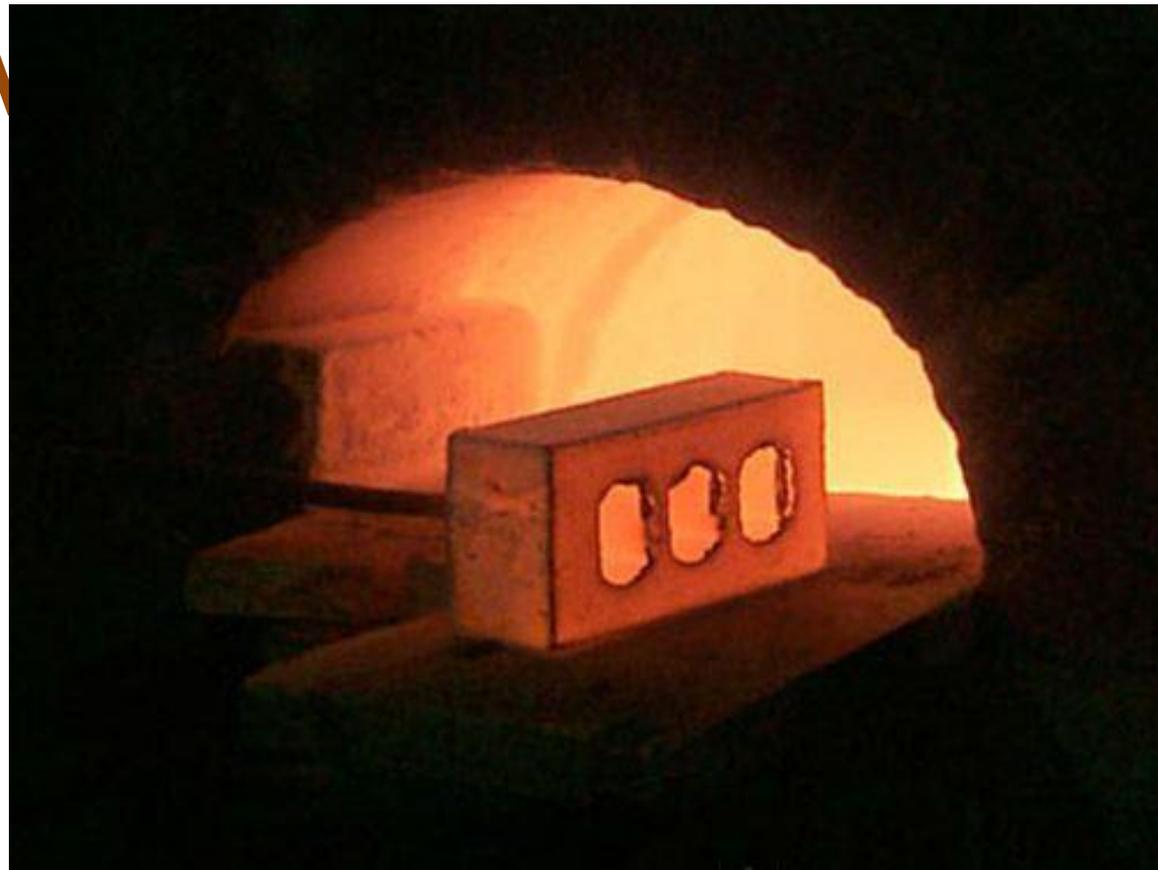


Лекция 6

Сушка и обжиг керам



Поведение глин при нагревании

четыре периода

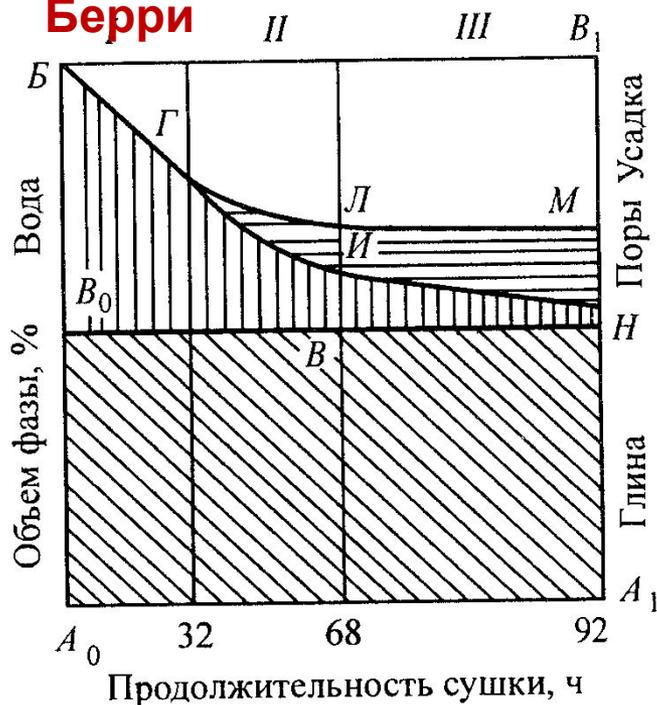
сушки:

Первый период – подогрев
 Второй – это период постоянной скорости сушки

Третий период - снижение скорости сушки с дальнейшим снижением влажности

Четвертый – период равновесной влажности

Диаграмма Берри



$$K_q \text{ (по Носовой З. А.)} = \frac{V_{uc}}{V_{пор}}$$

V_{uc} – объемная усадка, см; $V_{пор}$ – объем пор в воздушно-сухом состоянии, см.

$$V_{uc} = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad V - \text{объем высушенного образца}$$

$$\frac{g_0 - g}{\rho_g} - \text{пористость свежесформованного образца, } \rho_g = 1$$

Уравнение сушки по Лыкову

$$j = -kp(\partial W / \partial x) \pm k\rho\delta(\partial t / \partial x) - D\rho(\partial P / \partial x)$$

j – плотность потока влаги, равная количеству воды, проходящей через единичную

площадь в единицу времени, кг/м²·с;

k – коэффициент влагопроводности, м²/с; δ – термоградиентный коэффициент, 1/К;

D – коэффициент молекулярной диффузии пара, м²/Па·с;

ρ – кажущаяся плотность твердой фазы, кг/м³;

$\partial W / \partial x$ — градиенты влажности, температуры и давления в объеме материала

$\partial t / \partial x$

$\partial P / \partial x$

Способы сушки

конвективна

радиационна

контактна

я

токами высокой

частоты

контактная

электросушка

Поведение глин при нагревании

процессы **при спекании**:

- изменение числа, размеров и формы пор;
- рост кристаллов (зерен);
- снижение и выравнивание остаточных (после прессования) напряжений;
- образование жидкой фазы;
- пространственное перераспределение фаз;
- изменение концентрации дефектов в кристаллических фазах
- полиморфные превращения некоторых фаз,
- химические реакции

процессы **при охлаждении**:

- полиморфные превращения,
- кристаллизация расплава и возможное возникновение кристаллизационного давления,
- образование стеклообразной фазы

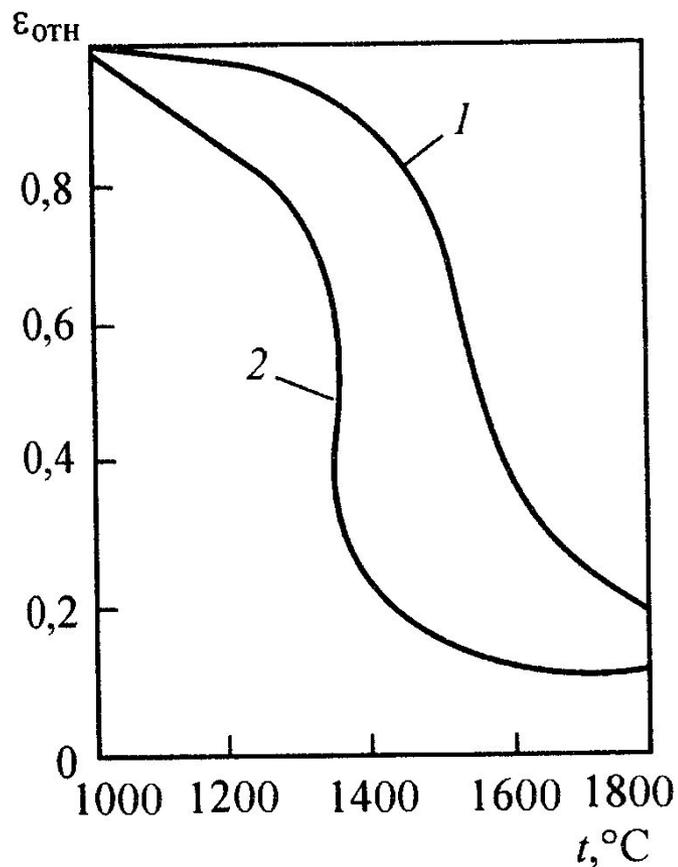
движущая сила спекания - свободная энергия частиц

