



# Химическая технология ситаллов и композитов

Курс по выбору  
Магистратура

# **Спекание— процесс получения твёрдых плотных и пористых материалов из тонкодисперсных порошков при воздействии температуры и/или давления**

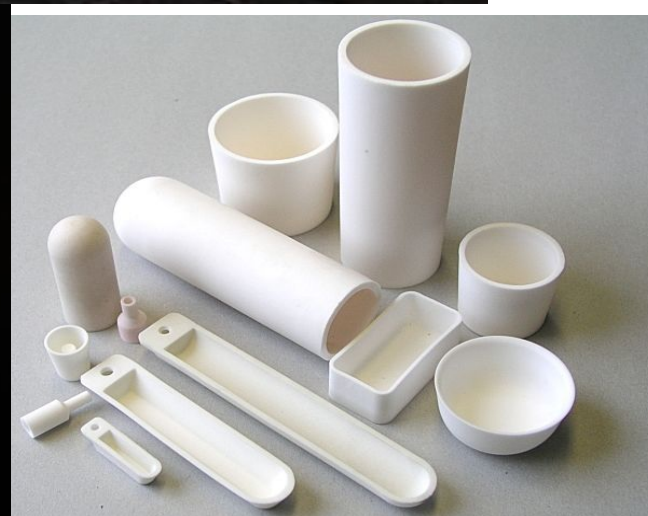
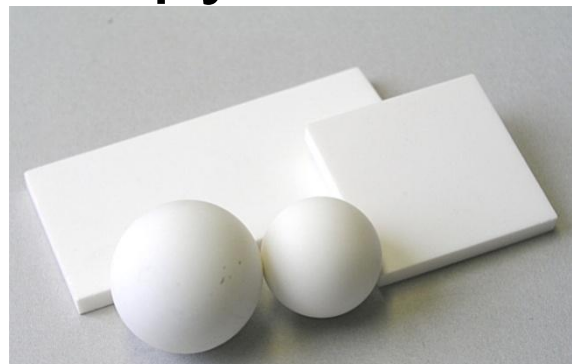
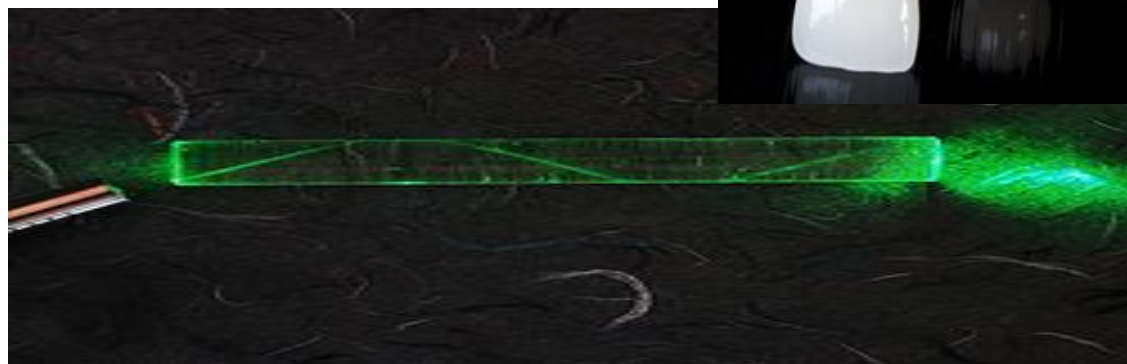
Спекание – это нагрев и выдержка порошковой формовки при температуре ниже температуры плавления основного компонента с целью обеспечения требуемого уровня механических и физико-химических свойств.

## Задачи спекания:

- – получение изделия с пористостью близкой к нулю – техническая керамика, ситаллы и композиты
- - получение пористого изделия с заданным уровнем и характером пористости – фильтры, мембраны, строительные материалы, биоматериалы

# Беспористая керамика

- На основе оксида алюминия
- -подложки, мелящие тела,
- трубки, чехлы, тигли



# Беспористая керамика

- На основе оксида циркония

- - мелящие тела, ступки,

Подшипники, протезы





# Беспористая керамика

- На основе карбида и нитрида кремния
- -кольца-уплотнители, стержни, насадки для горелок, сопла двигателей



# Пористая керамика



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



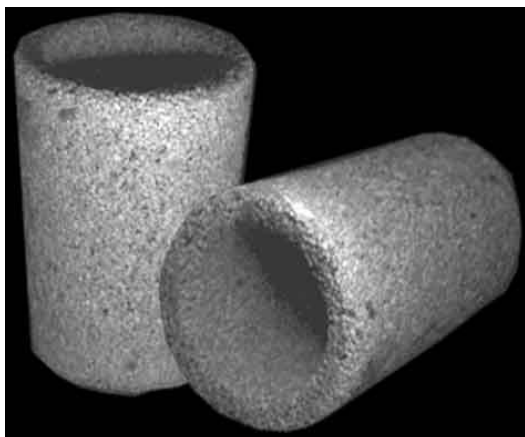
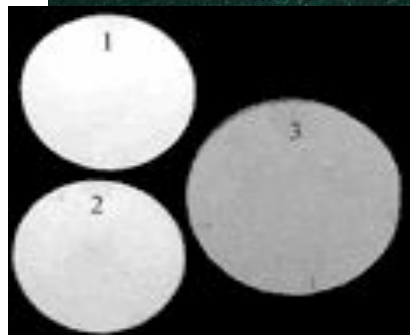
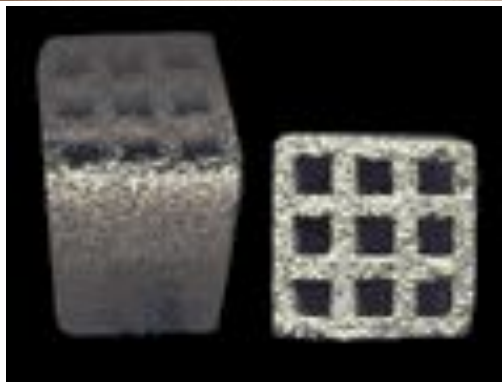
фильтрующий  
элемент

← с открытыми  
каналами;

