

# Спекание порошковых систем

## Основные типы спекания

- **Жидкостное спекание:** плавни, минерализаторы, эвтектики, перитектики

(стягивание частиц за счет высокого радиуса кривизны жидкостной прослойки – перешейка между частицами, быстрый диффузионный перенос компонентов через жидкость, рекристаллизация кристаллитов, изменение реологических свойств во время спекания – ползучесть и пр., часто – понижение температуры спекания)

- **Твердофазное спекание** (пластическая деформация частиц (обычно эффективен при приложении внешнего давления), испарение-конденсация – перемещение вещества с поверхности к вогнутой поверхности перешейка между кристаллитами и его «залечивание» – может протекать практически

без усадки, диффузионный перенос вещества через перешеек – важно наличие пространственных и точечных дефектов)

- Спекание под давлением («горячее прессование»)

- **Реакционное спекание** (протекание химической реакции и образование новых фаз)

# Стадии спекания

Всю сложную последовательность процессов, происходящих при изотермической выдержке, удобно разделить на стадии, чтобы для каждой из них попытаться определить движущие силы и соответствующие механизмы.

Спекаемое тело на протяжении всего процесса характеризуется тремя принципиально отличными состояниями, которые можно рассматривать и как стадии спекания.

На начальной стадии происходит припекание частиц друг к другу и повышение площади контакта между ними. На этой стадии отдельные частицы сохраняют индивидуальность.

На второй стадии спекания пористое тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно перемещающихся фаз - фазы вещества и "фазы пустоты". На этой стадии формирование замкнутых пор еще не заканчивается, а контакты между частицами уже исчезают.

На третьей стадии в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры и уплотнение тела есть следствие уменьшения числа и общего объема изолированных друг от друга пор.

Эти три стадии четко не разграничены:

Замкнутые поры могут встретиться в реальной прессовке на ранней стадии процесса, а межчастичные контакты на заключительной. Всего можно выделить 6 стадий спекания:

- 1) образование контактов между частицами;
- 2) рост "шеек" контактов;
- 3) закрытие сквозной пористости;
- 4) сфероидизация пор;
- 5) уплотнение за счет усадки пор;
- 6) укрупнение (коалесценция) пор.

## **Формирование межчастичных контактов**

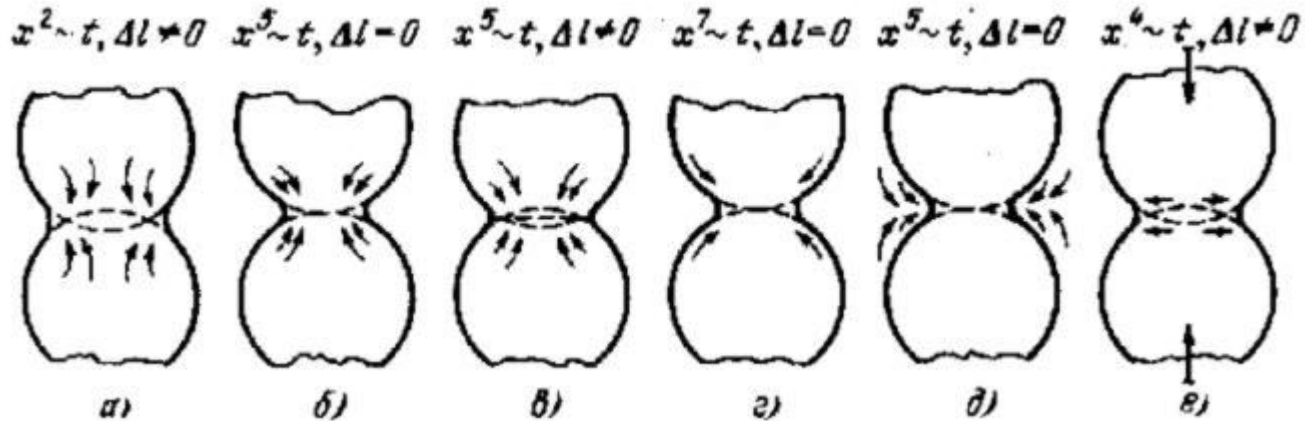
Наличие веществ, препятствующих контакту, затормаживает формирование контакту и снижает прочность материала. Несмотря на то, что на стадии образования межчастичных контактов не происходит изменения прочности и усадки, все же происходят важные изменения структуры материала, сопровождающиеся изменением прочности и свойств проводимости.

Чем выше плотность прессовки, тем выше площадь контактов и потенциальных границ зерен.

## Рост межчастичных контактов

На второй стадии «шейки» между частицами порошка увеличиваются в размерах. Этот рост требует переноса вещества, который может осуществляться с помощью различных механизмов, при этом сопровождаться усадкой (снижением пористости) или нет.

Обычно считают, что рост "шеек" происходит довольно быстро и подобно связыванию характеризует начальный этап спекания.



(а). Механизм вязкого течения чаще характерен для аморфных тел. Расстояние между центрами частиц уменьшается, они сближаются. Размер контактного перешейка увеличивается пропорционально квадрату времени:  $x^2 \sim t$ . Эффективная вязкость течения при этом пропорциональна коэффициенту диффузии компонентов.

(б). Механизм объемной диффузии, при котором стоком вакансий, возникающих вблизи вогнутой поверхности перешейка, является его выпуклая поверхность. Сближения частиц не происходит.  $x^5 \sim t$ .

(в). Механизм объемной диффузии, когда стоком избыточных вакансий служит немонокристаллическая (аморфизированная) граница между крупинками или дислокация внутри них. Частицы сближаются, а  $x^5 \sim t$ .

(г). Поверхностная диффузия.  $x^7 \sim t$ .

(д). Перенос через газовую фазу под действием разности равновесных давлений вблизи вогнутой и выпуклой поверхностей перешейка.  $x^5 \sim t$ , при малых степенях спекания  $x^3 \sim t$ .

(е). Граничная диффузия вдоль границ раздела частиц:  $x^4 \sim t$ .

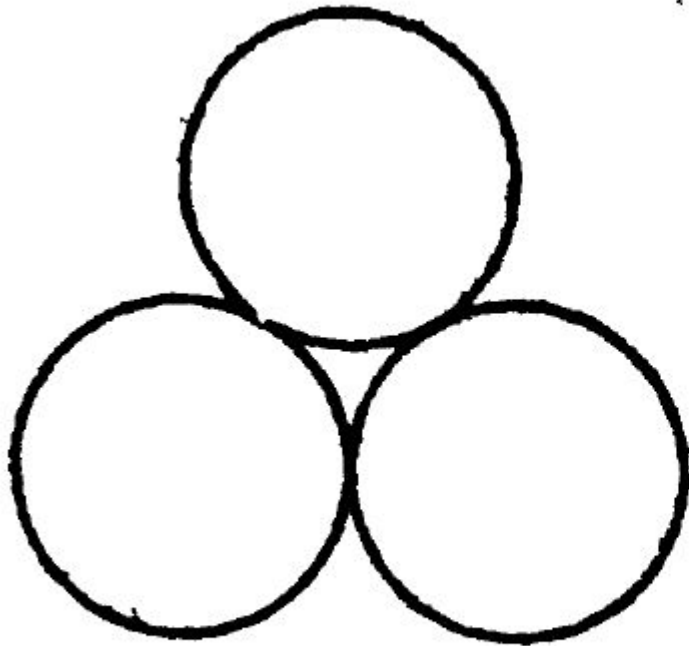
## Закрытие сквозной пористости

Криволинейные поровые каналы превращаются в изолированные, закрытые группы пор или даже отдельные поры. Одной из причин образования изолированной пористости является рост "шеек", т.е. эта стадия непосредственно вытекает из предыдущей.

