 20 до 70 %
  - высокопористые материалы более 70 %

# Виды порообразователей

- Порошковые – *сода, графит, карбонат кальция, карбид кремния*
- Волокнистые – *хлопковые и полимерные волокна, графитовые стержни*
- Пены и губки – *поролоновые, полиуретановые*
- Высокомолекулярные соединения – *крахмал, желатин, воск*

Общее требование к порообразователям

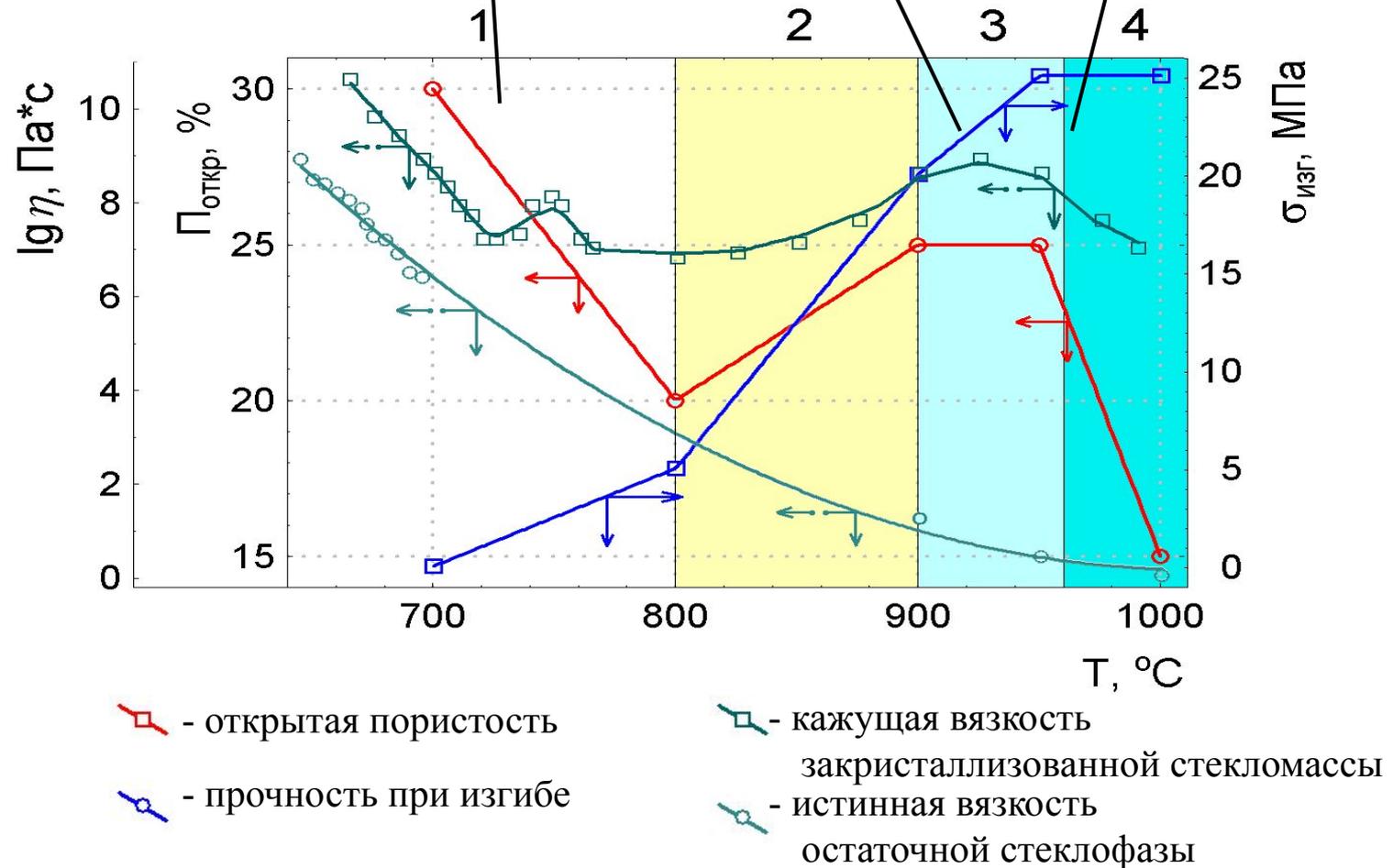
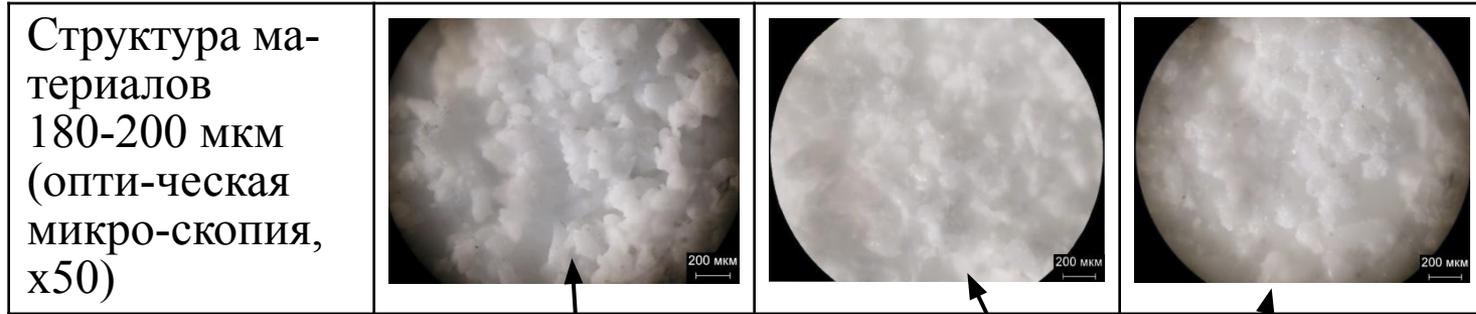
- Выделение газовой фазы в температурном интервале близком к температуре спекания