обобщенный коэффициент спекания Z по Бережному :

$$Z = C_1(\Pi_1 - \Pi_2) / \Pi_1 + C_2(F_2 - F_1) / F_1$$

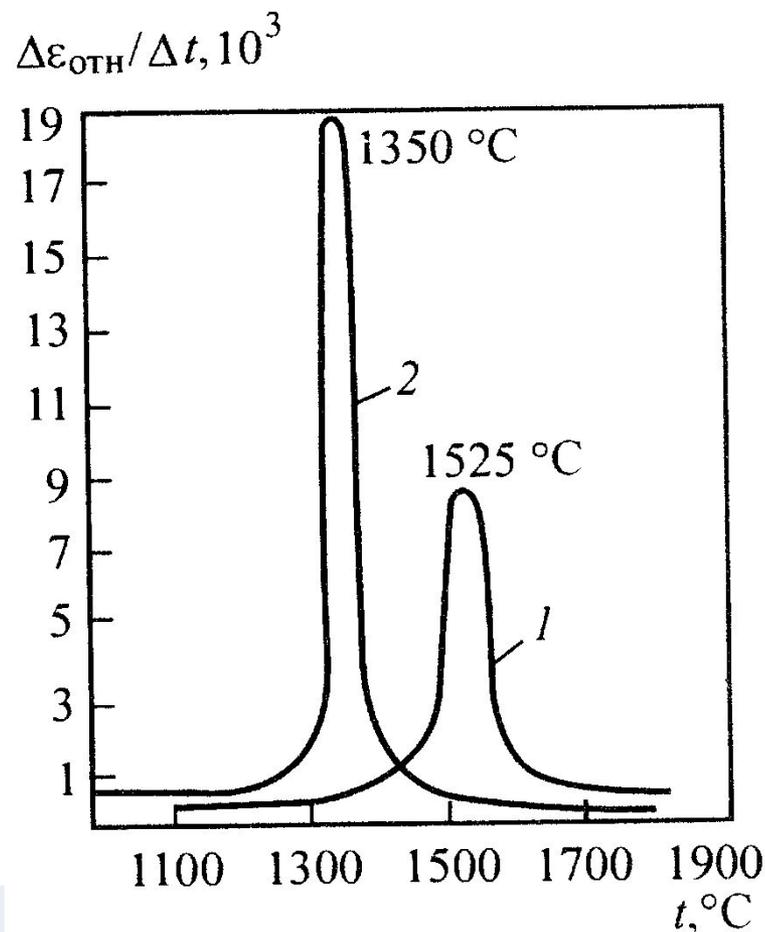
$(\Pi_1 - \Pi_2) / \Pi_1$ – относительное изменение пористости,
 $(F_2 - F_1) / F_1$, C_1 и C_2 – коэффициенты

Поведение глин при нагревании



Зависимость относительной пористости от температуры обжига.