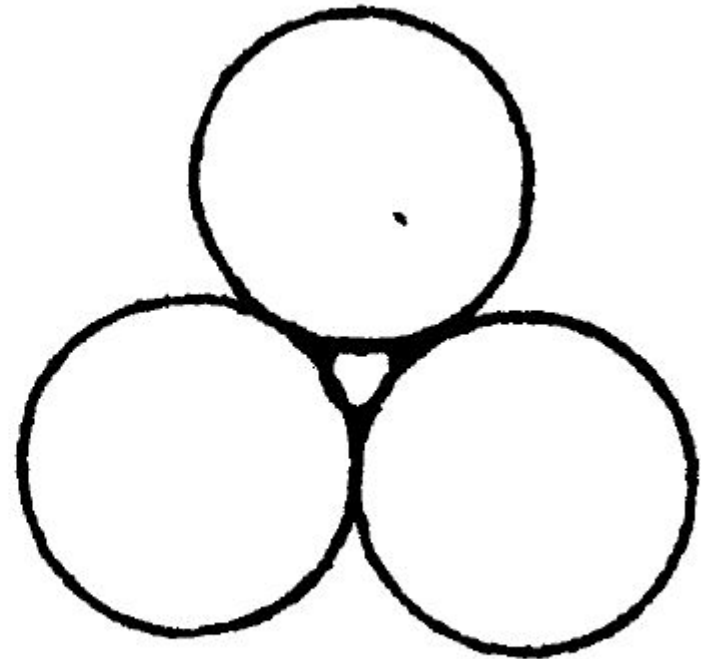
Здесь важно помнить, что сам факт увеличения количества изолированных пор означает, что общий объем пор в спекаемом теле уменьшается, т.е. происходит усадка. Закрытие сквозной пористости в свою очередь способствует возникновению новых контактов.

# Сфероидизация пор

Результат роста «шеек» контактов между частицами



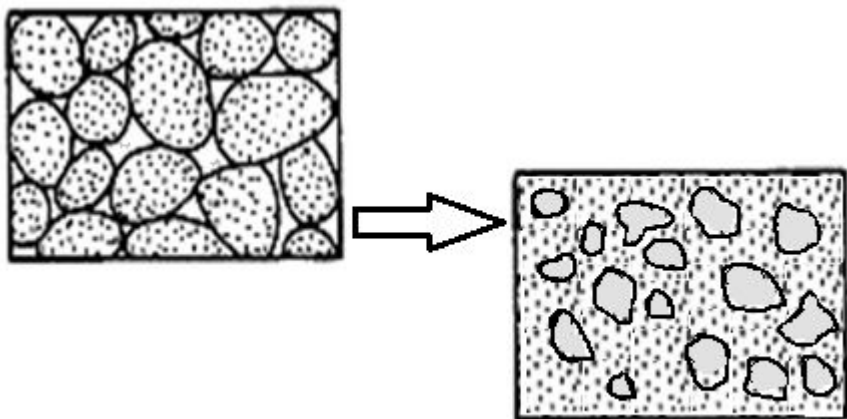
а)



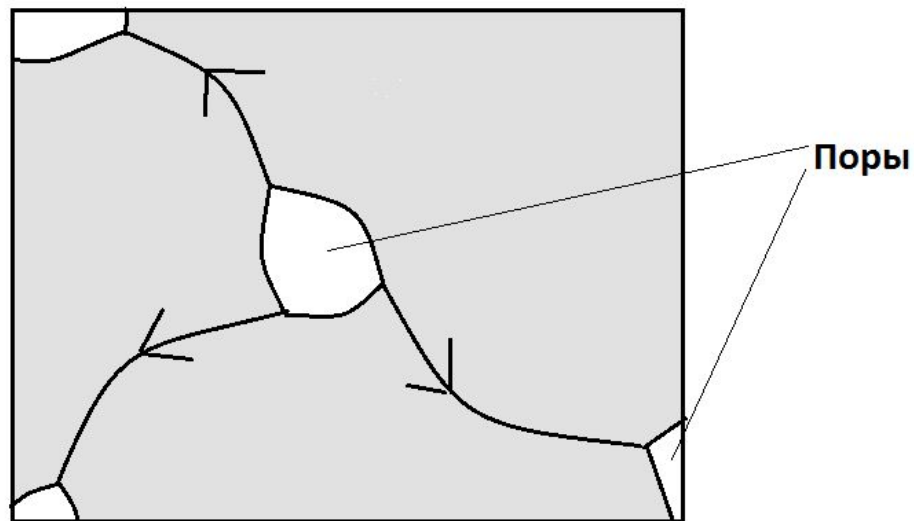
б)



## Усадка изолированных пор



Диффузия газовой фазы (пористости) по межзеренным границам.



## Укрупнение пор

За счет значительной разницы в концентрации вакансий около крупных и мелких пор, которая связана с различной кривизной поверхности (Лапласово давление), происходит диффузионное движение вакансий от мелких пор к крупным. Этот процесс приводит к уменьшению и исчезновению мелких пор – поглощению их более крупными.

При спекании происходит снижение общей пористости, снижение количества пор на единицу объема материала, увеличение их среднего размера.

На стадии укрупнения пор может не происходить снижения общей пористости материала.

# Движущая сила процесса спекания

Пористая порошковая масса характеризуется огромной внутренней поверхностью, которая тем выше, чем дисперснее материал. Эта поверхность неоднородна по характеру и кривизне.

Любая система стремится к понижению свободной, в т.ч. поверхностной энергии. Спекаящаяся масса подвергается изменениям в сторону снижения поверхностной энергии, которая является движущей силой процесса спекания.

С повышением температуры диффузионные процессы в твердом теле значительно ускоряются (повышение концентрации вакансий и рост коэффициента диффузии), состояние системы стремится к равновесному с более высокой скоростью.

Концентрация вакансий вблизи межзеренных границ, находящихся под механическим напряжением ( $C$ ), может значительно отличаться от равновесной ( $C_0$ ).

$$C = C_0 \cdot \exp\left(\frac{\sigma V_0}{RT}\right)$$

$\sigma$  - Механическое напряжение;

$V_0$  – единичный объем вакансии;

Движущая сила процесса спекания связана, главным образом, с удельной поверхностью системы (поверхностной энергией) и кривизной поверхности.

# Механизмы переноса при спекании

1. Перенос вещества через газовую фазу;
2. Объемная диффузия;
3. Поверхностная диффузия;
4. Вязкое течение;
5. Течение под внешней нагрузкой (горячее прессование).

В современной литературе, связанной с обсуждением спекания, принято кинетику процессов спекания однофазных частиц описывать уравнением следующего вида:

$$x^n(\tau) = A(T)\tau,$$

где:  $x(\tau)$  - изменение радиуса контакта со временем;  
 $A(T)$  - функция, конкретный вид которой зависит от температуры, геометрии приконтактного участка и тех констант вещества, которые определяют основной механизм спекания.