# Технологические приемы, позволяющие получить материалы с тем или иным видом пористости

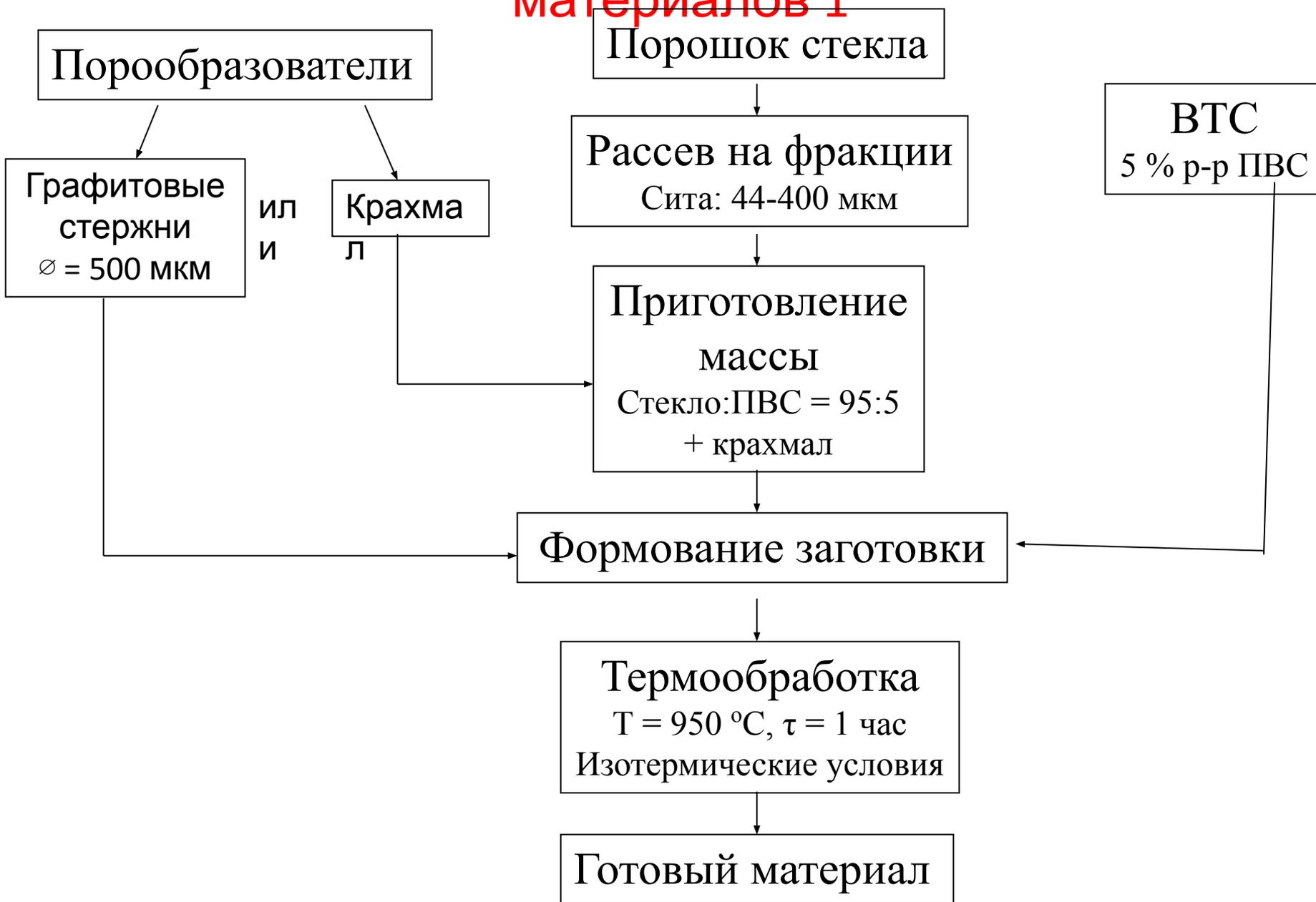
- спекание узкофракционных порошков – уровень пористости менее 50 %, пористость неоднородная, менее 30 % - закрытая;
- спекание с выделением газовой фазы (термическая деструкция порошкового или волокнистого порообразователя) – уровень пористости от 40 до 65 % пористость неоднородная доля закрытых пор менее 10% закрытой;
- при спекании происходит химическое взаимодействие добавки со спекаемой массой с выделением газовой фазы (пеностекло) – уровень пористости 60 – 80 %, поры крупные, структура неоднородная;
- при спекании происходит выгорание полимерного каркаса и формирование каркаса стеклокристаллического – уровень

# Способы формирования поровой структуры

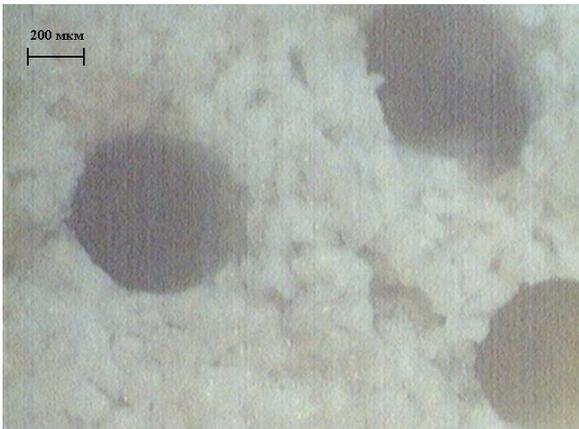
| Технологический прием  | Достигаемая пористость, % | Достоинства метода   | Недостатки метода   |
|--|---------------------------|--|---|
| Спекание узкофракционных порошков  | До 50 %                   | Возможность получения и открытых и закрытых пор                        | Сложность получения монофракционных порошков для спекания   |
| Термическая деструкция порошкового или волокнистого порообразователя процессе спекания с выделением газовой фазы | 50-65                     |  | Влияние фракционного состава и вида порообразователя и окислительных условий спекания на размер пор         |
| Химическое взаимодействие добавки со спекаемой массой с выделением газовой фазы                                  | 60-80                     | Возможность регулировать скорость реакции газообразования и размер пор | Изменение габаритных размеров заготовки в результате вспенивание, сложность получения пор заданного размера |
| Шликерная пропитка ячеистого полимерного носителя  | до 95                     | Структура материала определяется структурой носителя                   | неполное выгорание носителя   |