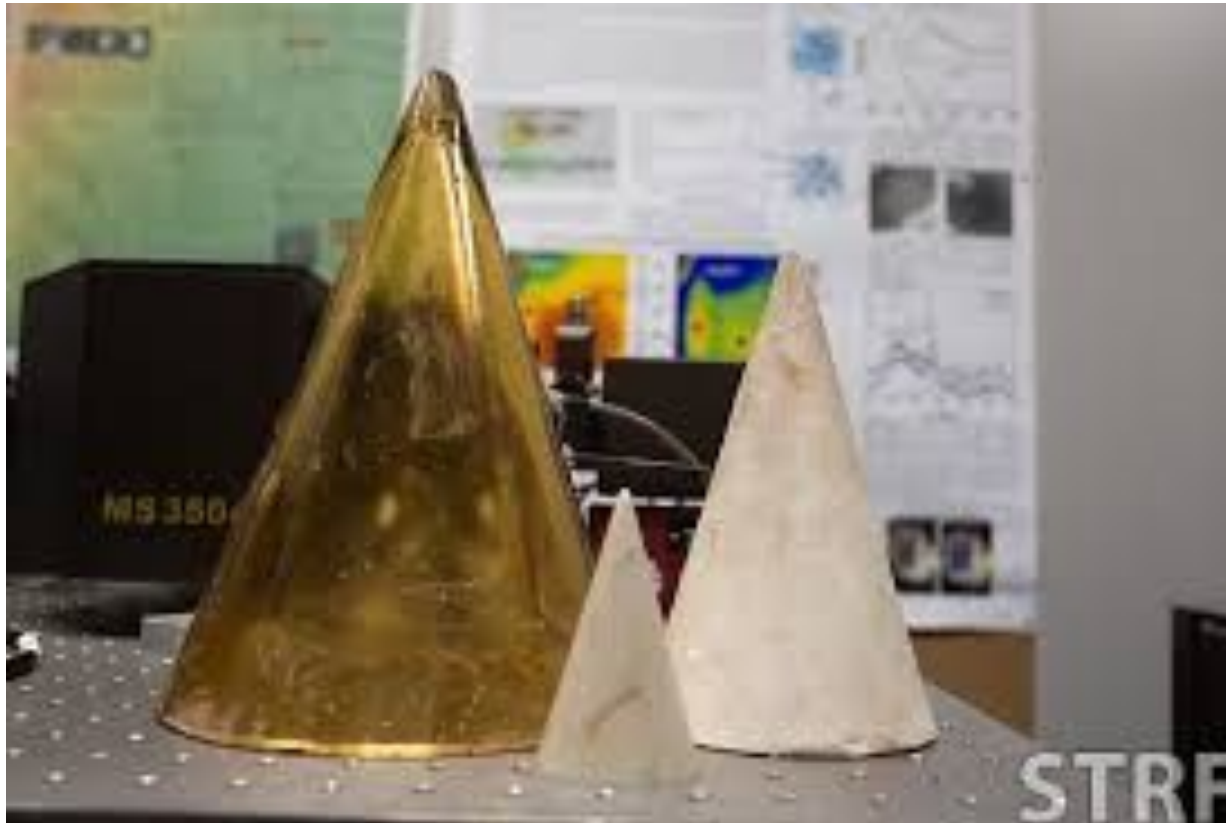
**Пористые** →  
**мембраны**

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

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



# Радиопрозрачные стеклокристаллические обтекатели

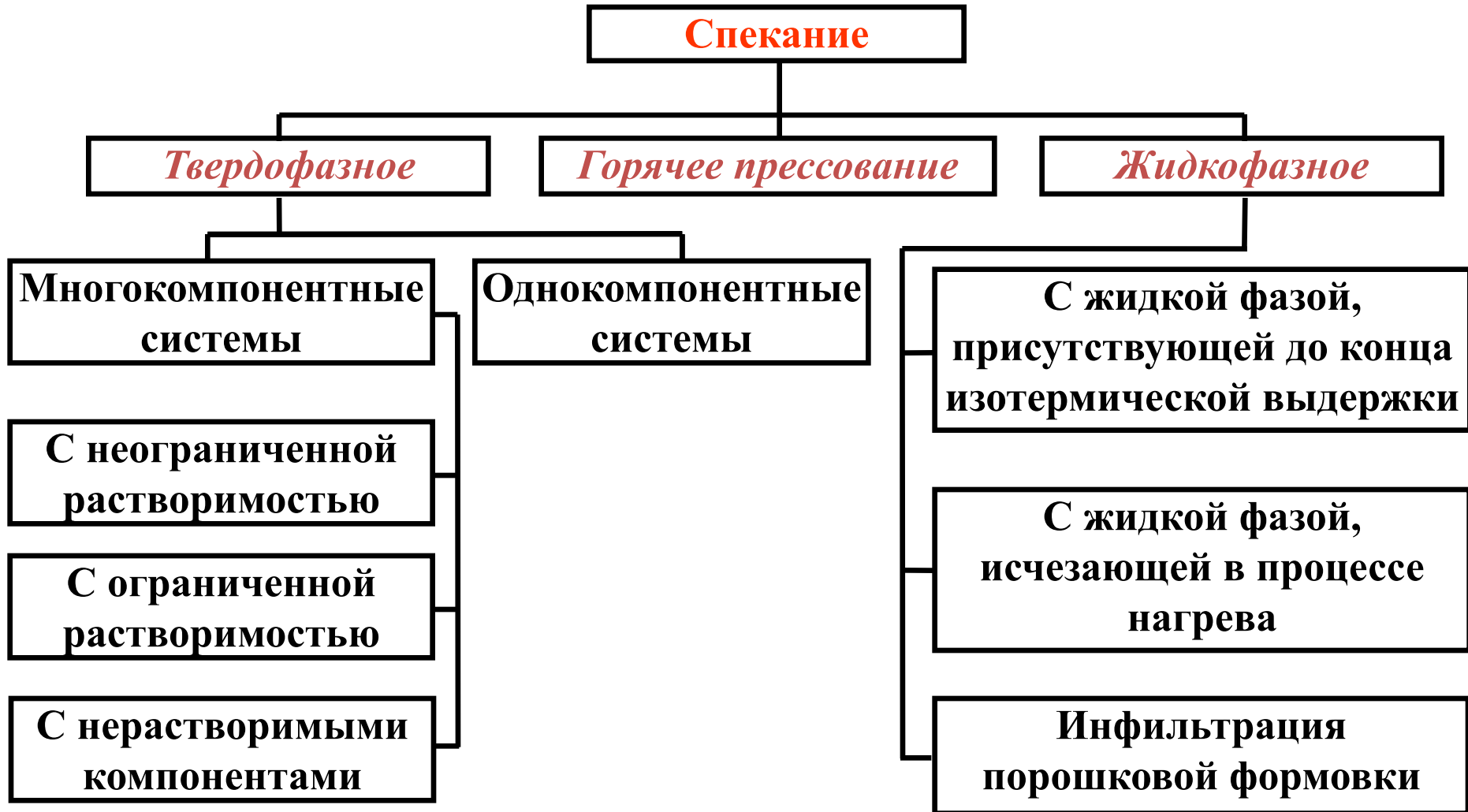




Свойство	Ситалл SAS	Спеченная стеклокерамика SAS	Сподуменовая стеклокерами ка ОТМ-357
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	2928	2763	2430-2500
Пористость (открытая), %	0	<0,001	<0,001
Водопоглощение, %	0	<0,001	0,01-0,1
Прочность на изгиб $\sigma_{\text{изг.}}$ МПа	100	110	100±10
Ударная вязкость, кДж/моль	6	9	-
ТКЛР·10 <sup>7</sup> , 1/К	47,6	48,3	13±2
Термостойкость, °С	1200	1300	700
Температура начала деформации, °С	1450	1450	900
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ -при частоте 10 <sup>6</sup> Гц; -при частоте 10 <sup>10</sup> Гц	6,7 7,9	4,44	6,9-7,3
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ -при частоте 10 <sup>6</sup> Гц;	0,004	<0,001	0,013



# Классификация видов спекания



# Стадии твердофазного 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.

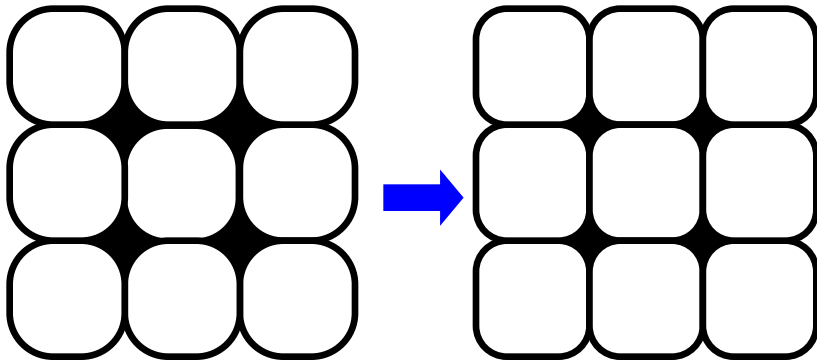
Спекаемое тело на протяжении всего процесса характеризуется тремя принципиально отличными состояниями, которые можно рассматривать и как стадии спекания.

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

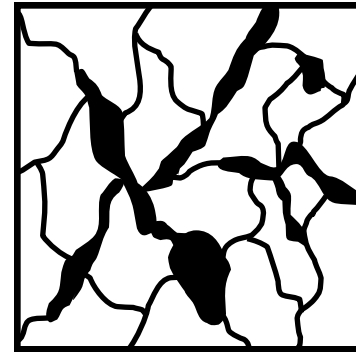
На второй стадии спекания пористое тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно перемежающихся фаз - фазы вещества и "фазы пустоты". На этой стадии формирование замкнутых пор еще не заканчивается, а контакты между частицами уже исчезают.

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.

# Структура порошкового тела на разных стадиях спекания



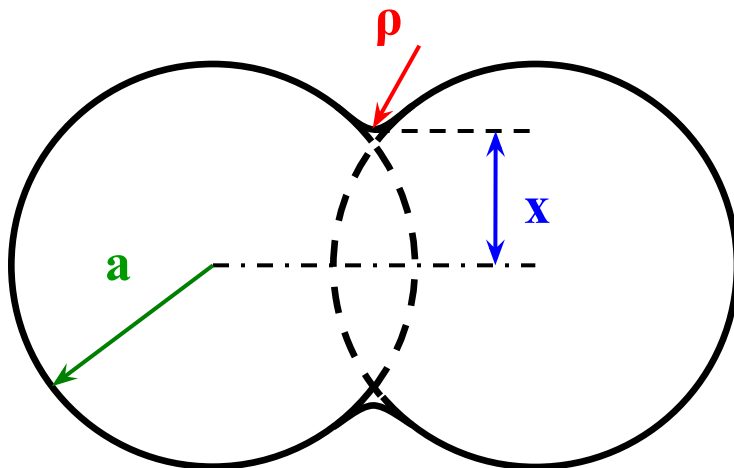
Эволюция структуры на первой стадии



Структура на второй стадии



Структура на третьей стадии



## Двухчастичная модель спекания

$a$  – радиус частицы

$x$  – радиус контакта

$\rho$  – радиус "шейки"

Эти три стадии четко не разграничены:

Замкнутые поры могут встретиться в реальной прессовке на ранней стадии процесса, а межчастичные контакты на заключительной.