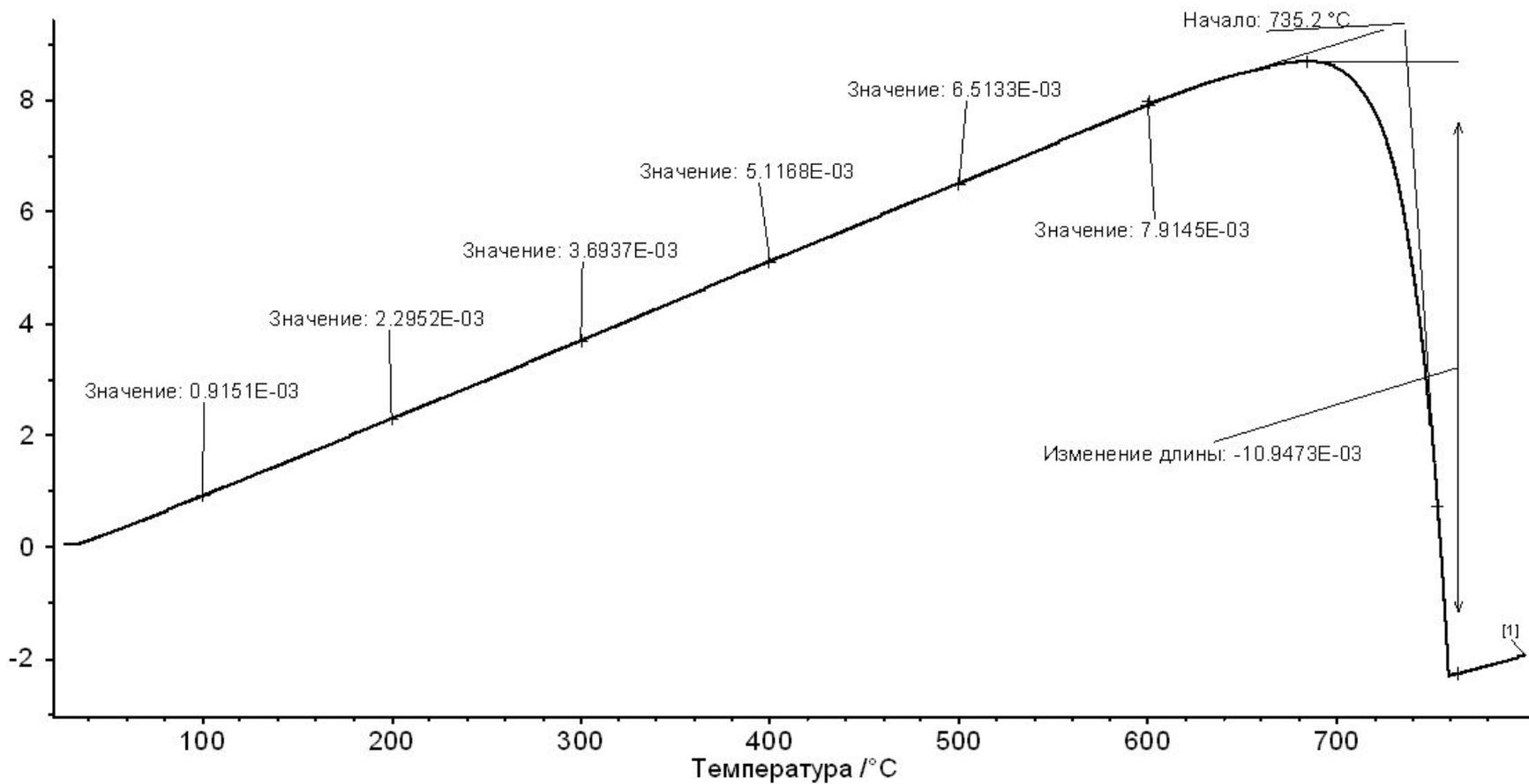
1 - оксид магния до вибропомола; 2 - после вибропомола.



Зависимость первой производной $\Delta\epsilon_{отн}/\Delta t$ от температуры t (по Тресвятскому)

Дилатометрический анализ термического поведения прессовки

$dL/L_0 \cdot 10^{-3}$



Стадии спекания

Начальная стадия

Большая пористость

интенсивное нарастание контактов,
сближение частиц и
значительная усадка

уравнение кинетики спекания П.П. Будникова:

$$\frac{1 - 2p}{p(3 - p) \cdot (1 - p^2)} dp = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma}{r_0 \eta} d\tau$$

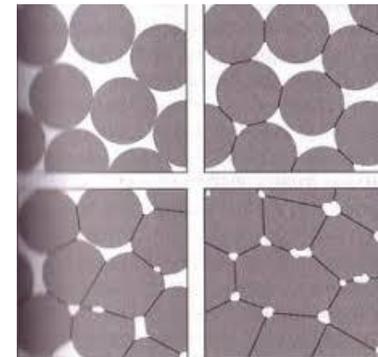
p – пористость; σ – поверхностное натяжение;
 r_0 – начальный радиус частицы;
 η – коэффициент вязкости; τ – время

