



**Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева**

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
КЕРАМИКИ**

*Макаров Николай Александрович*

# СТРУКТУРА КУРСА

- Модуль 1: *Физическая химия высокотемпературного уплотнения (спекания)*  
1 семестр, 36 ауд. – 36 самост., 2 контрольные работы + курсовая работа, зачет с оценкой;
- Модуль 2: *Проблемы прочности высокотемпературных функциональных материалов*  
2 семестр, 36 ауд. – 36 самост., 2 контрольные работы + курсовая работа, зачет с оценкой;
- Модуль 3: *Высокотемпературные функциональные материалы со специальными свойствами*  
3 семестр, 18 ауд. – 18 самост., 1 контрольная работа, 1 «кейс», экзамен.



# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

## Основной

**Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш.**

Оксидная керамика: спекание и ползучесть. Учеб. пособие. –

М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.

**Макаров Н.А., Лемешев Д.О.** Физическая химия спекания. Учеб.

пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. [Эл. ресурс].

**Гегузин Я.Е.** Физика спекания. – М.: Наука, 1984. 312 с.

**Ивенсен В.А.** Кинетика уплотнения металлических порошков при

спекании. – М.: Metallurgy, 1971. 272 с.

**Ивенсен В.А.** Феноменология спекания и некоторые вопросы

теории. – М.: Metallurgy, 1985. 248 с.



# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

## Дополнительный

**Гегузин Я.Е.** Почему и как исчезает пустота. – М.: Наука, 1986.  
208 с.

**Гегузин Я.Е.** Живой кристалл. – М.: Наука, 1981. 194 с.

**Бокштейн Б.С.** Атомы блуждают по кристаллу. – М.: Наука,  
1984. 208 с.

**Беляков А.В.** Химические методы получения керамических порошков. Учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 32 с.



# ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССОВ

*По геометрическому признаку условно - на три стадии*

*На первой стадии:* взаимное припекание частиц, увеличение площади контактной поверхности и в ряде случаев сближение центров. Частицы сохраняют свою индивидуальность; сохраняется понятие “контакт”.

*На второй стадии:* совокупность двух непрерывных фаз: вещества и пустоты. Индивидуальные поры не сформировались, контакты между частицами исчезли и границы между элементами структуры расположены безотносительно к расположению между исходными частицами.

*На заключительной стадии:* наблюдаются внутрикристаллические и межкристаллические поры.



# ДОПУЩЕНИЯ

Последовательное *строгое математическое описание* всех физико-химических (ФХ) процессов – *затруднено* (отсутствие температурных зависимостей ФХ величин; сложная геометрии заготовки, ...).

В подавляющем большинстве случаев - *описание математическими моделями; отдельными явлениями*, усложняющими процесс, *пренебрегается*.

Подробное математическое описание - для начальных и заключительных стадий спекания.

Для упрощения описания, в большинстве случаев в качестве исходной системы принимается *модель, предполагающая контакт двух сферических частиц в точке*. Иные случаи контакта твердых частиц неправильной формы рассматриваются особо.