При более подробном анализе процесса 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

Различают следующие виды массопереноса:

- диффузионное спекание – поверхностное, объемное (диффузионо-вязкое течение) – для кристаллических материалов;
- вязкое течение – для аморфных материалов;



## Начальная стадия – припекание частиц.

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

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

Развитие связей между частицами начинается сразу с нагревом порошкового тела, т.е. на самом раннем этапе спекания. Это процесс, приводящий к образованию и развитию связей на межчастичных границах и, следовательно, увеличению прочности порошкового тела. Результат этой стадии – образование развитых контактных поверхностей между частицами.

## Стадия 2 – 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.

Рост контактов и образование «шеек» – естественное продолжение процесса межчастичного взаимодействия. Этот процесс сопровождается переносом вещества в область межчастичного контакта. Он может происходить при проявлении различных механизмов массопереноса, которые вызывают или не вызывают уплотнение порошкового тела. Однако независимо от того, происходит ли уплотнение порошкового тела или нет, прочность его будет повышаться.

В какой-то момент времени приконтактный угол между частицами (первоначально острый) притупляется, и межчастичные границы начинают смещаться относительно своего первоначального расположения. Спекаемое тело по структуре приближается к состоянию, которое соответствует двум фазам – вещества и пустоты. В нем появляются сообщающиеся друг с другом поры, которые пронизывают все тело и выходят на его поверхность.

# Твердофазное спекание

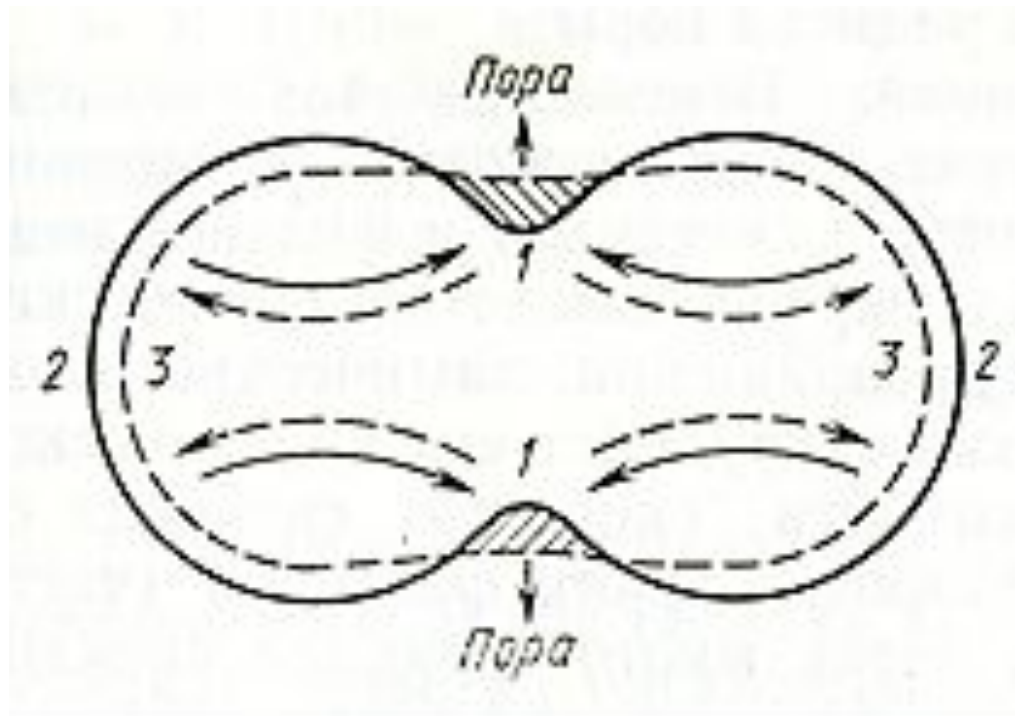


Схема роста шейки между частицами  
1 - контактная граница (перемычка)  
между зёрнами; 2 – граница зёрен до  
усадки;  
3 – граница зёрен после усадки;  
направление диффузии вакансий  
обозначено пунктирными, а  
материальных частиц – сплошными  
стрелками

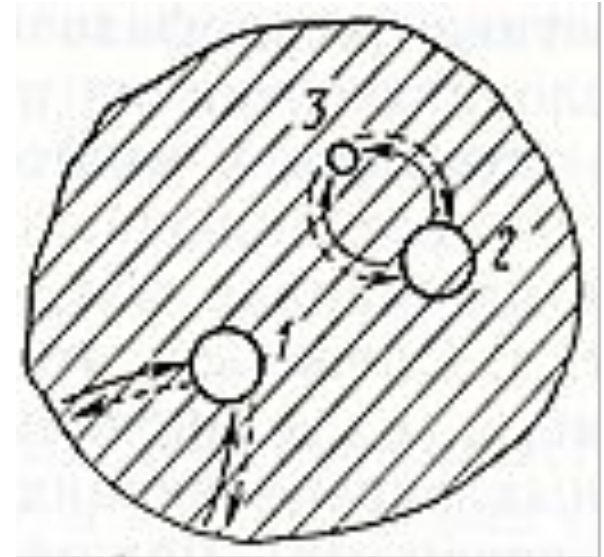


Схема зарастания замкнутых  
пор :  
направление диффузии  
вакансий обозначено  
пунктирными,  
а материальных частиц –  
сплошными стрелками

**Третья стадия - Закрытие сквозной пористости** (сквозных поровых каналов) является результатом продолжающегося роста «шеек» и приводит к появлению изолированных групп пор или даже отдельных пор. При этом общий (суммарный) объем пор в порошковом теле уменьшается и происходит повышение его плотности, сопровождающееся усадкой. Чаще всего технологический процесс спекания заканчивают на этом этапе формирования структуры порошкового тела. Это объясняется тем, что последующее спекание, связанное со сфероидизацией, объединением и исчезновением пор требует значительных (во много раз больших, чем все предыдущие этапы) временных и энергетических затрат.

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.

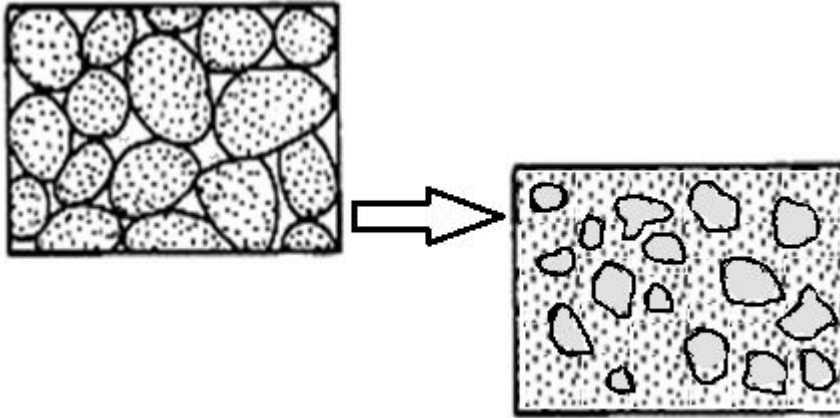
Здесь важно помнить, что сам факт увеличения количества изолированных пор не означает, что общий объем пор в спекаемом теле уменьшается, т.е. происходит усадка. Закрытие сквозной пористости в свою очередь способствует возникновению новых контактов.



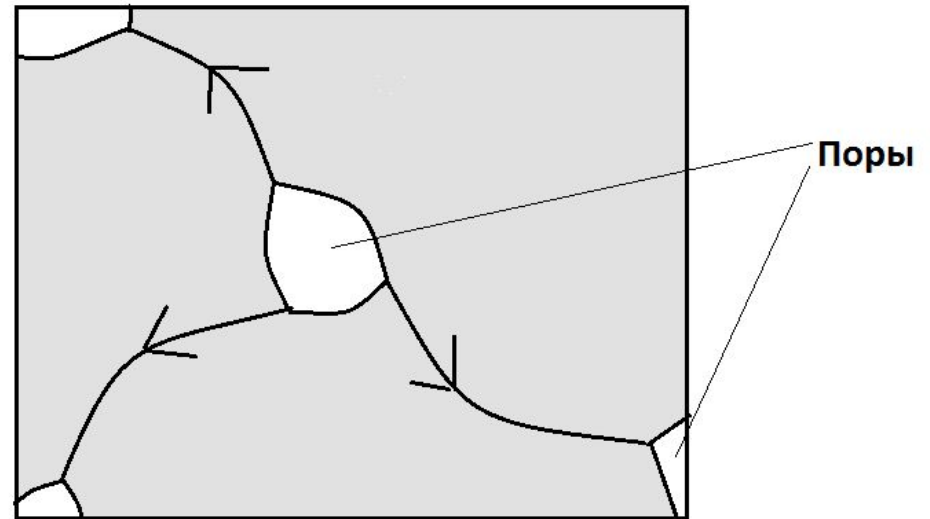
# Укрупнение пор

- 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.

