



**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.

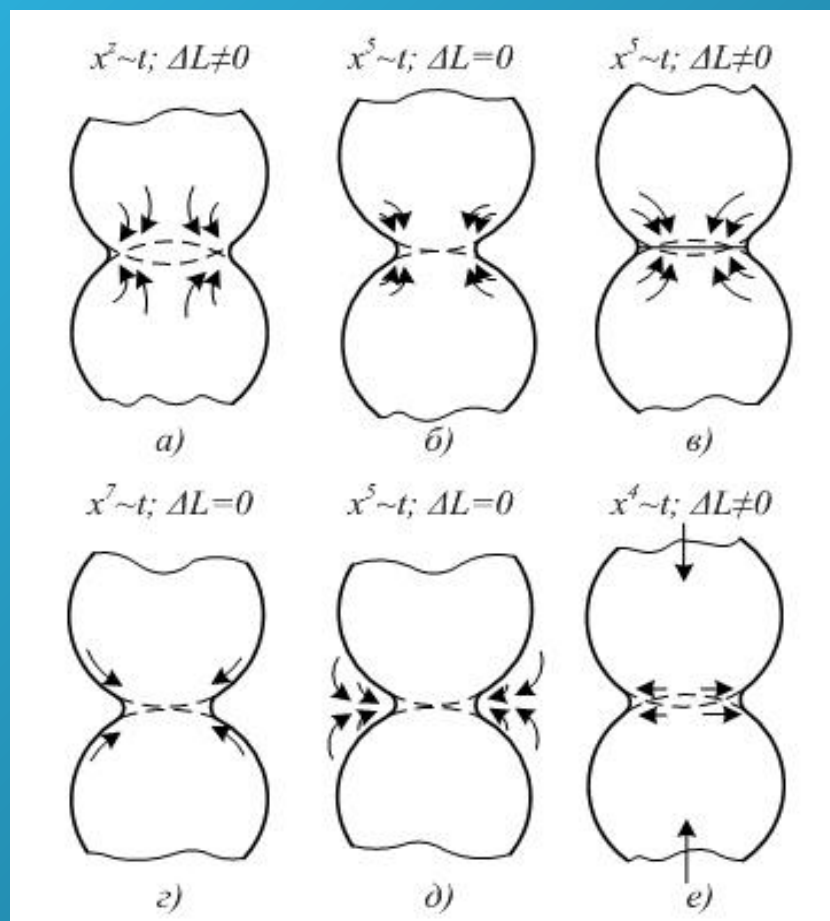
ПРИПЕКАНИЕ ТЕЛ, КОНТАКТИРУЮЩИХ «В ТОЧКЕ»

Возможные механизмы припекания
твердых тел,
контактирующих в «точке»

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

x – радиус контактного круга;

ΔL – 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.

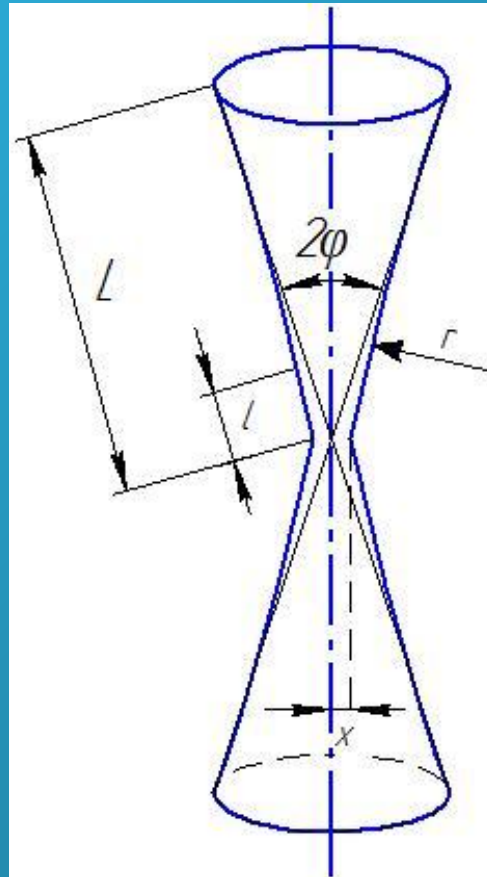
$$R_{02} = kR_{01}, \quad x_2 = kx_1$$

$$t_2 = k^\gamma t_1$$

Величина γ 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;

α и β – константы, которые определяются формой частицы (α) и механизмом припекания (β).

ЗАЛЕЧИВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОР

Зависит от свойств среды, в которой
пора расположена

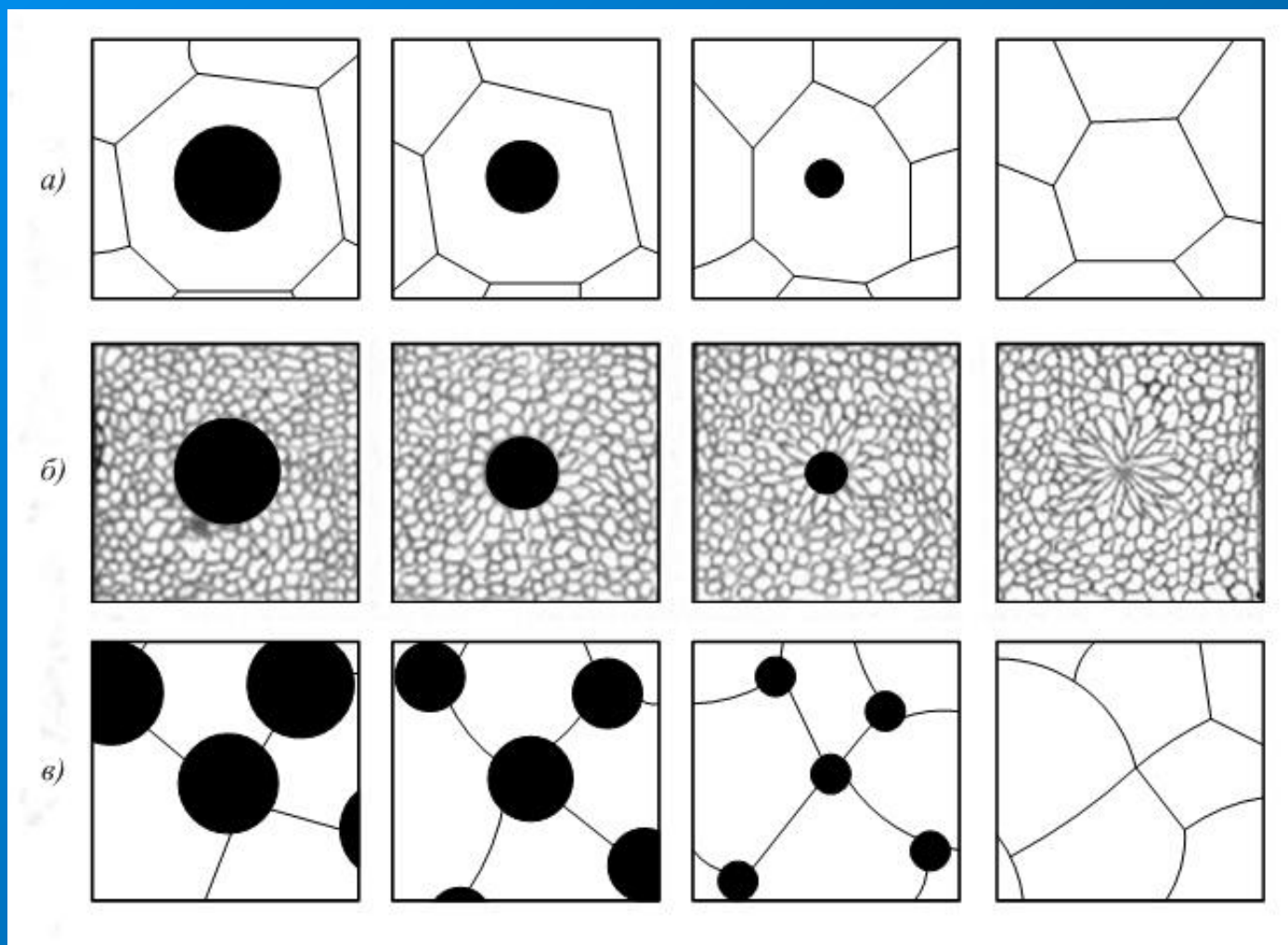
В аморфном теле, где лишено смысла
понятие «вакансия», пора может
залечиваться вследствие вязкого
течения вещества среды
в полость поры

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 γ .*

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

где R_η 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).
- λ_0 — ширина «равновесного» слоя,
- λ_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 χ - 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 θ :