# **ПРИПЕКАНИЕ ТЕЛ, КОНТАКТИРУЮЩИХ «В ТОЧКЕ»**

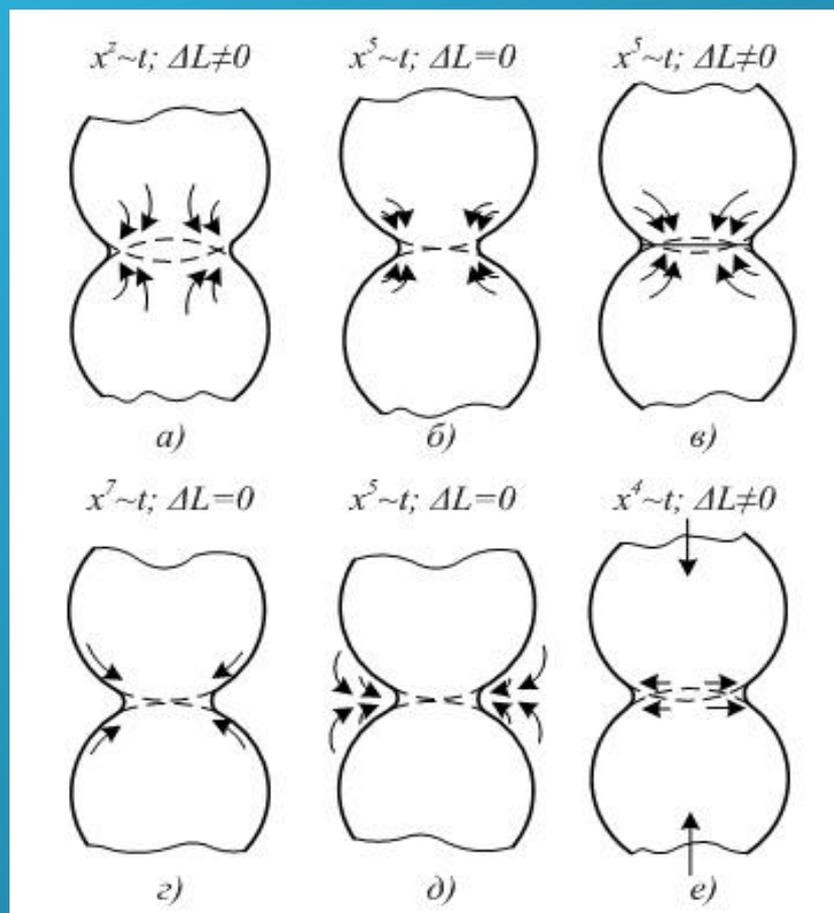
**Возможные механизмы припекания  
твердых тел,  
контактирующих в «точке»**



# Схема различных механизмов припекания сфер, контактирующих при $t=0$ в точке

$x$  – радиус контактного круга;

$\Delta L$  – изменение расстояния между центрами частиц



# ОСНОВНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СПЕКАНИЯ

$$x^n(t) = A(T)t,$$

где  $x(t)$  – радиус площади контакта,

$A(T)$  – *характеристическая функция*, конкретный вид которой зависит от температуры, геометрии и тех констант вещества частиц, которые определяют основной механизм припекания.

*Функция  $A(T)$  определена для всех механизмов припекания*



# ДВИЖУЩАЯ СИЛА ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ

$$\Delta P \approx \alpha \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{r} \right)$$



# Закон «размеров»

## Задачи:

1. Установить зависимость времени, необходимого для достижения заданной степени припекания, от линейного размера частиц при данном механизме переноса вещества в область контактного перешейка;
2. Установить изменение относительной роли различных механизмов с изменением линейного размера частиц.

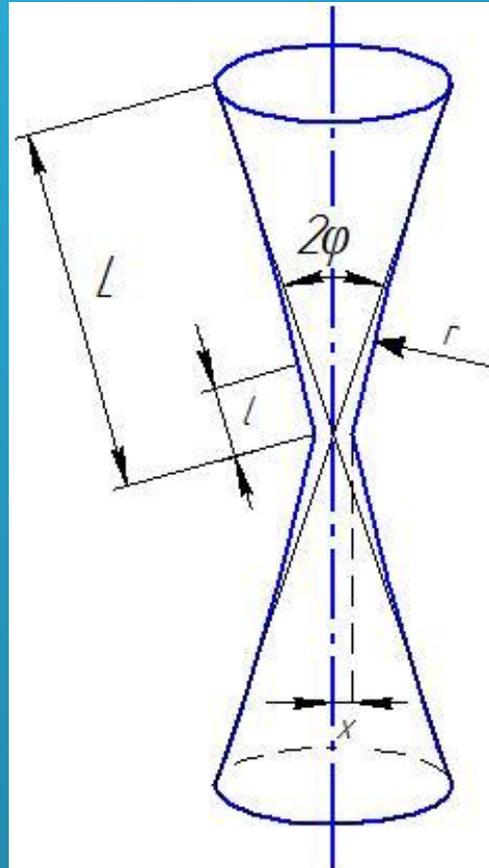
$$R_{02} = kR_{01}, \quad x_2 = kx_1$$

$$t_2 = k^\gamma t_1$$

*Величина  $\gamma$  имеет значения, зависящие от механизма переноса массы: вязкое течение  $\gamma = 1$ , перенос вещества через газовую фазу  $\gamma = 2$ , объемная диффузия  $\gamma = 3$ , поверхностная диффузия  $\gamma = 4$*



# Припекание частиц произвольной формы



# Припекание частиц произвольной формы

$$x = \text{const} \cdot t^{\frac{1}{\alpha+\beta+1}} \left[ a(\varphi) \right]^{-\frac{1}{\alpha+\beta+1}}$$

где  $a(\phi)$  – функция, которая определяется формой частицы и зависит лишь от угла, отсчитываемого в плоскости контакта;

$\alpha$  и  $\beta$  – константы, которые определяются формой частицы ( $\alpha$ ) и механизмом припекания ( $\beta$ ).

# ЗАЛЕЧИВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОР

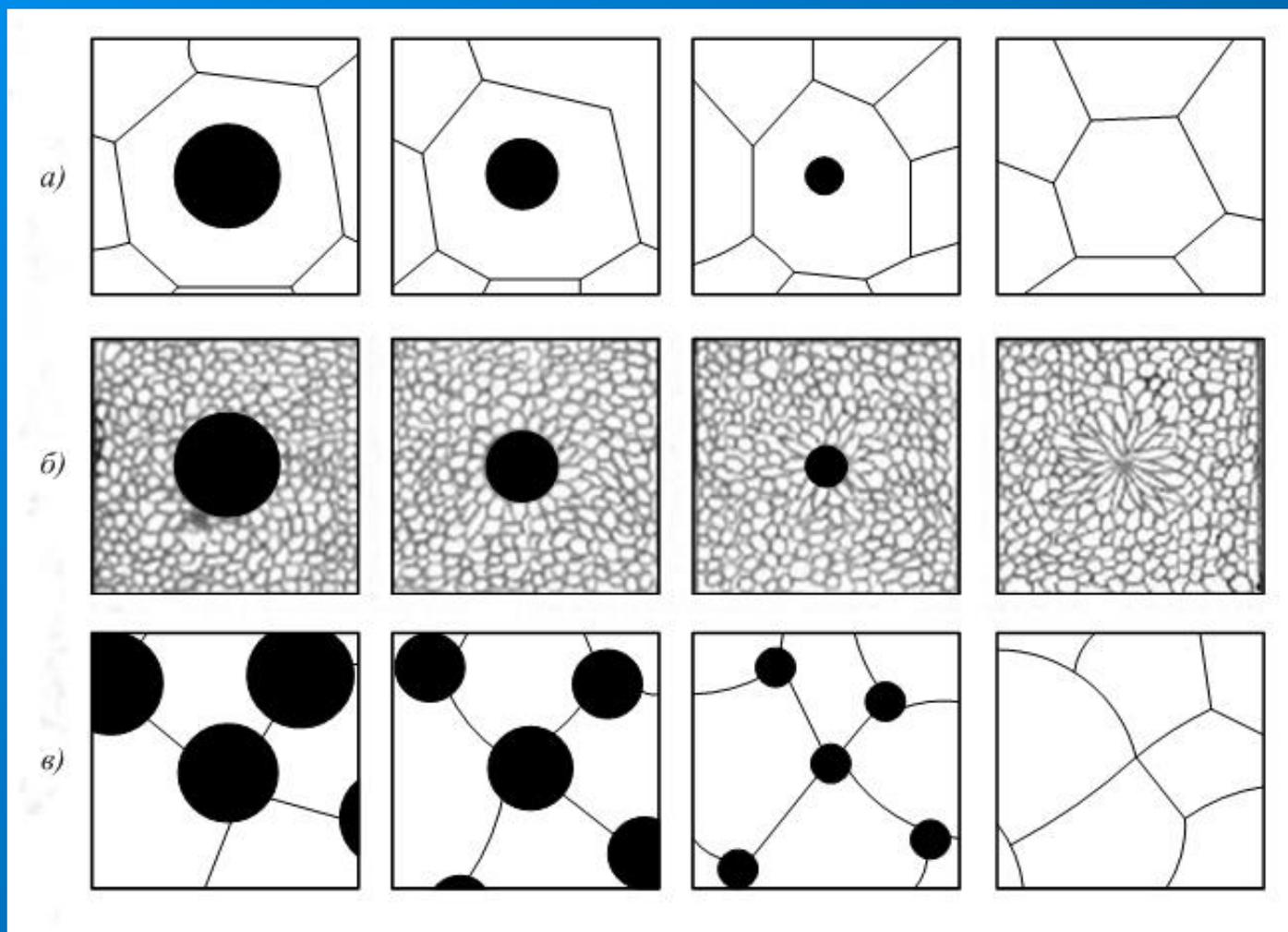
Зависит от свойств среды, в которой  
пора расположена