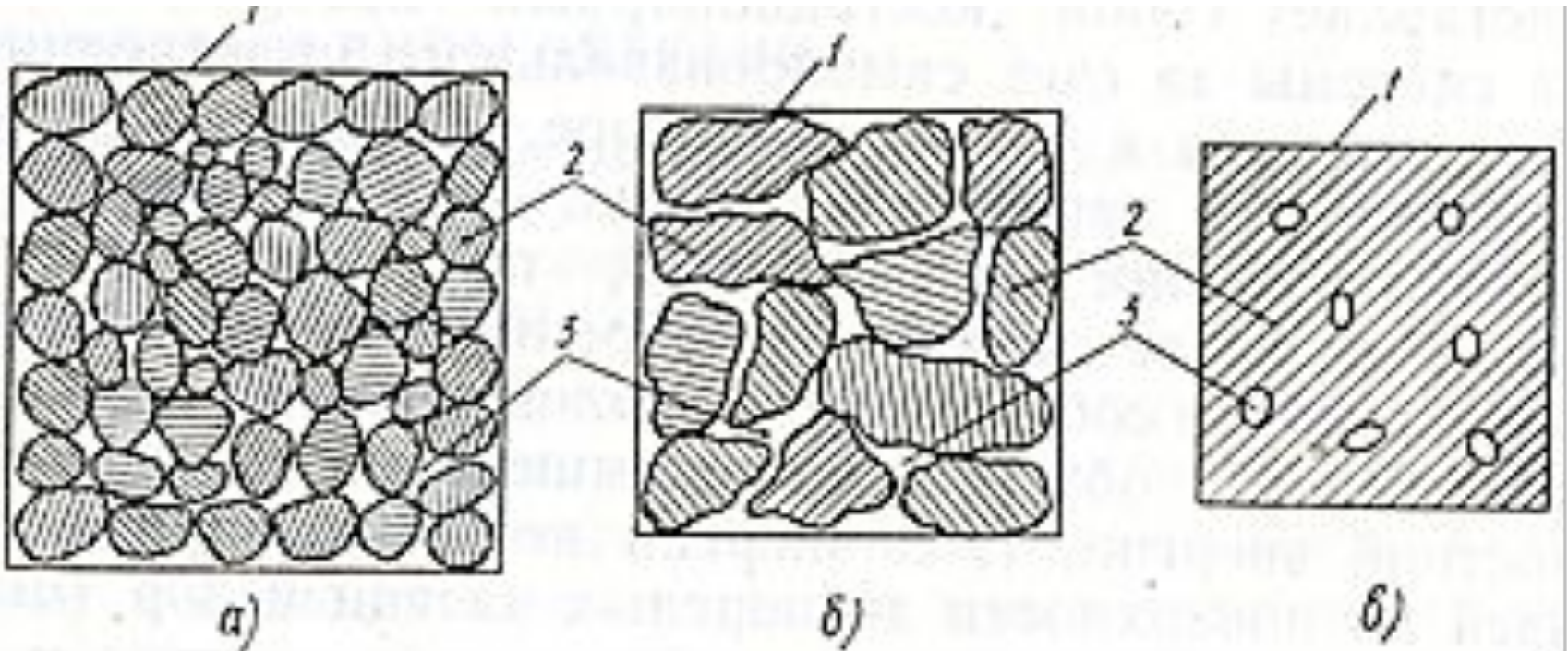
# Усадка изолированных пор



Диффузия газовой фазы  
(пористости) по  
межзеренным границам.



# Твердофазное спекание



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

1 – границы спекающегося тела; 2 – твердая фаза;

3 – поры

# Собирательная рекристаллизация

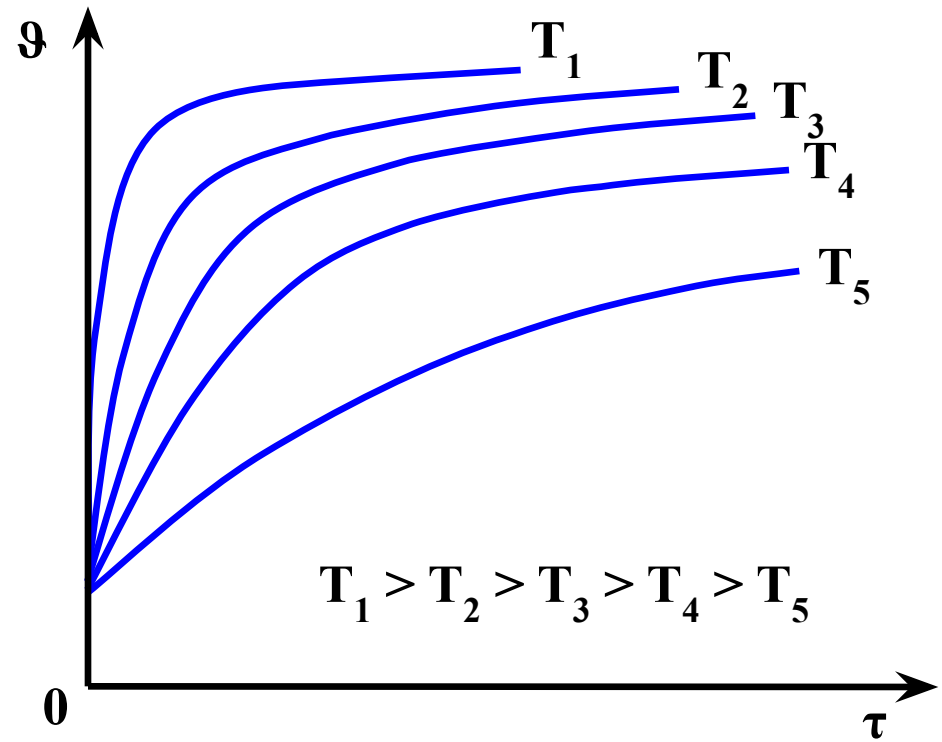
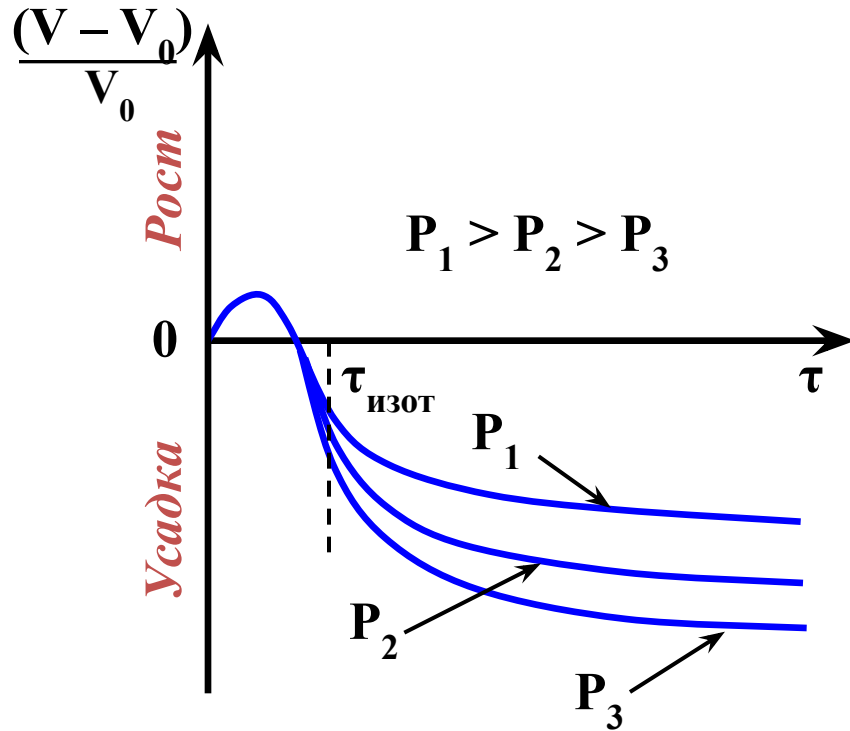
Рост крупных зерен кристаллов на конечных стадиях спекания называется процессом рекристаллизации.

Движущая сила роста зерен – избыточная поверхностная энергия искривленных границ.