Промежуточная стадия

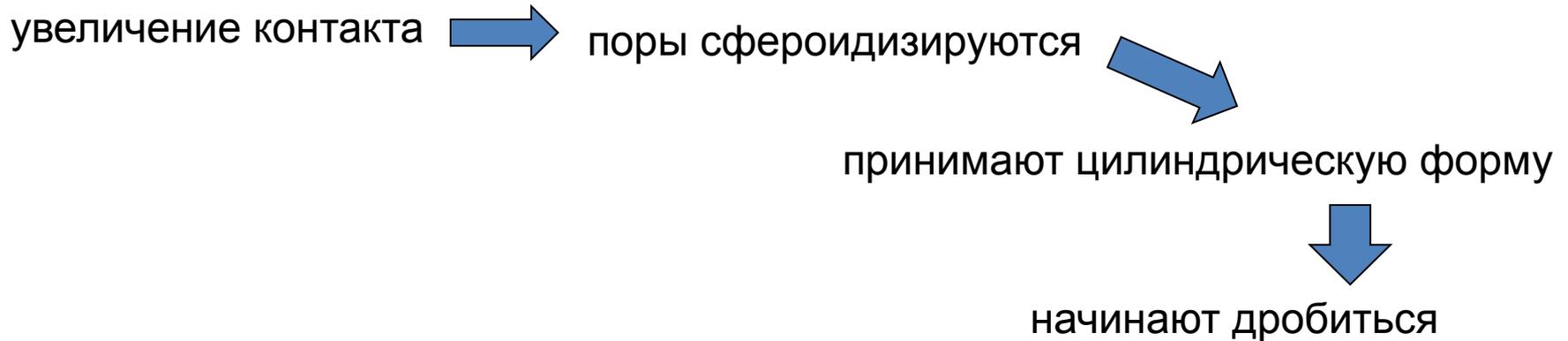
припекание частиц в зонах контактов,
образуется сетка зерен.
Поры уменьшаются и образуют
изолированные области.
растет механическая прочность

Конечная стадия

ликвидация отдельных пор
и дефектов решетки
в результате уменьшения
свободной поверхности



Изменение размера пор, давления газа в порах при спекании



не зависит от материала и начальной пористости прессовки

Механизм спекания

В аморфном теле
вязкое течение вещества в пору

В кристаллическом теле
характер спекания зависит от
отношения размера поры
к среднему расстоянию стока вакансий

лапласовское давление снижается  крупные поры становятся еще крупнее

Физико-химические процессы в глинах при нагревании

- 150-200 °C – удаление гигроскопической (адсорбционной) воды;
- 550-580 °C – удаление химически связанной воды из каолинита, потеря пластичности каолинита;



- 980-1000 °C – появление первичного муллита



При обжиге малощелочных каолиновых глин, содержащих более 30% SiO₂ образуется кристобалит.

При содержании SiO₂ меньше 30% и гидрослюды более 18%, SiO₂ частично растворяется в расплаве, нерастворившийся SiO₂ остается без изменений.

Теории спекания

Теория Я.И. Френкеля

закономерности вязкого течения аморфных тел

самопроизвольное объемно-вязкое течение материала в полость поры с помощью перемещения вакансий

диффузия вакансий в кристаллической решетке

кинетика спекания определяется вязкостью и поверхностной энергией.

уменьшение свободной энергии и усадка материала

Теория Френкеля не учитывает реальную геометрию системы и активность порошка, ее изменения при спекании и решающее влияние на кинетику усадки

Твердофазное спекание как диффузионный процесс

чистые однофазные кристаллические порошки

механизмы переноса вещества между твердыми частицами:

- диффузионное перемещение,
- пластическая деформация,
- деформация твердых частиц,
- испарение (сублимация) вещества и его конденсация на поверхности частиц

начальная стадия

избыток свободной энергии определяется дисперсностью порошка и несовершенством строения кристаллической решетки

вторая стадия

избыточная энергия определяется энергиями свободных поверхностей пор и межкристаллических границ, зависящих от их кривизны и протяженности

третья стадия

сокращение протяженности и поверхности границы раздела пора — кристалл, удаление пор и рост кристаллов

уравнение Пинеса

Направление и интенсивность перемещения вещества



диффузия вакансий, направленная в сторону, противоположную диффузии атомов вещества

разница в концентрации вакансий

вблизи поверхности поры равновесная концентрация вакансий повышена по сравнению с плоской поверхностью