*В аморфном теле*, где лишено смысла  
понятие «вакансия», пора может  
залечиваться вследствие вязкого  
течения вещества среды  
в полость поры

# ЗАЛЕЧИВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОР

*В кристаллическом теле* механизм залечивания поры зависит от соотношениях между линейным размером поры  $R$  и средним линейным расстоянием  $\bar{l}$  между источниками и стоками вакансий

# ЗАЛЕЧИВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОР



# Диффузионно-вязкое течение

## Диффузионное растворение

- *относительная роль каждого из механизмов оказывается преобладающей при различных предельных значениях безразмерного параметра  $\gamma$ .*

$$R_\eta / R_D \approx \gamma^2$$

где  $R_\eta$  и  $R_D$  — соответственно скорости уменьшения радиуса поры в случае механизма диффузионно-вязкого течения и механизма диффузионного растворения.

- *При  $\gamma \gg 1$ , т.е. когда большая пора окружена дисперсными элементами структуры, определяющим будет **механизм диффузионно-вязкого течения.***
- *При  $\gamma \ll 1$  малая пора оказывается расположенной практически в одном блоке, преобладающим оказывается **механизм диффузионного растворения.***



# Роль границ зерен и дислокаций в залечивании изолированной поры

случай  $\gamma \approx 1$

деформирование зерен и перемещение их центров тяжести автоматически (*самосогласованно*) подстраивается к потоку вещества к поре или соответственно потоку вакансии к поглощающим их границам между зернами.

Модель, в которой выполняется условие согласованного перемещения зерен, может быть представлена в виде двух свободных зерен, на границе между которыми расположена пора. *Вследствие поглощения поры границей происходит сближение центров тяжести этих зерен.*



## Роль границ зерен и дислокаций в залечивании изолированной поры

То обстоятельство, что уменьшенной оказывается не только пора, расположенная в непосредственной близости от внешней границы образца, а все поры, которые цепочкой расположены вдоль границы, свидетельствует о том, что *граница играет в данном случае роль не проводника, а поглотителя вакансий.*

# СПЕКАНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПРЕССОВОК

- *порошковая прессовка удалена от состояния термодинамического равновесия как в связи с развитостью свободной поверхности, так и по параметрам: наличие избыточных вакансий, дефектов упаковки, дислокации, микроскопических пор внутри частиц и др.*
- *В процессе высокотемпературного обжига прессовки одновременно с собственно спеканием происходит и залечивание дефектов кристаллической решетки.*



# СПЕКАНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПРЕССОВОК

- Условно процесс усадки представляют в виде последовательности трех стадий.
- ***Ранняя стадия.*** На этой стадии понятие «пора» лишено содержания и кинетика уплотнения в основном определяется процессами, происходящими в месте контакта частиц. В этом случае роль играет не только структурное состояние, но и геометрия частиц. Для этой стадии характерна весьма высокая скорость деформирования частиц, приводящего к усадке прессовки.



# СПЕКАНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПРЕССОВОК

*Промежуточная стадия.* «Фаза пустоты» может быть представлена как совокупность неизомерных пор с некоторым средним характерным размером  $R$ . Среднее расстояние между источниками и стоками вакансий  $l \ll R$ , т.

е. безразмерный параметр  $\dot{\gamma} = \frac{\bar{R}}{l} \gg 1$

Уменьшение объема каждой из пор может происходить независимо и пористая матрица в процессе спекания ведет себя как вязкая среда с постоянным коэффициентом ВЯЗКОСТИ.

# СПЕКАНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПРЕССОВОК

*Поздняя стадия.* Вследствие залечивания искажений и процесса рекристаллизации безразмерный параметр изменяется до  $\gamma \ll 1$ .

Залечивание отдельной поры будет происходить вследствие ее диффузионного растворения в матрице. Важная особенность этой стадии процесса заключается в диффузионном взаимодействии между порами, делающем возможным процесс коалесценции.