1. Зерна при спекании занимают места в системе плотной упаковки.
2. Угол между границами трех зерен стремится к 120 град, а сами зерна – к форме шестигранников.
3. Реальные зерна имеют разное число сторон, границы их искривлены и их число не равно 6.
4. У зерен с числом сторон меньше 6 границы выпуклы, если смотреть от центра зерна.
5. Зерна с числом сторон более 6 имеют вогнутые границы, если смотреть от центра зерна.
6. Стремясь уменьшить свободную энергию границы двигаются к своим центрам кривизны.
7. Поэтому зерна с числом сторон более 6 увеличиваются, а зерна, имеющие меньше 6 сторон, уменьшаются.



# 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

# 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.

## **Термодинамическая предпосылка спекания — это избыточная энергия системы.**

- В исходном состоянии пористое тело представляет собой систему, далекую от термодинамического равновесия. Это обусловлено повышенным запасом ее свободной поверхностной энергии (для всех материалов) и избыточными дефектами решетки (для кристаллических материалов).
- **Поверхностная энергия** - это энергия нескомпенсированных атомных связей на поверхности дисперсных частиц и пор. Как известно, любая система обладает тенденцией к сокращению межфазовой поверхности, что равносильно уменьшению поверхностной и, следовательно, общей энергии системы. При спекании такая тенденция и реализуется.

# **Механизмы переноса вещества при спекании**

- Поверхностная диффузия;**
- Объемная диффузия;**
- Перенос через газовую фазу;**
- Вязкое (диффузионно-вязкое) течение;**
- Течение, вызываемое внешними нагрузками (горячее прессование, спекание под давлением и подобные случаи).**

# Поверхностная диффузия



При повышенных температурах перенос вещества по поверхности может осуществляться как вследствие перемещения легкоподвижных адсорбированных атомов, так и вследствие перемещения атомов в тонком приповерхностном слое, где диффузионная подвижность атомов больше, чем их подвижность в объеме (из-за наличия дефектов структуры).

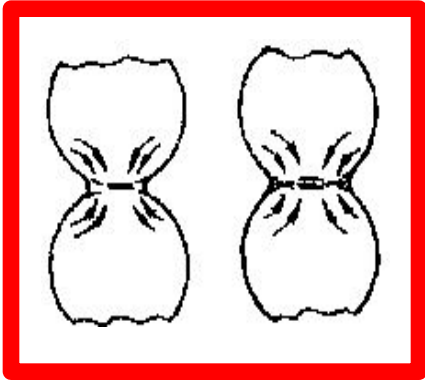
Поверхностная диффузия характеризуется наименьшим значением энергии активации и происходит при сравнительно низких температурах, в то время как объемная диффузия – при высоких температурах. Перенос вещества по поверхности не приводит к уплотнению спекаемого материала!

Поверхностные атомы начинают приобретать значительную подвижность уже при температурах около **(0,3-0,4) T<sub>пл</sub>!!!**

Поверхностная диффузия атомов приводит к выглаживанию поверхности соприкасающихся частиц, а также обеспечивает перемещение атома с поверхности более крупной поры на поверхность более мелкой поры (если они сообщаются), т.е. в положение большей термодинамической устойчивости. Т.Е. на всех стадиях спекания поверхностная диффузия приводит к увеличению и упрочнению межчастичных контактов.



# Объемная диффузия



Объемная диффузия  
приводит к  
уплотнению при  
спекании !!!!

Движущая сила – разница концентрации вакансий. В районе шейки под вогнутой поверхностью концентрация вакансий больше (как и вблизи поры), чем в сферах, и вакансии пойдут из шейки в частицы, а вещество потечет в обратном направлении и шейка будет расти.

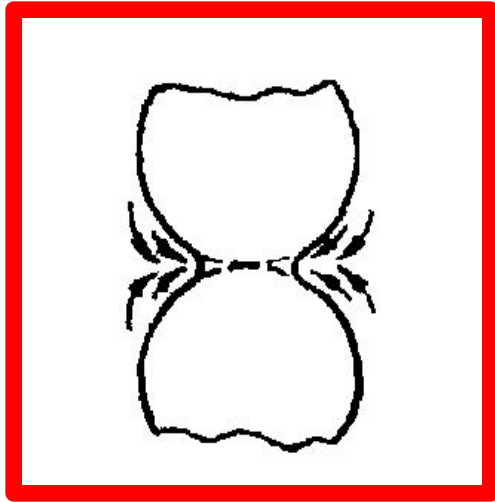
Если вакансии остаются в объеме кристалла, то усадки при спекании не происходит, а если вакансии стекают за пределы частицы, то увеличение контактной площади сопровождается сближением центров частиц – усадкой.

Вблизи поверхности шейки (шейка = место контакта частиц) концентрация вакансий больше чем в объеме.

Возникновение разности концентраций приводит к появлению диффузионного потока вакансий, направленного от шейки в объем частиц и, соответственно, встречному переносу вещества в область шейки.

Вследствие этого происходит спекание, сопровождающееся уменьшением объема пор и уплотнением

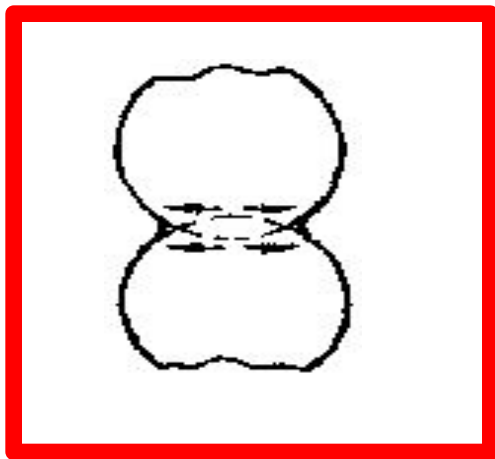
# Перенос вещества через газовую фазу



Вещество испаряется с выпуклых участков частиц и конденсируется на вогнутой поверхности контактных перешейков. Этот механизм часто называют “испарение – конденсация”. Он должен приводить к росту “шеек” и сфероидизации пор и будет действовать до тех пор, пока в порошковом теле сохраняется заметная разница в кривизне отдельных участков поверхности раздела вещество – пара.

Направленный перенос вещества в зону межчастичного контакта приводит к упрочнению порошкового тела, но не может вызвать изменение его объема, т.е. усадку. Этот механизм играет заметную роль лишь в случае материалов с относительно высоким давлением пара при температуре спекания (не ниже 1–10 Па), т.е. когда количество перенесенного через газовую фазу материала может быть значительным.

# Течение вещества, вызываемое внешними нагрузками (за счет пластических деформаций)



**Только при  
одновременном  
воздействии  
температуры и  
давления ! (при  
горячем  
прессовании)**

Разогретое поликристаллическое тело при некоторой температуре и давлении приобретает способность к пластической деформации. Т.е. при нагрузке внутри прессуемого изделия происходит перераспределение вещества, заполнение всех пустот. Тело приобретает относительную плотность 99 – 99,5%.

Скорость спекания прямо пропорциональна поверхностному натяжению и обратно пропорциональна размеру спекаемых частиц и их вязкости.

# Технологические факторы, ускоряющие спекание

Повышение активности материала к спеканию:

1. Механическое активирование - при измельчении твердых тел

- увеличивается свободная энергия
- увеличивается кривизна частиц
- уменьшается путь диффузии.

2. Тепловое активирование спекания

- максимальная температура спекания
- скорость подъема температуры

3. Химическое активирование спекания (введение добавок)

- образующих жидкую фазу
- действующие в твердой фазе
  - добавки, активирующие процесс спекания и одновременно ускоряющие кристаллизацию)
  - добавки, активирующие процесс спекания , но замедляющие кристаллизацию).

С помощью активирующих добавок удастся существенно снизить температуру спекания!!!!

# История развития науки о спекании как диффузионном процессе

Наука о спекании на атомном уровне появилась сравнительно недавно - около 70 лет.

- 1) Первая теория спекания – теория вязкого течения-предложил Я. Френкель
- 2) Б. Пинес установил диффузионный механизм спекания твердых тел
- 3) Идеи Я. Френкеля и Б.Пинеса развиты Г.Кучинским, К.Херрингом, У. Кингери, Я. Гегузиным, Р.Коблом, И.Лифшицем и др.



# Модель Я.С. Френкеля

По Я. И. Френкелю, механизм твердофазового спекания порошкообразных чистых кристаллических тел заключается в вязком течении материала (аналогично жидкостям) или в явлении ползучести твердого вещества в поры при высоких температурах. Это происходит под действием сил поверхностного натяжения зерен твердой фазы.

Механизм вязкого течения может действовать когда крупная пора окружена мелкими зернами. Между частицами возникают контактные перешейки, их образование происходит под действием капиллярных сил.