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

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

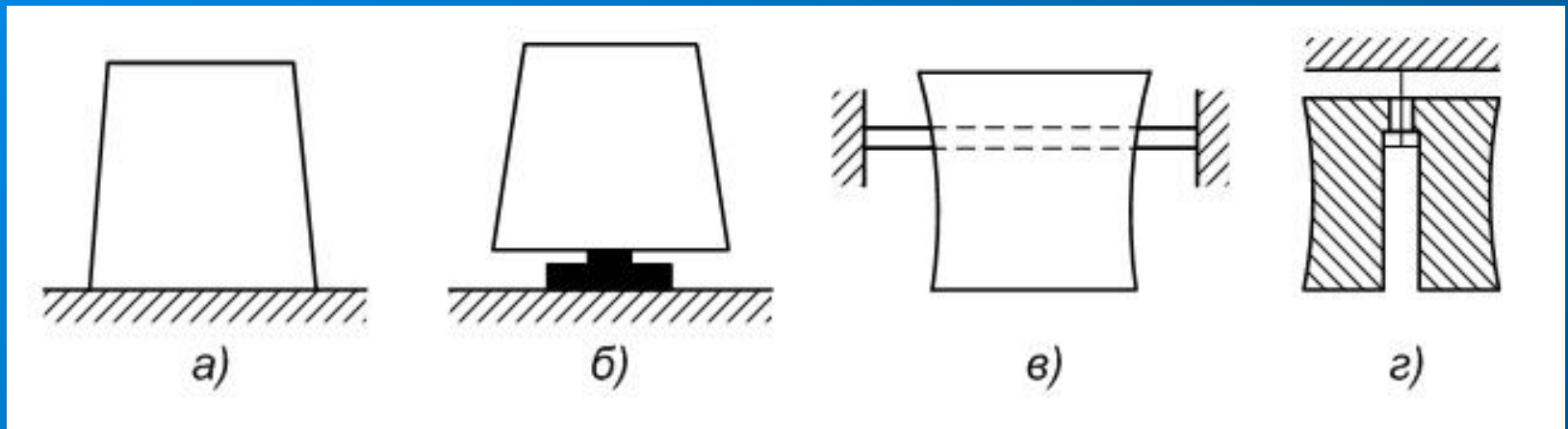
$$\frac{x}{R} \leq \left[\frac{hdgR(1-\theta)}{4x} \right]^{1/2}$$

влиянием силы тяжести нельзя пренебрегать



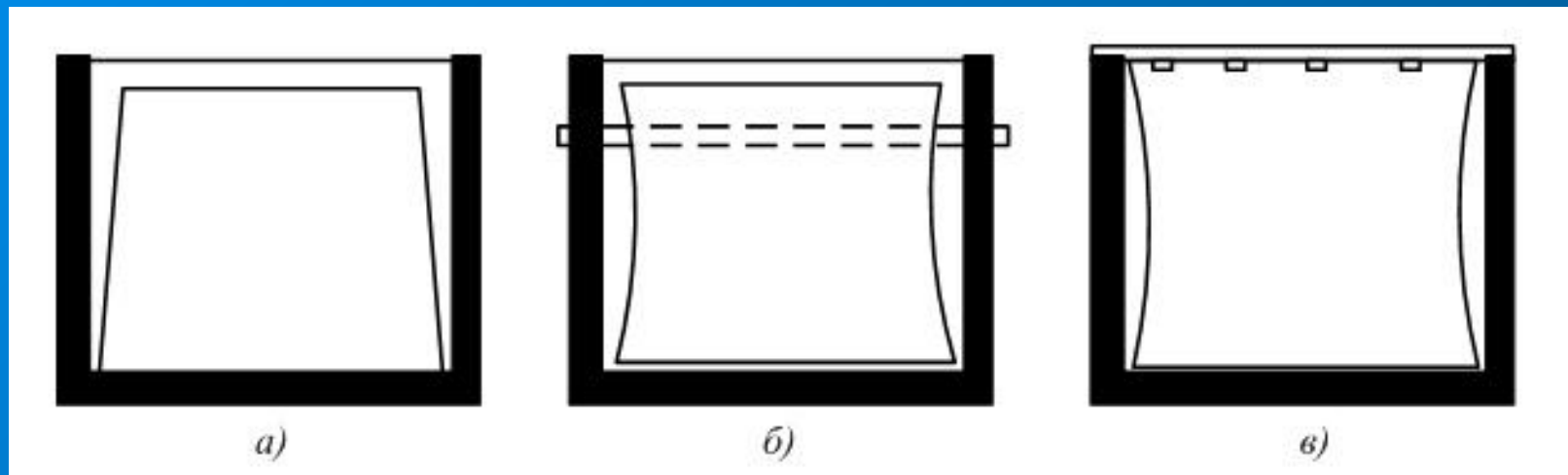
Влияние «гравитационных» и остаточных напряжений

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
 $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$; ΔA_c и ΔR_c – средняя радиальная и аксиальная усадка

Тип крепления (рис. 5.3)	ΔA_c , %	ΔR_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