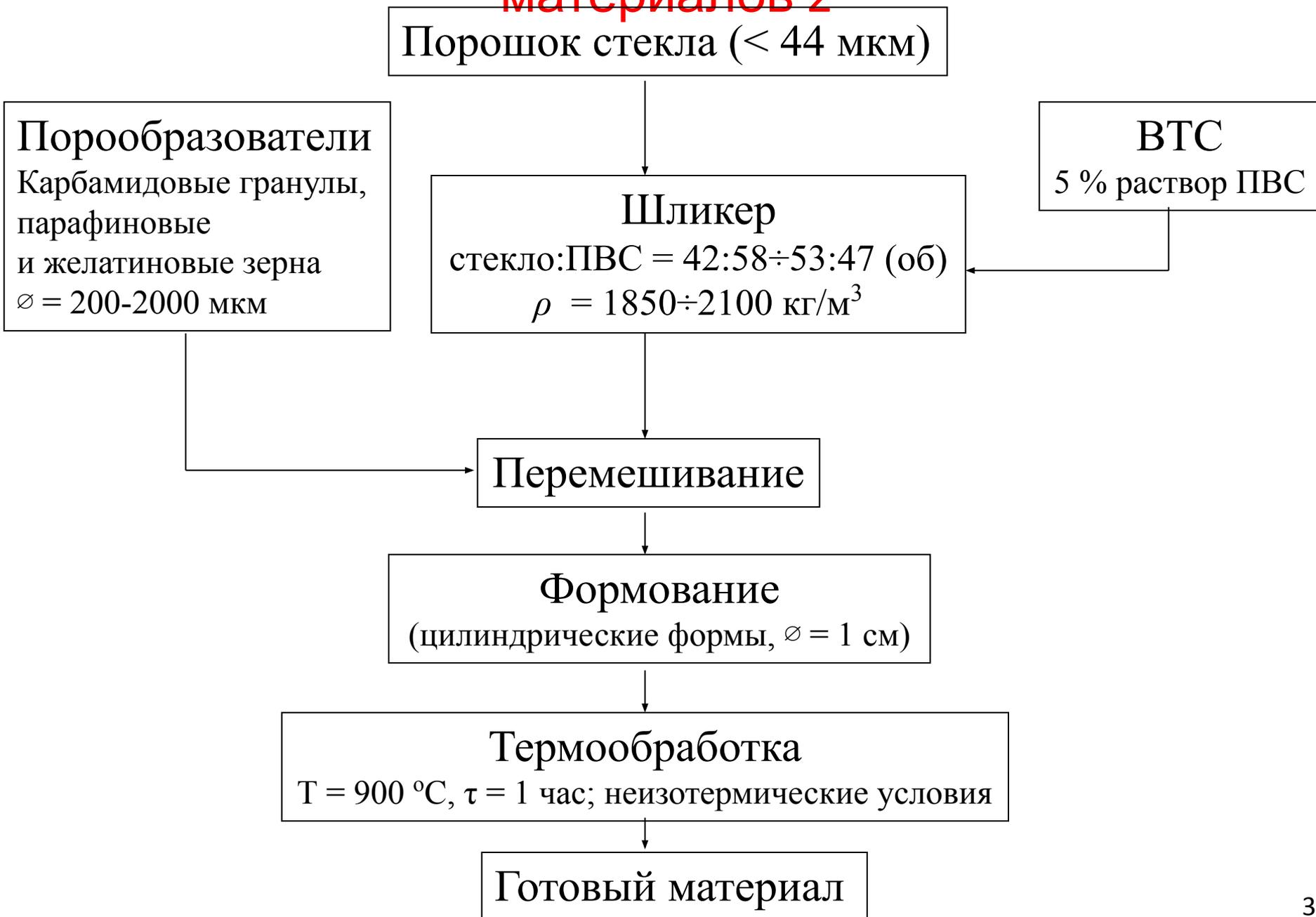
# Технологическая схема получения пористых материалов 1