Перемещение частиц атомов или ионов диффузионным путем названо диффузионно-вязким течением (или диффузионно-вязкой ползучестью) приводящим к залечиванию дефектов, пор, и к уплотнению (спеканию).

# Диффузионно-вязкое течение

Кинетическая зависимость роста контакта

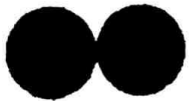
$a_0$  – начальный размер припекающихся сфер

$\gamma$  – поверхностное натяжение

$\eta$  – коэффициент вязкости вещества

$$\frac{x^2}{a_0} = \frac{3 \cdot \gamma}{2 \cdot \eta} \cdot \tau$$

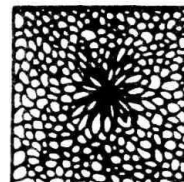
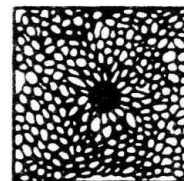
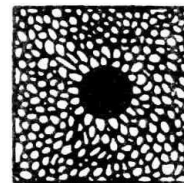
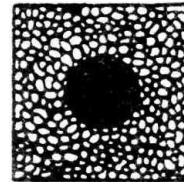
Слияние двух контактирующих сфер



Время полного слияния сфер

$$\tau_{\text{п}} = \frac{2 \cdot \eta}{3 \cdot \gamma} \cdot a_0$$

Заплывание изолированной поры



Заплывание изолированной поры

$$r = r_0 - \frac{3 \cdot \gamma}{4 \cdot \eta} \cdot \tau$$

$r_0$  – радиус исходной поры (больше размера зерна, контактирующего с порой)

Время полного заплывания поры

$$\tau_{\text{п}} = \frac{4 \cdot \eta}{3 \cdot \gamma} \cdot r_0$$

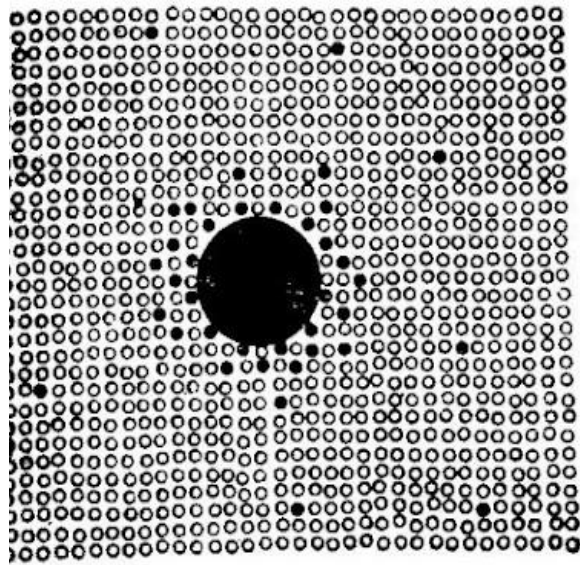
## Модель Б.Я. Пинеса

По Б. Я. Пинесу процесс переноса вещества при твердофазовом спекании осуществляется за счет объемной и поверхностной самодиффузии.

По некоторым данным, механизм вакансионного растворения поры наблюдается, если размеры поры значительно меньше размера зерна

# Диффузионный механизм переноса массы при спекании

**Б.Я. Пинес в 1946г.**

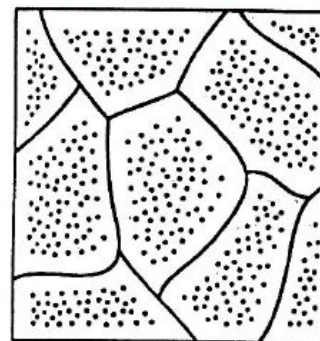
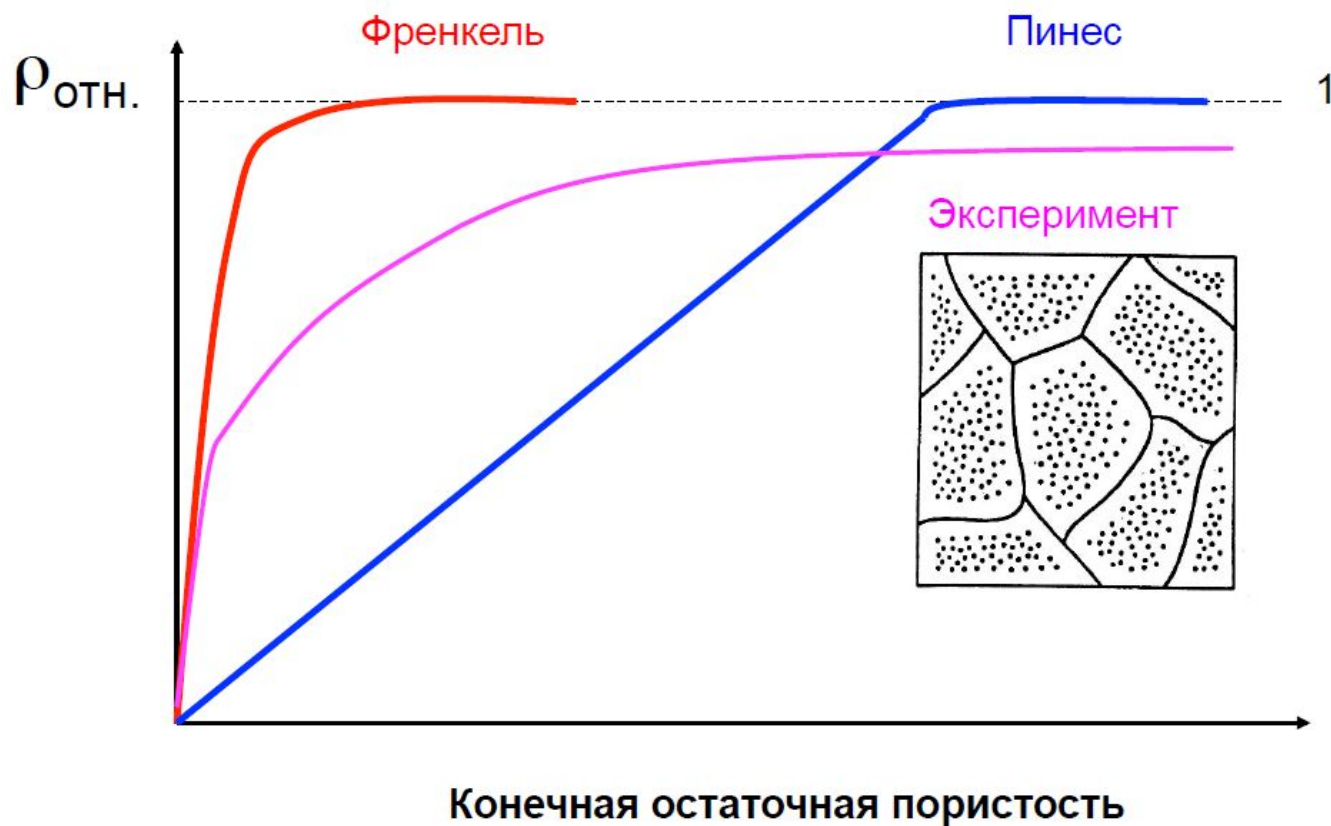


*Распределение вакансий  
(зачерненные кружочки)  
вблизи поры*

**Распределение вакансий вблизи кривых поверхностей создает градиент концентрации вакансий, который является движущей силой диффузии вакансий, и в обратном направлении диффузии атомов или ионов. Так происходит заполнение пор (пустоты) веществом кристалла.**

**«Пора испаряется в кристалл», а атомы или ионы заполняют пору**

# Реальная кривая спекания





# Теоретические основы

- **Кинетическое уравнение массопереноса при спекании:**

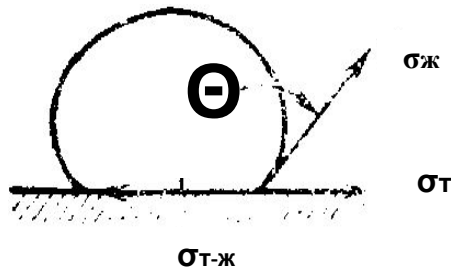
$$X^n(\tau) = A(t) \cdot \tau, \text{ где}$$

- **X** - радиус контакта частиц;
- **A(t)** - функция, конкретный вид которой зависит от температуры и геометрии частиц вещества;
- **τ** - продолжительность спекания;
- **n** - показатель, зависящий от действующего механизма переноса массы:
  - n=1 - вязкое течение;
  - n=3 - испарение – конденсация;
  - n=5 - объемная диффузия;
  - n=7 - поверхностная диффузия

# Жидкофазное спекание – спекание с участием жидкой фазы.

## Источники образования жидкой фазы

1. Плавление легкоплавких компонентов (добавок)
2. Контактное плавление



Для жидкофазного спекания большое значение приобретает смачивание твердых частиц жидкой фазой, мерой которого является величина краевого угла  $\Theta$ :

$$\cos\Theta = (\sigma_t - \sigma_{t-j}) / \sigma_j,$$

## Условия спекания

1. Достаточное содержание жидкой фазы ~ 25-40%
2. Смачиваемость расплавом частиц твердой фазы
3. Растворение твердой фазы в расплаве. (не обязательно)

Жидкая фаза распространяется по поверхности частиц твердой фазы по 2 механизмам: поверхностной диффузией (медленный путь); растеканием (имеет реальное значение)

где  $\sigma_t$ ,  $\sigma_{t-j}$  и  $\sigma_j$  поверхностные энергии на границах раздела соответственно твердая частица – газ, твердая частица–жидкость и жидкость–газ.