Та же формула, с учетом изменения радиуса самой частицы, может быть записана по другому:

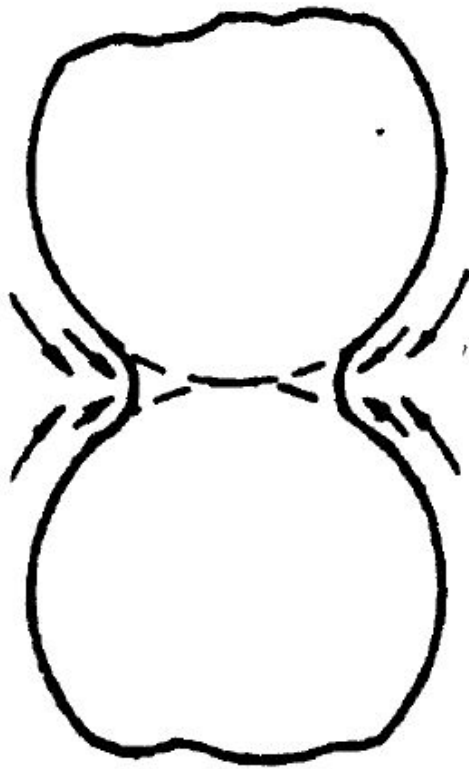
$$\frac{x^n}{a^m}(\tau) = A'(T)\tau.$$

$m$  и  $n$  - показатели степени, зависящие от конкретного транспортного механизма.



## Перенос вещества через газовую фазу

Данный механизм связан с разницей в давлении пара над выпуклой и вогнутой поверхностью (Лапласово давление).



Этот механизм переноса вещества часто также называют «испарение - конденсация».

$$\frac{x^3}{a} \left( \frac{gR}{2MGT} \right)^{1/2} = V_0 \gamma P_0 \tau ,$$

здесь  $M$  - молекулярный вес вещества;

$\tau$  - время спекания;

$P_0$  - равновесная упругость пара при температуре опыта над плоской поверхностью;

остальные обозначения уже известны.

Таким образом, по Кучиному механизму переноса вещества через газовую фазу описывается законом  $x^3/a \sim \tau$ . В то же время у Панеса этот закон получился иной:  $x^3/a^3 \sim \tau$ .

Рассматриваемый механизм может играть сколько-нибудь существенную роль лишь при спекании материалов с относительно высоким давлением паров, когда количество перенесенного через газовую фазу материала может быть значительным. Большинство металлов, за исключением цинка и кадмия, обладает при температурах спекания слишком низким давлением паров.

Экспериментальное подтверждение возможности действия механизма газового транспорта известно лишь для некоторых неметаллических систем:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и льда.

Объемная  
самодиффузия

$$\frac{x^a}{a^m} = K D \gamma \cdot \tau / R T, \quad (31)$$

где  $K$  — постоянная, выражающая зависимость между геометрическими параметрами системы и конкретным транспортным механизмом;

$D$  — коэффициент объемной самодиффузии;

$\tau$  — время.

Обычно принимается, что для объемной диффузии, контролирующей рост нейки,  $n = 5$ ,  $m = 2$ , за исключением случая (9), для которого в соответствии с литературными данными  $n = 2$  и  $m = 1$ .

## Заращение изолированной поры по механизму объемной самодиффузии

Рассмотрим теперь заращение сферической, изолированной поры по механизму объемной самодиффузии (теория Пинеса). Развиваясь после работ Френкеля, эта теория не затрагивала непосредственно представлений о вязком течении, хотя и являлась ее логическим продолжением. Позже мы увидим, что обе эти теории принципиально не противоречат друг другу.

Пусть пора радиуса  $r$  помещается в объеме твердого вещества радиуса  $R$  (рис. 5) при условии, что  $R \gg r$  и в объеме нет источников и стоков вакансий. Равновесная

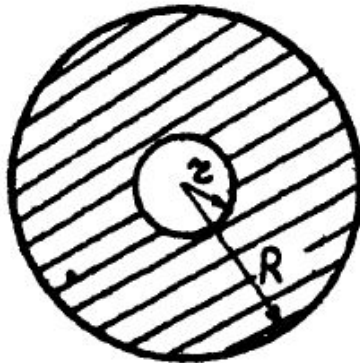
концентрация вакансий в объеме дается уравнением (23), а вблизи поверхности поры - (16).

Тогда

$$C_r = C_0 \left( 1 + \frac{2\gamma V_0}{kT r} \right).$$

Вакансии будут двигаться от поверхности поры к внешней поверхности, а атомы - в противополож-

ном направлении.



общее время затекания поры

$$\tau = \frac{\kappa T}{6\delta D V_0} z^3 .$$

Радиус поры для любого момента времени отсюда:

$$z^3 = z_0^3 - \frac{6\delta D V_0}{\kappa T} \tau .$$

## Вязкое течение

Развитие идеи о деформации путем вязкого течения принадлежит Френкелю. По его теории вязкое течение осуществляется путем кооперативного перемещения атомов, и коэффициент вязкости является константой вещества, определяющей скорость течения. В более поздних работах советских физиков было показано, что молекулярный механизм переноса массы вследствие вязкого течения существенно зависит от структуры вещества. Теория Френкеля хорошо описывала поведение аморфных тел, где коэффициент вязкости действительно является константой. В случае же кристаллических тел вязкое течение вещества может осуществляться вследствие диффузионно-вязкого преобразования формы мозаичных блоков или вследствие диффузионного восхождения дислокаций.

$$x^2 = \frac{3}{2} \frac{\delta a_0}{\eta} \tau .$$

Таким образом, закон слияния двух контактирующих частиц или, другими словами, рост "шейки" на первых стадиях спекания в соответствии с теорией Френкеля о механизме вязкого течения имеет вид:

$$x^2 \sim \tau \quad \text{или} \quad \frac{x^2}{a_0} \sim \tau .$$



Расстояние между центрами соседних частиц

$$L = 2a_0 \left( 1 - \frac{3}{8} \frac{\delta}{2a_0 \tau} \right)$$

и, соответственно, скорость сближения центров -

$$i = \frac{3}{8} \frac{\delta}{2a_0} .$$

Если после полного слияния частиц  $x \approx a_0$ , то из (50) следует, что время полного слияния

$$\tau = \frac{2}{\gamma} a_0 .$$

Время полного заплывания поры

$$\tau = \frac{4}{3} \frac{\eta}{\delta} r_0,$$

где  $r_0$  - начальный радиус поры.

## Поверхностная диффузия

$$x^2 = \frac{28 D_s \gamma V_0 \delta_s a^3}{kT} \tau$$

Поверхностная диффузия характеризуется низкой энергией активации и высоким значением коэффициента самодиффузии. Т.е. активирование поверхности происходит даже при сравнительно низких температурах, а направленный перенос вещества происходит очень быстро. Процесс поверхностной диффузии особенно большое значение имеет на ранних стадиях спекания. Перенос вещества по поверхности не приводит к уплотнению материала.

## Интенсификация диффузионного спекания

- **Повышение степени измельчения исходного материала**  
(увеличение общей величины поверхности раздела фаз, уменьшение радиуса выпуклых участков, рост избыточной поверхностной энергии, уменьшение расстояний между источниками и «поглотителями вакансий» )
- **Применение исходных материалов в «активном» состоянии**  
(механоактивация и пр., ведущие к увеличению концентрации дефектов и размера кристаллитов, использование неравновесных модификаций фаз)
- **Введение добавок, образующих твердые растворы с основным компонентом** (создание повышенной концентрации вакансий), изменение газовой атмосферы для повышения дефектности твердой фазы (анионные вакансии)
- **Введение добавок, влияющих на рост кристаллитов**  
(увеличивающих скорость роста или, наоборот, предотвращающих вторичную рекристаллизацию)

# Активация спекания

Целью разработки методов активированного спекания является создание оптимальных условий проведения процесса спекания. При этом стремятся к увеличению степени уплотнения и уменьшению температуры спекания.