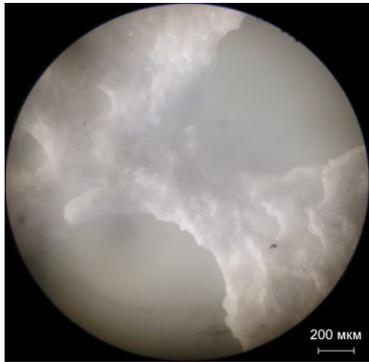
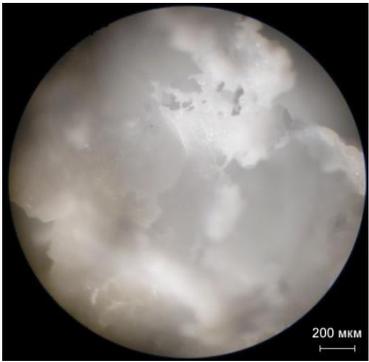
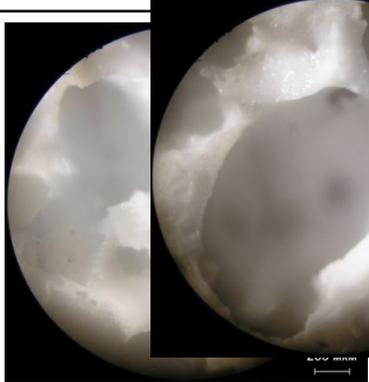
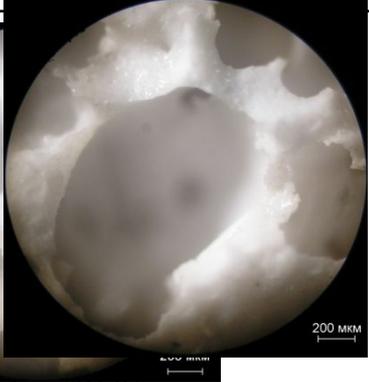
## канальные поры

| $T_{T/O}, ^\circ\text{C}$                    | 925  | 975   |
|--|--|---|
| <b>Оптическая микроскопия, x70</b>           |    |  |
| <b>Газообразователь</b>                      | Графитовые стержни   | Графитовые стержни  |
| <b>Фракционный состав частиц стекла, мкм</b> | 80-125   | 315-400   |
| <b>Размеры пор, мкм</b>                      | 30-90 – межканальные<br>500-530 – канальные  | 30-150 – межканальные<br>500-530 – канальные  |
| <b>Диапазон пористости, об.%</b>             | 40-55  | 20-25   |
| <b>Диапазон прочности при сжатии, МПа</b>    | 10-30  | 10-40   |
| <b>Фазовый состав</b>                        | $\alpha, \beta - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7; \text{ZrP}_2\text{O}_7; \text{TiP}_2\text{O}_7; \text{ZrO}_2; \text{стеклофаза}$ |   |

# Технологическая схема получения пористых материалов 2



# Свойства материалов, полученных по шликерной технологии (продолжение)

| Поро-<br>обра-<br>зова-<br>тель | Свойства материалов      |                                   |                        |  | Оптическая микроскопия, x70   |
|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|--|---|
|                                 | П <sub>откр</sub> ,<br>% | Размеры пор, мкм                  |                        | диапазон<br>прочнос-<br>ти при<br>сжатии,<br>МПа |   |
|                                 |                          | каналь-<br>ных и<br>ячеис-<br>тых | в<br>перего-<br>родках |  |   |
| Жела-<br>тин                    | 40-60                    | 800-1500                          | 10-30                  | 0,5-10   |     |
| Пара-<br>фин                    | 40-80                    | 800-1800                          | 10-30                  | 0,5-10   |   |

Фазовый состав:  $\alpha, \beta - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ;  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ ;  $\text{ZrO}_2$ ; стеклофаза