При полном смачивании  $\Theta = 0^\circ$ , при  $\Theta$  более 90град смачивание плохое, образовавшаяся жидкая фаза тормозит спекание

# Жидкофазное спекание

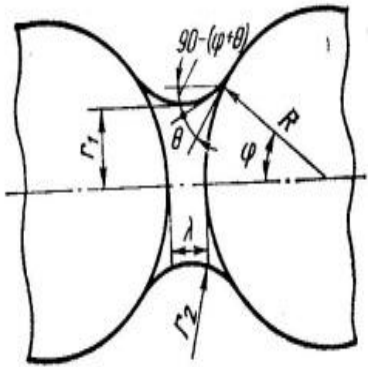


Схема контакта двух сферических частиц, разделенных жидкой манжетой

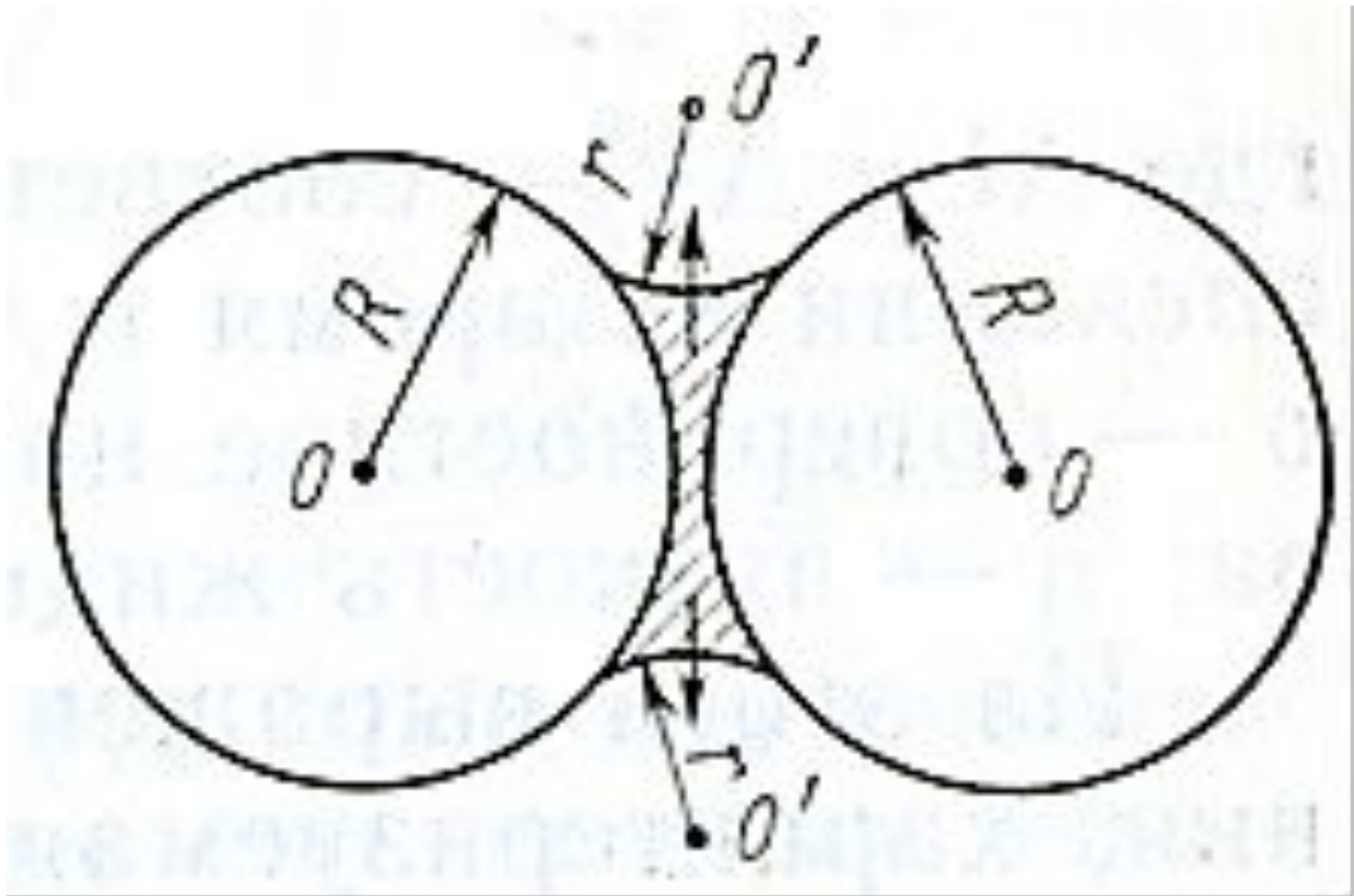
$$F'_{\text{кап}} = K\sigma \pi R \cos\Theta$$

$K$  - коэффициент, зависящий от формы частиц и количества жидкости.

При некотором количестве жидкости вокруг твердых частиц образуется вогнутая жидкостная манжета. Поверхность раздела «жидкость-газ» движется к центру своей кривизны, стягивая твердые частицы. Если в теле не будет границы раздела «жидкость-газ» формовка потеряет свою форму.

Вдоль поверхности мениска будет действовать сила поверхностного натяжения, равнодействующая этих сил будет выжимать расплав в вертикальном направлении, в результате перемены становятся тоньше, центры двух кристаллов сближаются, т.е. происходит изменение размеров системы по длине и по объему (усадка). Вытесненный расплав попадает в поры, заполняет их и уплотняет материал.

# Жидкофазное спекание



# ТРИ стадии уплотнения при спекании:

Первая стадия – Процесс перегруппировки (или *жидкое течение*, т.е. перемещение твердых частиц под действием капиллярных сил)

Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами и вызывает их взаимное перемещение, приводящее к уплотнению порошкового тела. При этом она играет роль жидкой смазки и одновременно создает давление, обусловленное кривизной поверхности жидкость – газ, образуемой объемом расплава, заключенного между смежными частицами (порошинками). Если появляющаяся жидкая фаза распределена в объеме порошкового тела равномерно, то возникающие капиллярные силы по влиянию на процесс перегруппировки эквивалентны действию давления всестороннего сжатия.



# ТРИ стадии уплотнения при спекании:

2. Вторая стадия уплотнения – протекание процессов перекристаллизации через жидкую фазу и называется растворение-осаждение.
  1. Сначала растворяются более мелкие частицы,
  2. Жидкая фаза при этом становится пересыщенной по отношению к исходному веществу,
  3. Из нее выпадают более крупные кристаллы.
  4. Жидкая фаза вновь становится ненасыщенной и процесс перекристаллизации повторяется.

Процесс растворение-осаждение может не сопровождаться усадкой и даже вызвать разрыхление вследствие кристаллизационного давления.

3. Третья стадия уплотнения – процесс рекристаллизации твердой фазы сопровождающийся ростом зерен твердой фазы.

Спекание с участием жидкой фазы идет быстрее, чем чисто твердофазовое спекание за счет более высокого коэффициента диффузии в жидких телах. Поэтому часто для облегчения спекания в состав шихт для образования жидкой фазы вводят легкоплавкие вещества.