эффективный коэффициент самодиффузии определяется не равновесной концентрацией тепловых вакансий, а их избытком, обусловленным кривизной поверхности пор

$$\xi_R = \xi_o \left(1 + \frac{2\gamma}{R} \cdot \frac{\Omega}{kT} \right)$$

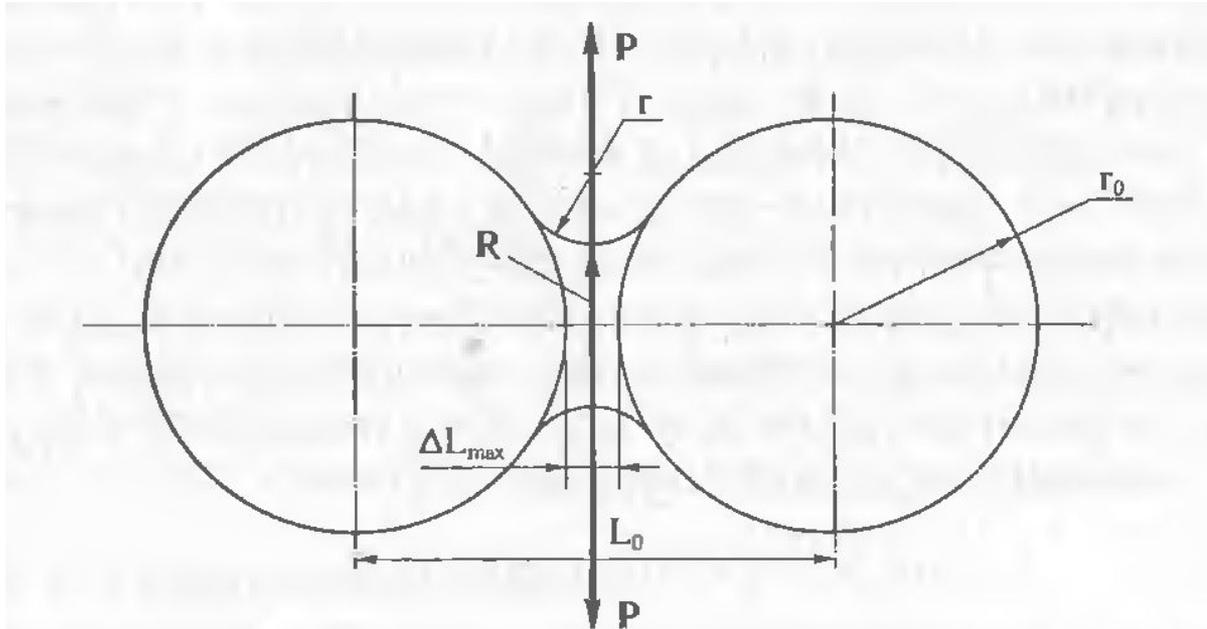
ξ_o – равновесная концентрация тепловых вакансий,
 E_v – энергия образования вакансии (пара Шоттки),
для тугоплавких оксидов $E_v \ll 1$ эВ;

$$\xi_o = \exp(-E_v / kT)$$

γ – поверхностная энергия;
 Ω – объем, приходящийся на вакансию,
 kT – фактор Больцмана

Процессы при спекании и обжиге

Спекание с участием жидкой фазы



Избыточное давление

$$P = \sigma_{жсг} \left(\left(\frac{1}{r} \right) - \left(\frac{1}{R} \right) \right)$$

r_0 — радиус частиц; L_0 — расстояние между центрами частиц;
 ΔL_{max} — максимальное сближение до соприкосновения сфер ($\Delta L_{max} = L_0 - 2r_0$)

прослойка смачивающей жидкости приобретает форму вогнутой линзы

Собирательная рекристаллизация

спекание

атомы и ионы перемещаются

рекристаллизация

внутри отдельных частиц

от одного зерна к другому

три стадии рекристаллизации – первичная, собирательная и вторичная

движущая сила

неуравновешенность зернограничного натяжения в тройных стыках границ зерен и кривизна границ

разница между значениями свободных энергий исходного тонкозернистого материала и крупнозернистого

$$\Delta F = \sigma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

σ – поверхностное натяжение,
 V – атомный объем,
 r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны границы между кристаллами

Собирательная рекристаллизация

Скорость движения границы

$$dR/d\tau = 1/R$$

изменение размера кристаллов R во времени при постоянной температуре

$$R^2 - R_o^2 = k\tau$$

R_o – начальный размер кристаллов;

k – постоянная скорости процесса,

Q – энергия активации роста кристаллов

$$k = e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Что ограничивает рост зерен

$$R_{\max} \approx d / f$$

d – размер включения (второй фазы);

f – объемная доля включений

- малая кривизна зерна
- 2 фаза
- пористость
- жидкая фаза

Кинетика спекания

зависимость усадки от времени в изотермических условиях

$$\Delta l / l = k \tau^n$$

k – константа скорости спекания
 $n = 0.5$ спекание определяется диффузией,
 $n = 3$ соответствует граничной диффузии