В технологии наиболее широко используется механическая активация. Наряду с ней существуют техника горячего прессования, уплотнение взрывом и кратковременное спекание (термическая активация процессов спекания с помощью увеличения температуры и скорости нагревания).

Основные факторы механической активации – увеличение активности поверхности и кристаллической решетки, за счет образования дефектов и дислокаций при пластической деформации частиц.

При диффузионно-вязком течении дислокации могут способствовать процессу уплотнения кристаллической порошковой системы посредством диффузионно-вязкой деформации по механизму Набарро — Херринга — Лифшица (переползание изолированных дислокаций). Увеличенная плотность дислокаций  $\rho_v$  уменьшает эффективную вязкость материала  $\eta$  в соответствии с формулой

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D\Omega}{kT} \frac{1}{L_v^2} \approx \frac{D\Omega}{kT} \rho_v, \quad (5.1)$$

где  $\Omega$  — объем атома;  $L_v$  — эффективное среднее расстояние между дислокациями [83].

Эффективный коэффициент диффузии  $D$  характеризует диффузионно-вязкий перенос масс в дефектных кристаллах.

Механическое измельчение металлических и керамических систем для создания активных по отношению к спеканию порошков относится к стандартным способам

Решающим аспектом при этом являются морфологические изменения. Наряду с доминирующим влиянием увеличения поверхности часто можно целенаправленно изменять в широких пределах и форму, шероховатость и пористость используемых порошков. С процессом уменьшения размера частиц связана тенденция к увеличению частиц за счет агломерации, так как энергия, необходимая для размолла, превышает во много раз внутреннюю энергию, которую порошок может накопить [84]. Установление равновесия при размолле обуславливает границу достижимых размеров зерен при измельчении [85, 86]. Она лежит тем ниже, чем выше хрупкость измельчаемого материала.

При механическом измельчении возможно изменение химического состава поверхности порошка за счет взаимодействия со средой, например окисление поверхности. Поэтому в технологии размола и перемешивания наряду с сухим измельчением широко применяется мокрое измельчение.

Для эффективного использования активности решетки в процессе спекания необходимо применение высоких скоростей нагрева. Скорость процессов залечивания увеличивается с ростом степени деформации решетки.



Для технического использования механически активированных порошков немаловажным следствием из деформационного упрочнения является снижение прессуемости [78, 79, 82]. Для достижения одинаковых уплотнений необходимы существенно более высокие давления, как это видно на примере активированного в шаровой мельнице железного порошка, который получили распылением расплава (рис. 33). Причинами этого являются возникшие при размолке искажения форм частиц и интенсивный наклеп. Поэтому беря во внимание преимущества, полученные при спекании, необходимо учитывать возможные технологические недостатки.

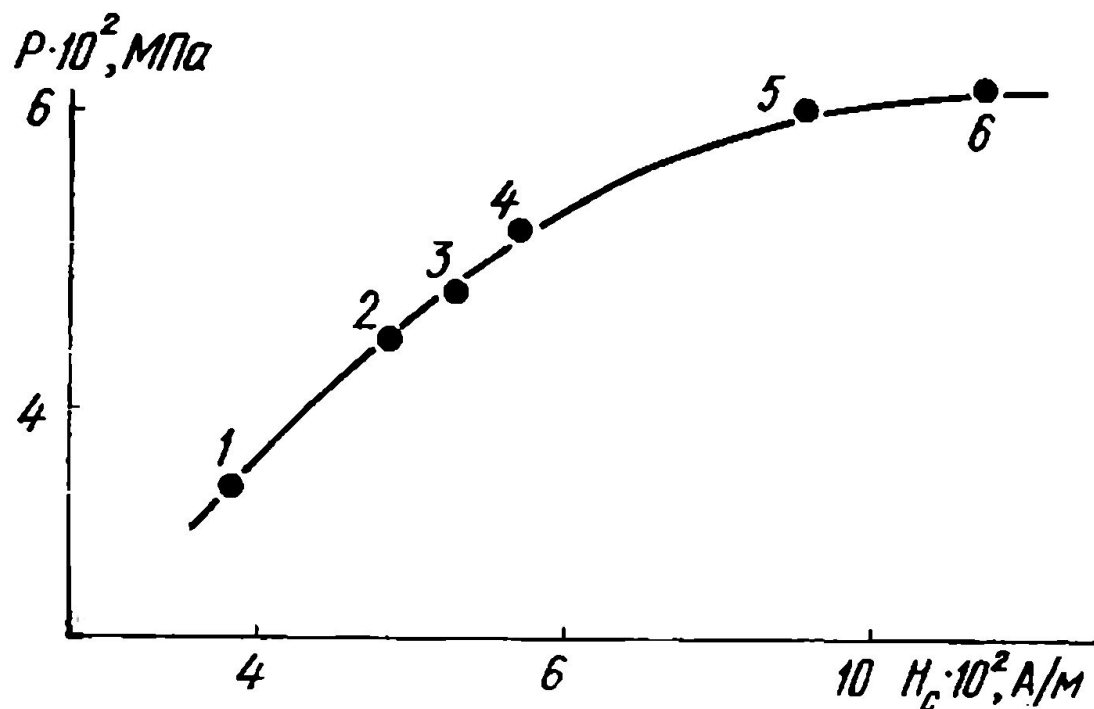


Рис. 33. Зависимость давления, необходимого для получения прессовки с плотностью  $\rho = 6,58 \text{ г/см}^3$ , от степени предварительной активации железных порошков (фракция  $(4-7) \cdot 10^{-5} \text{ м}$ ).

1 — отожженного; 2 — исходного; 3 — П<sub>1</sub>; 4 — П<sub>2</sub>; 5 — П<sub>3</sub>; 6 — П<sub>4</sub>.

# Кинетика спекания

Принципиальное влияние механической активации на процесс спекания показано на рис. 34 на примере размола в вибрационной мельнице. Железный порошок с размером частиц менее 0,16 мм, который был получен распылением расплава, измельчили при прочих постоянных условиях в течение 30 и 60 мин.

С продолжительностью процесса активации повышается плотность спеченных образцов, которая выражается параметром уплотнения:

$$D_v = (\rho_{\text{спеч}} - \rho_{\text{пресс}}) / (\rho_{\text{теор}} - \rho_{\text{пресс}}), \quad (5.5)$$

Где  $\rho_{\text{спеч}}$ ,  $\rho_{\text{прес}}$ ,  $\rho_{\text{теор}}$  — плотности спеченного и спрессованного образцов, теоретическая плотность материала.