## Активность дисперсных порошков

- Идеализированная модель «активного» материала, в которой зерно представлено совокупностью чередующихся слоев неискаженной решетки (коэффициент диффузии  $D_0$ ) и тонких прослоек с повышенной диффузионной проницаемостью (коэффициент диффузии  $D_s$ ).
- $\lambda_0$  — ширина «равновесного» слоя,
- $\lambda_s$  — ширина слоя, в котором диффузия осуществляется в меру коэффициента  $D_s$ .

## Активность дисперсных порошков

- Приближенно эффективный коэффициент диффузии  $D^*$  в направлении, совпадающем с направлением прослоек, с величинами  $D_0$  и  $D_s$  связан соотношением:

$$D^* (\lambda_0 + \lambda_s) \approx D_0 \lambda_0 + D_s \lambda_s$$

$$\lambda_s \ll \lambda_0$$

$$D^* \approx D_0 + \frac{\lambda_s}{\lambda_0} D_s$$

- повышенная активность порошка по сравнению с «инертным» материалом может быть определена  $\chi$  - фактором:

$$\chi = \frac{D^*}{D_0} \approx 1 + \frac{\lambda_s}{\lambda_0} \frac{D_s}{D_0} \approx \frac{\lambda_s}{\lambda_0} \frac{D_s}{D_0}$$

## Влияние «гравитационных» и остаточных напряжений

В отличие от напряжений, которые обусловлены силами поверхностного натяжения, гравитационные и остаточные напряжения распределены неравномерно, являются причиной неоднородного уплотнения заготовки и даже частичного искажения ее формы.

## Влияние «гравитационных» и остаточных напряжений

Влиянием силы тяжести нельзя пренебрегать, когда напряжения в контактной зоне, обусловленные этой силой, сравнимы с напряжениями, обусловленными искривленностью контактного перешейка. Давление в области контактной площади, радиус которой  $x$ , при размере частиц  $R$  и пористости прессовки  $\theta$ :

$$P_{\Gamma} \approx hdg(1 - \theta) \left( \frac{R}{x} \right)^2$$

$h$  – расстояние от верхнего торца заготовки до контакта;

$d$  – плотность вещества заготовки

## Влияние «гравитационных» и остаточных напряжений

Давление, обусловленное искривленностью контактного перешейка:

$$P_{\text{л}} \approx 4\alpha / R$$

при значениях

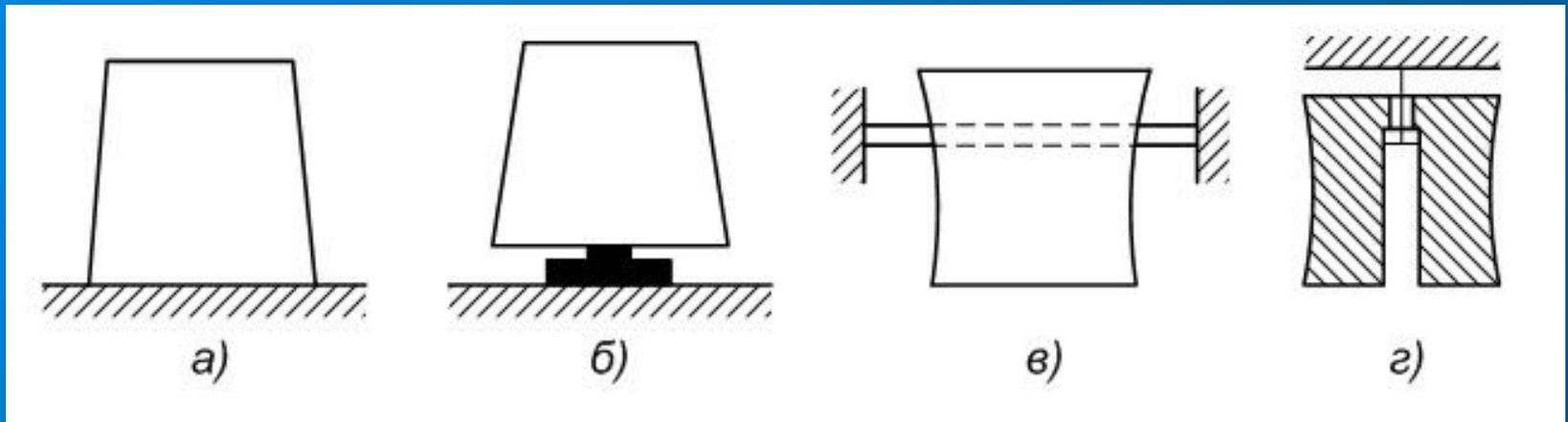
$$\frac{x}{R} \leq \left[ \frac{hdgR(1-\theta)}{4x} \right]^{1/2}$$