Кинетика растворения закрытых пор

$$\Delta V \sim \tau^{1/3}$$

Зависимость усадки с участием жидкой фазы от времени

$\sim \tau$ в начале спекания

$\tau^{1/3}$ в конце спекания

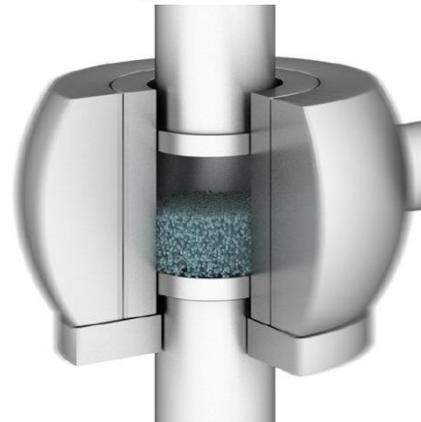
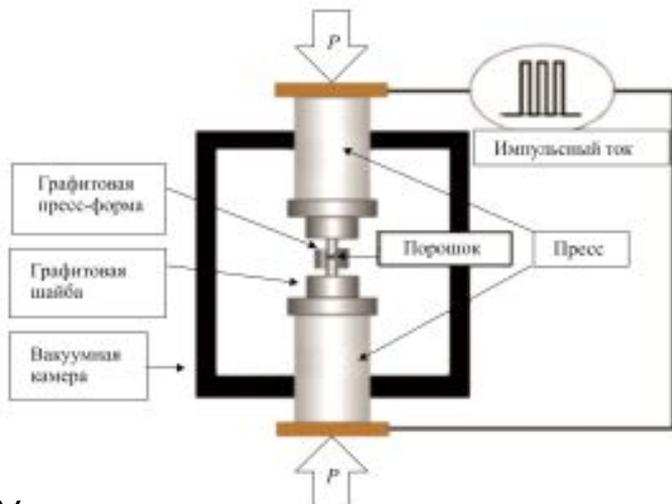
Кажущаяся энергию активации изотермического спекания

уравнение Аррениуса

$$v = A \exp(-E_{cn} / RT) \quad E_{cn} \approx 2.3R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{v_2}{v_1}$$

v – скорость спекания

Классификация методов спекания



Установка для электроимпульсного спекания

Методы интенсификации процессов спекания

Механическое активирование

увеличиваются свободная энергия и кривизна частиц, уменьшается путь диффузии

порошки длительного сухого помола (как кристаллические и аморфные) более активны при спекании (и более реакционно-способны), чем порошки мокрого помола

Тепловое активирование спекания

максимальная температура спекания и скорость подъема температуры

Химическое активирование спекания

введение добавок

Добавки, образующие жидкую фазу: должны хорошо смачивать и иметь возможно меньшую вязкость

Добавки, не образующие с основным материалом жидкой фазы:

1. активирующие процесс спекания и одновременно ускоряющие рекристаллизацию (TiO_2 в Al_2O_3 , Li_2O в MgO др.).
2. активирующие спекание, но замедляющие процесс рекристаллизации (MgO или BeO в Al_2O_3).
3. замедляющие процесс спекания и рост зерен (CaO , CoO или CdO в Al_2O_3).

Реакционное спекание

реакционное спекание – это процесс снижения пористости керамической заготовки за счет заполнения пор конденсированными продуктами химических реакций, протекающих при участии компонентов, поступающих извне преимущественно в газообразном состоянии

необходимо учитывать три аспекта:

- термодинамический – возможность и направление взаимодействия реагентов;
- порометрический – закономерности изменения поровой структуры, происходящие при химических реакциях, связанные с изменением объема реагирующих и образующихся твердых фаз;
- кинетический – скорость реакции, включая диффузию реагентов через слой образовавшихся продуктов реакции

Величина объемного эффекта реакции

$$P_o = P_u - \delta (\Delta m_n / \Delta m_T) (1 - (P_u / 100))$$

P_o и P_u – общая пористость обожженной и исходной заготовок, Δm_n и Δm_T – практически наблюдаемое и теоретически возможное изменение массы