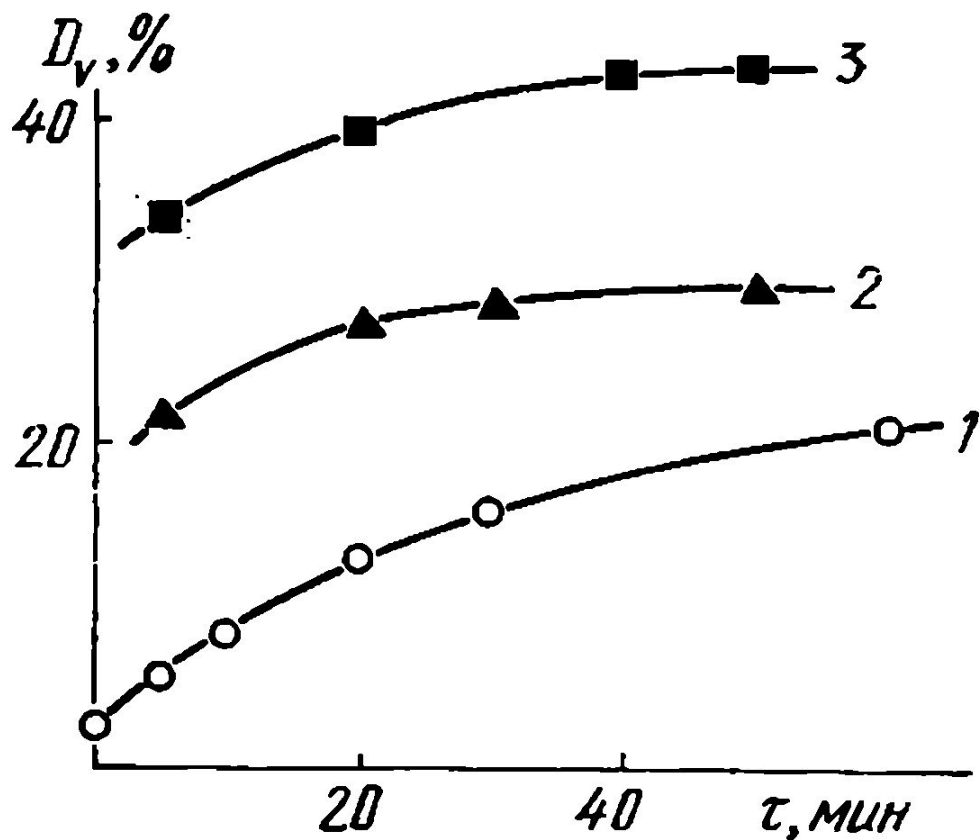


Рис. 34. Изменение коэффициента уплотнения  $D_v$  при спекании железных порошков при 1573 К,  $\rho_{\text{пресс}} = 6,58 \text{ г/см}^3$

## Диффузионное растворение пор

Условие: сферическая пора в кристаллическом веществе как капля

пустоты + формула Томсона для зависимости равновесного давления пара от радиуса кривизны. Вблизи поверхности поры равновесная концентрация вакансий  $C_{ve}$  повышена по сравнению с плоской поверхностью на величину

$$\Delta C = (2\gamma / R) [V_e C_{ve} / kT]$$

(следствие: поглощение мелких пор крупными)

Между плоской поверхностью и внутренней частью пористого тела

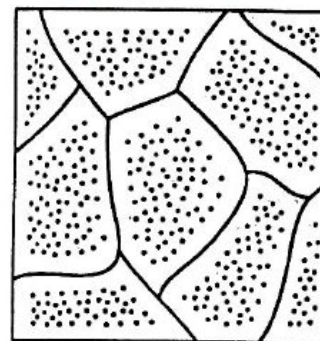
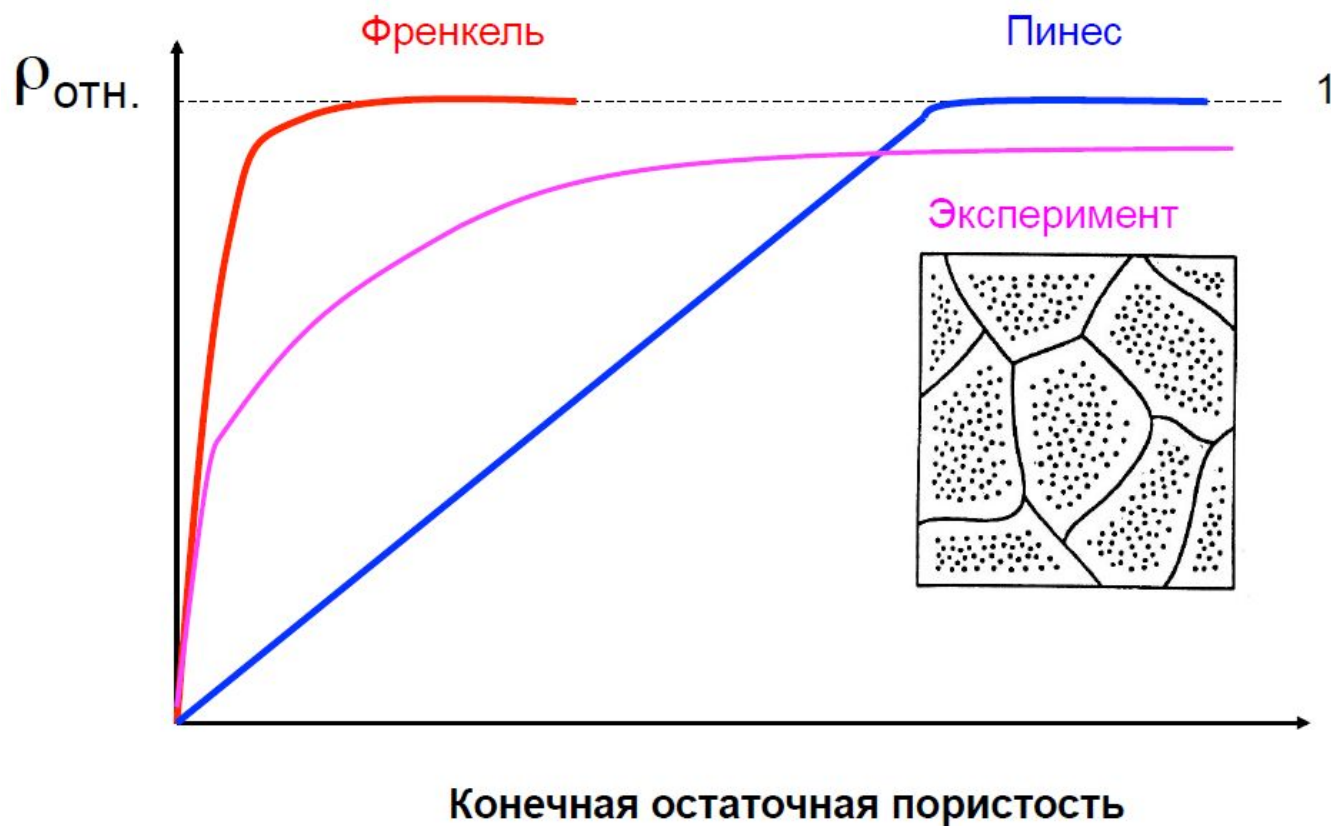
устанавливается градиент концентрации вакансий, что эквивалентно обратному потоку атомов и приводит к зарастанию пор:

$$dR/dt = (2 \gamma / R^2 ) (a^3 / kT) D \text{ (уравнение Пинеса),}$$

$$\text{полное залечивание пор: } t = (R_0^3 / a^3) [kT / (6 D \gamma)]$$

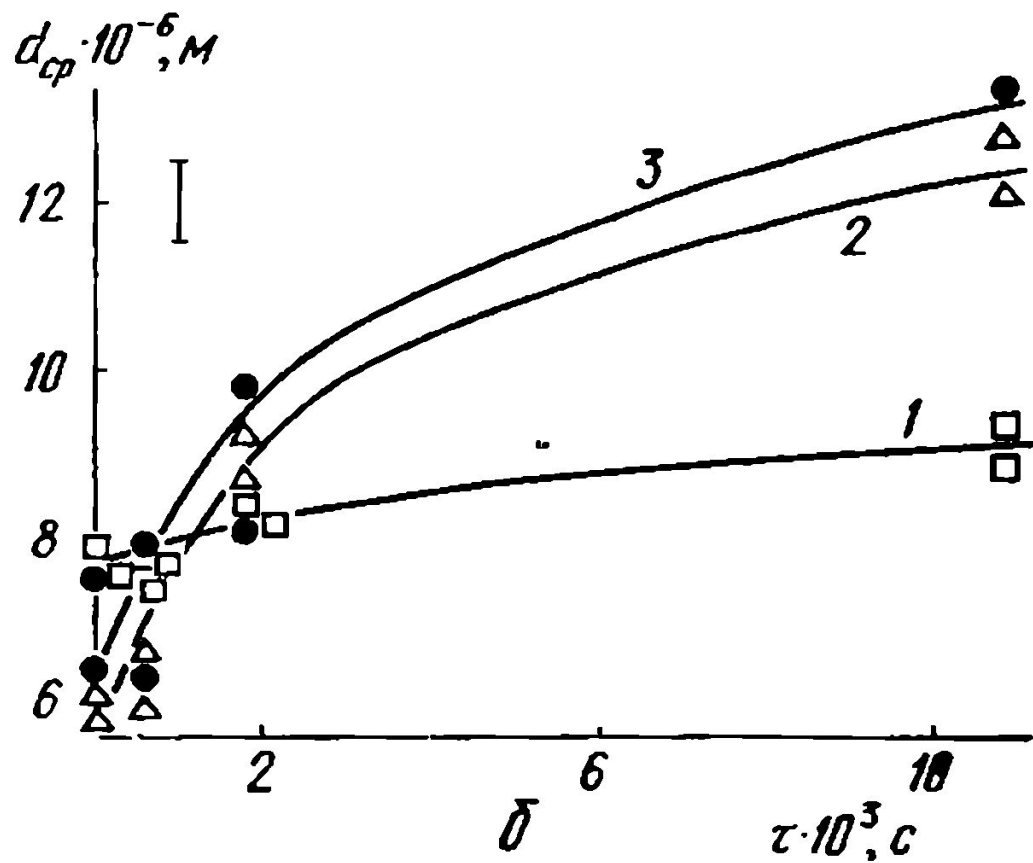
$a$  – параметр решетки,  $D$  – коэффициент самодиффузии.

# Реальная кривая спекания



Решающим фактором для ускоренного снижения общей пористости порошковых металлических систем после механической активации является усиление движущей силы благодаря увеличению удельной поверхности (см. рис. 34, *а*). Увеличение степени деформации способствует снижению открытой пористости и торможению роста закрытой пористости в процессе спекания [78]. С уменьшением диаметра частиц и, следовательно, среднего размера пор в спрессованном образце возрастает роль граничной диффузии в процессе уплотнения.

Исчезновение малых пор и поток вакансий к более крупным порам приводят к росту среднего диаметра пор (рис. 37, *б*) и резкому падению числа пор в единице объема



1 — исходный; 2 —  $\Pi_1$ ; 3 —  $\Pi_2$ ; 4 —  $\Pi_3$  (см. рис. 33).



Рост площади соприкосновения порошковых частиц в процессе спекания или прессования определяется в большей степени критериями пластичности и формы частиц размолотого порошка. При заданном давлении прессования возрастает с уменьшением размера частиц площадь соприкосновения частиц, а также объемная плотность контактов, что обусловлено формой частиц; в результате возрастает и сопротивление системы к дальнейшему уплотнению. Это явление в литературе называется эффектом геометрического упрочнения [92]. Скольжение частиц и пластическая деформация как механизмы холодного уплотнения все больше и больше затрудняются. Следствием этого является плохая прессуемость сильно активированных порошков.

Полученные размолом тонкие порошки с высокой активностью склонны к рекристаллизации, сопровождаемой ускоренным ростом зерен [93].

# Изменение механических свойств спекаемого материала

Основной целью механической активации порошка наряду с увеличением химической активности поверхности является улучшение механических свойств при одновременной эффективности процесса спекания. Можно было бы ожидать, что возрастание уплотнения влечет за собой в равной степени улучшение физических параметров материала. Многочисленные эксперименты указывают на то, что достигнутые увеличения механических свойств существенно отстают от эффектов интенсификации спекания. Действительные прочности при использовании механически активированных порошков железа, хотя и превышают результаты, достигнутые с немолотыми исходными порошками, при равных условиях прессования и спекания, они значительно меньше значений прочности, которые соответствуют материалу с той же пористостью из исходного порошка.

Связано это с тем, что для активированных порошков превращение пор в шарообразные во время спекания сильно заторможено. Кроме того, удельная площадь соприкосновения зерен возрастает медленнее при использовании более сильно активированных порошков. Эти два фактора ограничивают возможности достижения необходимой прочности.

Несмотря на указанные выше факты, доминирующее влияние на улучшение механических свойств имеет сильное увеличение поверхности порошка при разломе.

При использовании механически активированных металлических порошков всегда необходимо проводить технико-экономический анализ и учитывать затраты, связанные с введением дополнительных стадий процесса и ограничений при прессовании.

# Механическая прочность спеченных материалов при комнатной температуре

Огнеупорные материалы при невысоких температурах подвержены хрупкому разрушению.

Крайне незначительная упругая и пластическая деформация, после которой наступает разрушение.

$$\sigma = \varepsilon \cdot E$$

$$E_{1,2} = E_1 V_1 + E_2 V_2$$

$$E_{\Pi} = E_0 (1 - 1.9\Pi - 0.9\Pi^2)$$

- Механическая прочность характеризуется пределом прочности (на сжатие, изгиб, растяжение)

$$\sigma_{СЖ} = \frac{P}{S}$$

$$\sigma_{ИЗГ} = \frac{2}{3} \cdot \frac{Pl}{bh^2}$$

$$\sigma_{СЖ} = 20 - 50 \text{ МПа} \quad \begin{array}{l} \text{среднеплотные} \\ \text{огнеупоры} \end{array}$$

$$\sigma_{СЖ} = 50 - 100 \text{ МПа} \quad \begin{array}{l} \text{плотные} \\ \text{огнеупоры} \end{array}$$

$$\sigma_{ИЗГ} \approx (0.2 - 0.3) \sigma_{СЖ}$$

$$\sigma_{РАСТ} \approx (0.12 - 0.16) \sigma_{СЖ}$$

Прочность – это свойство, которое определяет сопротивление материала разрушению под воздействием сил внешнего нагружения.

$$P_{теор} = \sqrt{2E\gamma / a}$$

Максимально возможное значение прочности материала, называемое теоретической прочностью ( $P_{теор}$ ), зависит от модуля упругости ( $E$ ), поверхностной энергии твердого тела ( $\gamma$ ), параметра кристаллической решетки материала ( $a$ )

# Практическая прочность: теория Гриффитса

- Теоретическая прочность огнеупорных оксидных материалов, рассчитанная исходя из силы межатомных связей, может достигать  $10^4$  МПа. В реальных объектах имеется множество концентраторов напряжений (трещин). Напряжение на острие трещины:

$$\sigma_{\max} = 2\sigma_{\text{ср}} \sqrt{\frac{l}{r}}$$

$r$  – радиус кривизны острия трещины;

$l$  – длина трещины;

$$\sigma_{\max} \gg \sigma_{\text{ср}} \text{ на } 2 - 3 \text{ порядка}$$



# Зависимость прочности от пористости

- Пористость снижает механическую прочность материала даже, если поры не являются значительными концентраторами напряжений.