влиянием силы тяжести нельзя пренебрегать



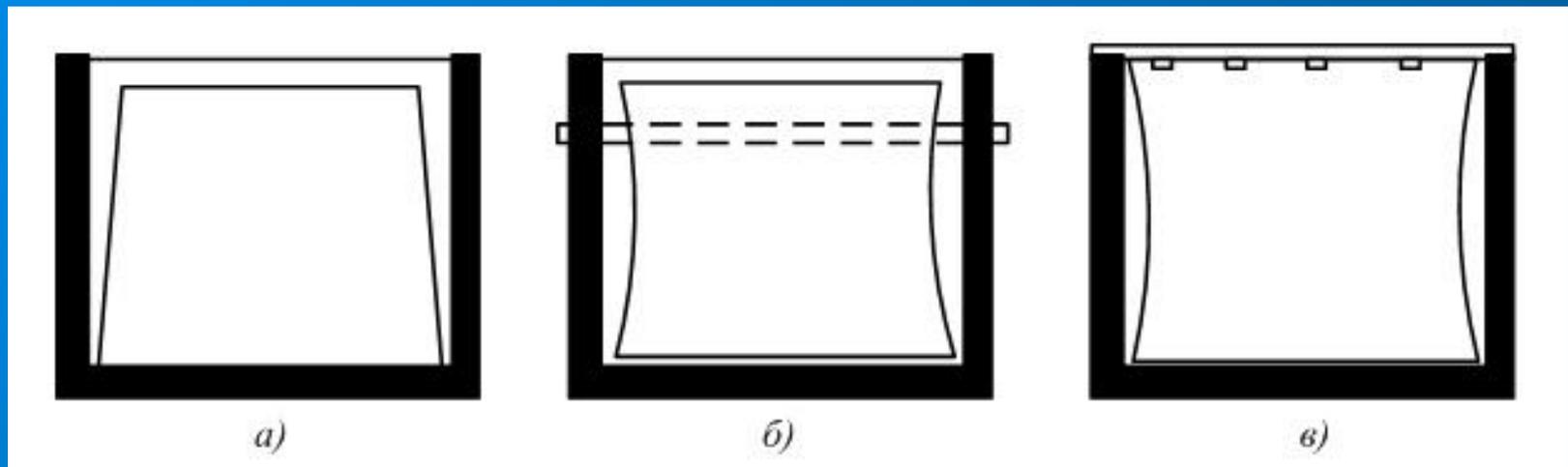
# Влияние «гравитационных» и остаточных напряжений

Схемы закрепления прессовок при изучении влияния сил тяжести на процесс спекания



# Влияние «гравитационных» и остаточных напряжений

*Схемы закрепления образцов свободно насыпаемого порошка*



# Влияние «гравитационных» и остаточных напряжений

Изменение размеров порошковых заготовок

$T = 925 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $t = 1 \text{ ч}$ ;  $\Delta R_B$ ,  $\Delta R_H$  – радиальная усадка верха и низа заготовки

Тип крепления (рис. 5.2)	$\Delta R_B$ , %	$\Delta R_H$ , %	$\Delta R_B - \Delta R_H$ , %	$\frac{\Delta R_B - \Delta R_H}{\Delta R_H} \cdot 100\%$
<i>а</i>	6,54	6,24	0,30	4,6
<i>б</i>	6,41	6,11	0,30	4,7
<i>в</i>	5,83	6,08	-9,25	-4,3
<i>г</i>	6,49	6,49	0,00	0,0

# Влияние «гравитационных» и остаточных напряжений

Изменение размеров свободно насыпанного порошка  
 $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ ч}$ ;  $\Delta A_c$  и  $\Delta R_c$  – средняя радиальная и аксиальная усадка

Тип крепления (рис. 5.3)	$\Delta A_c$ , %	$\Delta R_c$ , %	$\Delta R_c / \Delta A_c$	$\frac{\Delta R_B - \Delta R_H}{\Delta R_H} \cdot 100\%$
а	13,4	11,8	0,88	22,6
б	7,3	9,3	1,26	4,2
в	5,5	8,8	1,60	4,5