Предложено несколько формул:

Формула Бальшина

$$\sigma_{\Pi} = \sigma_0 \left( \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_0} \right)^n$$

Формула Рышкевича

$$\sigma_{\Pi} = \sigma_0 \cdot \exp(-b\Pi)$$

Механическая прочность зависит не только от значения пористости, но и от размера пор:

$$\sigma_{\Pi} = \sigma_0 \cdot (1 - \Pi)^m$$

$m$  - коэффициент, линейно зависящий от размера пор, чем больше размер пор, тем сильнее снижение прочности материала.

Экспериментально подтверждается, что мелкозернистые материалы (с небольшим размером пор) прочнее крупнозернистых.

Пористость внутри зерен (полые сферы) меньше влияет на механическую прочность, чем межзеренные поры.

- Термическая нагрузка (первого рода) на огнеупор возникает из-за градиента температуры, вследствие неравномерного термического расширения при неравномерном нагреве футеровки.
- Градиент температуры возникает по толщине футеровки (из-за разности температур), а также термоциклирования (термоудара).

- Теплопроводность материала напрямую влияет на максимальное значение возникающего перепада температуры.
- Термические напряжения 1-го рода определяются коэффициентом термического расширения и градиентом температуры.

$$\sigma_{\max} = \left[ \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \mu} \right]$$

- Если возникающие локальные термические напряжения превосходят механическую прочность огнеупора происходит термическое разрушение футеровки.

# **Макрокинетика спекания порошков**

Высокотемпературное спекание по диффузионному механизму – металлы, бескислородные соединения ( $\text{SiC}$ ,  $\text{AlN}$  и др.), тугоплавкие оксиды.

При обжиге частиц  $> 10$  мкм спекание происходит за счет поверхностной диффузии и объемной диффузии вакансий, что, как правило, не сопровождается объемной усадкой, т.к. источники и стоки избыточных атомов имеют одинаковую мощность и расположены на поверхности канальных пор.

Смешанная объемная и зернограничная диффузия от поверхности контактного перешейка к границе между частицами приводит к сближению центров частиц и усадке материала.

Кинетическое уравнение роста межчастичных контактов:

$$x^n = R^m F(T) t \quad (*)$$

$x$  – радиус контактного перешейка;

$R$  – радиус частиц;

$F(T)$  – функция температуры и поверхностного натяжения;

$t$  – время;

$n, m$  – показатели, зависящие от механизма диффузии.

Для объемной диффузии от поверхности перешейка к границе зерен:

$$n = 4 \quad F(T) = 16\sigma\delta^3 D_V / (kT) \\ m = 1$$

$\sigma$  – поверхностное натяжение;

$\delta$  – атомный диаметр;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура.

$D_V$  – коэффициент объемной диффузии.



Для зернограничной диффузии от поверхности перешейка к границе зерен:

$$n = 6$$

$$m = 2$$

$$F(T) = \frac{48}{\pi} \cdot \frac{\sigma \delta^4 D_b}{kT}$$

$\sigma$  – поверхностное натяжение;

$\delta$  – атомный диаметр;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура.

$D_b$  – коэффициент зернограничной диффузии.

Если изначальный размер контактов между частицами отличается от нуля (отпрессованный порошок), то уравнение (\*) принимает следующий вид:

$$(x^n - x_0^n) = R^m F(T)t$$

$X$  – радиус контактного перешейка;

$X_0$  – исходный радиус контактного перешейка (после прессования порошка);

$R$  – радиус частиц;

$F(T)$  – функция температуры и поверхностного натяжения;

$t$  – время;

$n, m$  – показатели, зависящие от механизма диффузии.

$$\frac{x_0^2}{R^2} = \frac{P}{H_b}$$

$P$  – давление прессования;

$H_b$  – твердость материала частиц порошка по Бринеллю.

Объемная усадка может быть рассчитана как суммарный результат уменьшения расстояния между центрами частиц порошка, которое связано с размером межчастичных контактов.

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3}{2} \cdot \left[ R^{m-n} F(T)t \right]^{\frac{2}{n}}$$

Для механизма объемной самодиффузии, после подстановки соответствующих  $n$ ,  $m$  и  $F(T)$  получаем выражение для объемной усадки при спекании:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3}{2} \cdot R^{-\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{16\sigma\delta^3 D_V t}{kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Для механизма зернограничной самодиффузии, после подстановки соответствующих  $n$ ,  $m$  и  $F(T)$  получаем выражение для объемной усадки при спекании:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3}{2} \cdot R^{-\frac{4}{3}} \cdot \left( \frac{48}{\pi} \cdot \frac{\sigma\delta^4 D_b t}{kT} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$\sigma$  – поверхностное натяжение;

$\delta$  – атомный диаметр;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура.

$D_v$  – коэффициент объемной диффузии.

$D_b$  – коэффициент зернограничной диффузии.

Кинетика изменения пористости (для свободно засыпанного порошка):

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (Q_0 - Q) / (1 - Q)$$

$Q_0$  – исходная пористость;  
 $Q$  – текущая пористость.

$$\Delta Q \approx \frac{3}{2} (1 - Q_0) \cdot [R^{m-n} F(T)t]^{\frac{2}{n}}$$

Если порошок предварительно отпрессован ( $x_0 \neq 0$ ) наблюдается линейная зависимость усадки от времени:

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx \frac{3}{n} x_0^{2-n} R^{m-2} F(T)t$$

Т.е. диффузионные механизмы спекания, согласно теории, приводят к существенно нелинейной кинетике спекания свободно засыпанных порошков и к линейной кинетике спекания предварительно отпрессованных порошков.

**Спекание при вязком течении вещества под действием капиллярных сил (спекание аморфных порошков – стекол).**



Кинетика роста контактных перешейков между частицами по механизму вязкого течения (формула Френкеля):

$$\left(\frac{x}{R}\right)^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma}{R\eta} t$$

$\eta$  – коэффициент сдвиговой вязкости.

$$\eta = f(T)$$

Кинетика уплотнения порошков, спекающихся по механизму вязкого течения.

$$Q = Q_0 \exp\left(-\frac{9}{4} \cdot \frac{\sigma}{R\eta} t\right)$$

при  $\Delta Q \ll Q_0$  и  $x/R \ll 1$

$$\frac{x^2}{R^2} \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{Q_0 - Q}{1 - Q}$$

# **Анализ экспериментальных данных по спеканию порошков**

Наиболее простой вид — линейную зависимость линейной усадки от времени — имеет кинетика спекания сферических стеклянных порошков. На рис. 40 приведены экспериментальные данные из работы [99]. Они относятся к спеканию стеклянных шариков со средним диаметром около 29 мкм при температуре 650 °С. Геометрические размеры спекающегося пористого тела уменьшаются со временем практически линейно вплоть до усадки 14 %. Микроскопические исследования, проведенные параллельно, показали, что упаковка частиц больше соответствует кубической координации, чем плотно упакованному расположению. Можно однозначно полагать, что кинетика уплотнения неспрессованных сферических порошков стеклообразных веществ, характеризующихся при постоянной температуре постоянным значением коэффициента вязкости, полностью количественно и качественно описывается теорией вязкого течения.

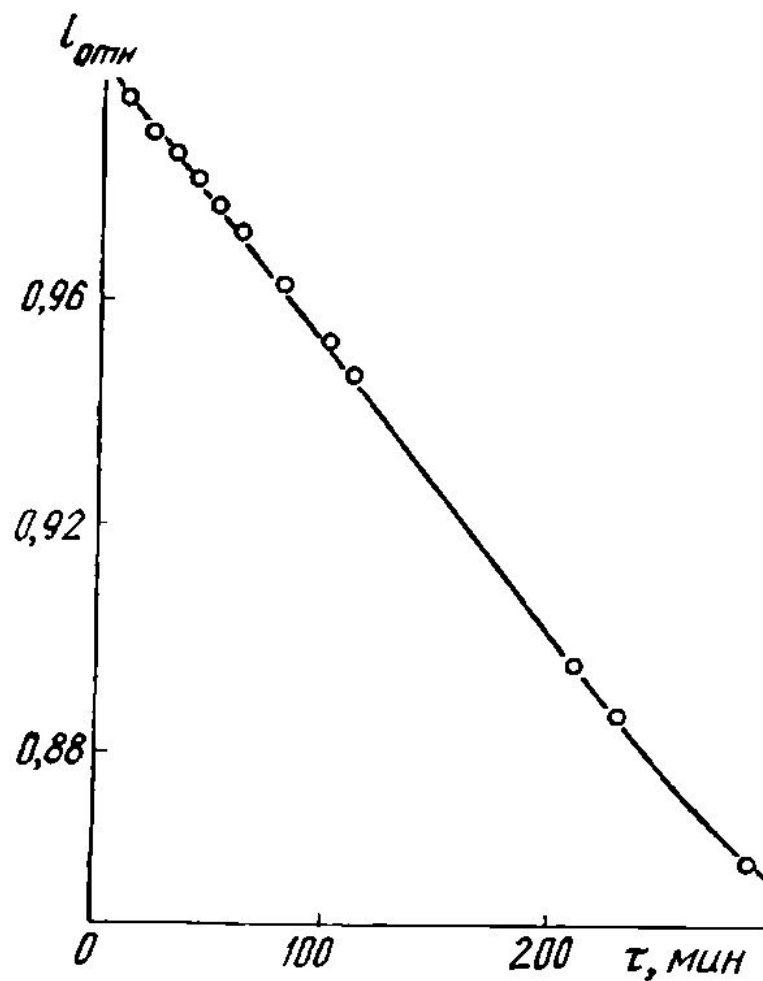


Рис. 40. Изотерма линейной усадки при спекании сферического стеклянного порошка со средним размером частиц 29 мкм при 650 °С.

Экспериментальные данные по кинетике уплотнения при изотермическом спекании спрессованных распыленных порошков железа и сплавов на его основе из работы [93] приведены на рис. 41. В качестве величины, определяющей изменение макроскопической плотности при спекании, выбран параметр уплотнения  $\alpha = (\rho - \rho_0) / (1 - \rho_0)$  ( $\rho$  — относительная плотность). Спряжение кривых  $\alpha = \alpha(t)$  в логарифмических координатах свидетельствует о том, что в исследуемом диапазоне времени спекания  $\alpha \sim t^{m'}$ , причем среднее значение  $m' = 0,53$ .

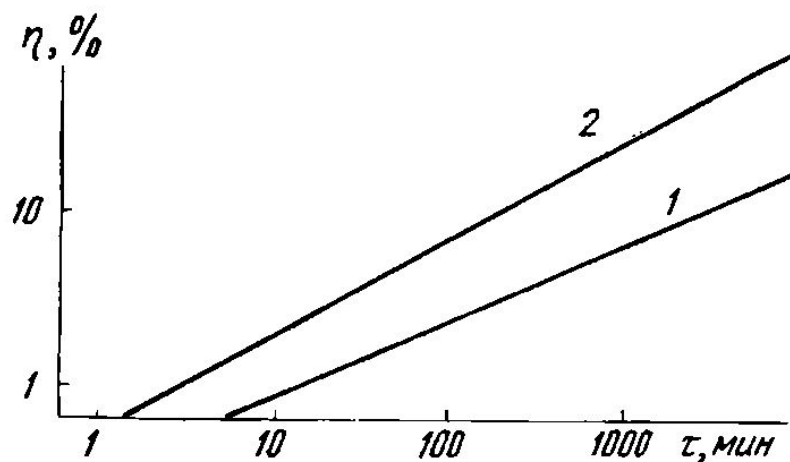


Рис. 41. Зависимость параметра уплотнения от времени спекания в логарифмических координатах для распыленного субситового железного порошка при температуре 1225 (1) и 1320 °C (2).

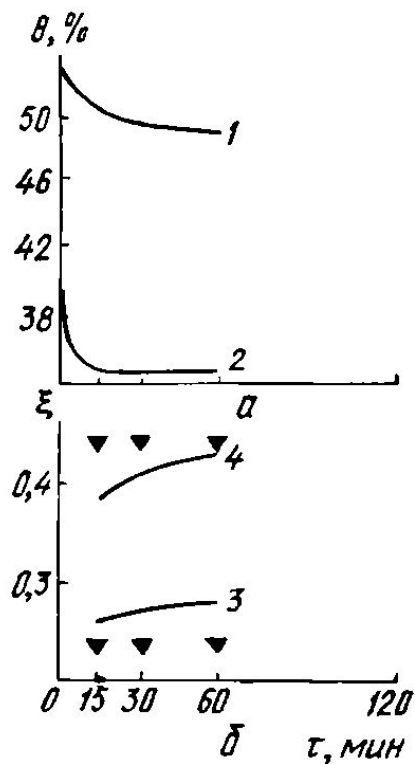


Рис. 42. Кинетика изменения пористости (а) и среднего относительного размера межчастичных контактов (б) при спекании сферических порошков никеля при  $1000^\circ\text{C}$  (1, 3) и меди при  $900^\circ\text{C}$  (2, 4).

Треугольниками показаны расчетные значения размера межчастичных контактов.

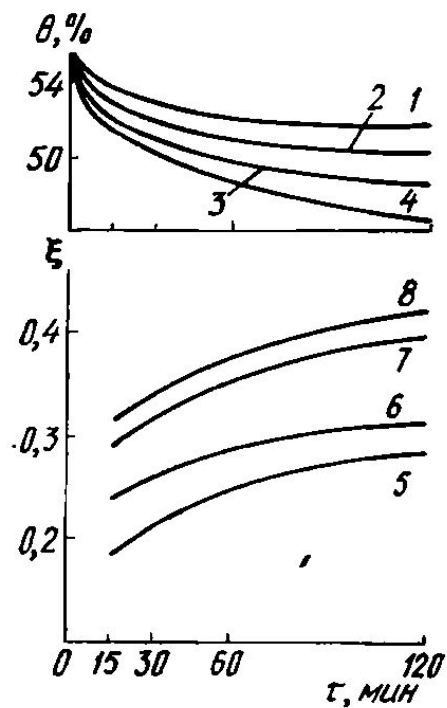


Рис. 43. Кинетика изменения пористости (а) и среднего относительного размера межчастичных контактов (б) в процессе спекания электролитического никелевого порошка при температуре: 1, 5 —  $900^\circ\text{C}$ , 2, 6 —  $1000^\circ\text{C}$ ; 3, 7 —  $1100^\circ\text{C}$ , 4, 8 —  $1200^\circ\text{C}$ .