# Спекание кристаллизующихся стекол

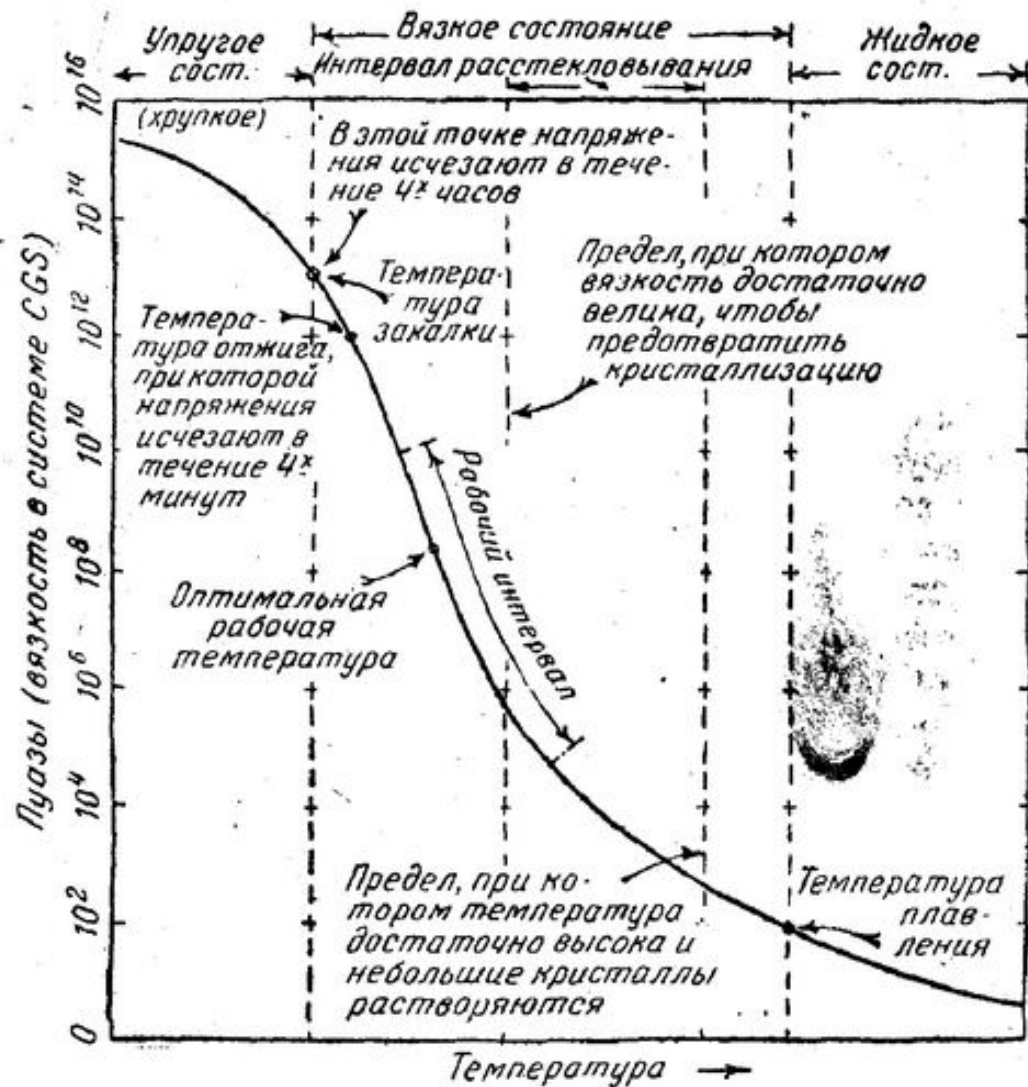
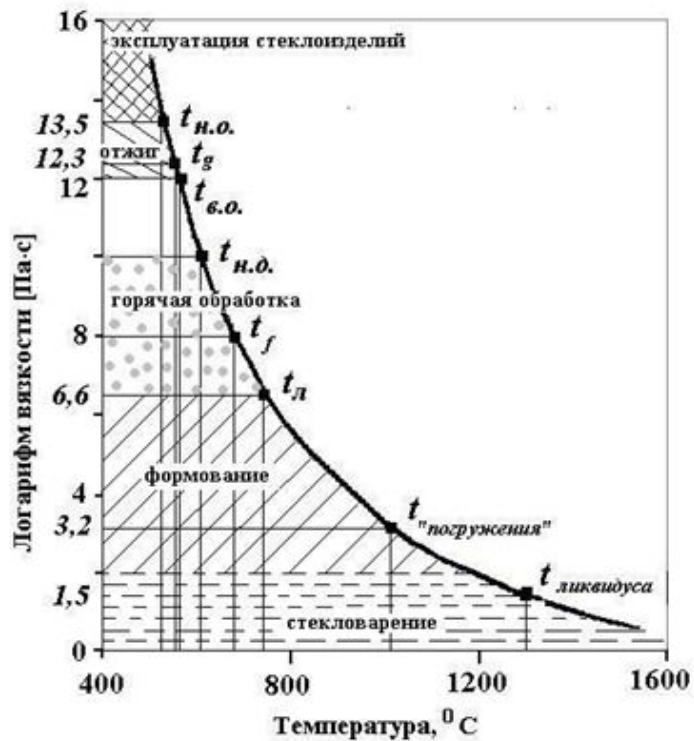
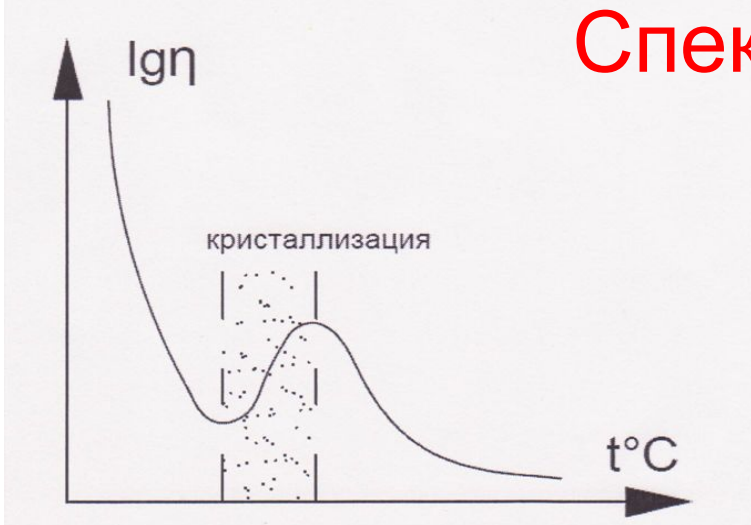
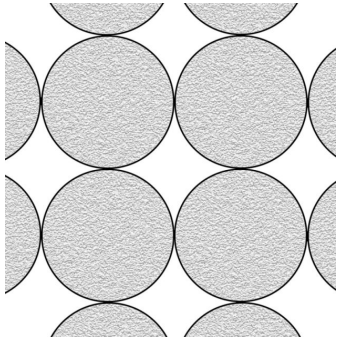
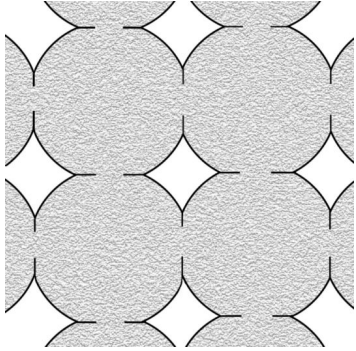
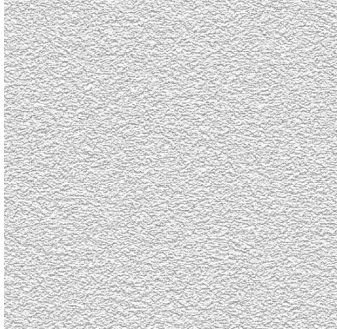
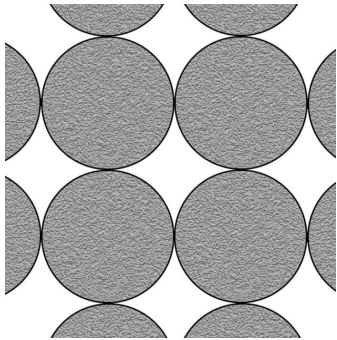
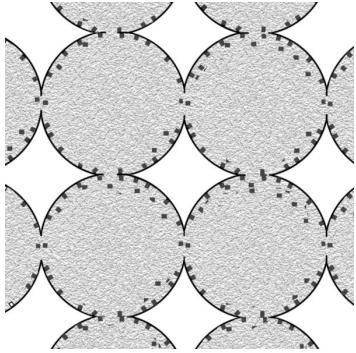
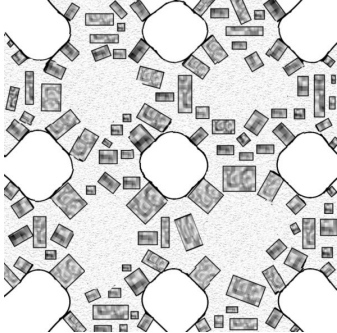


Рис. 5.

# Схемы спекания частиц различной природы

Материал	До спекания природы	Движущая сила процесса спекания - вязкое течение жидкой фазы	После спекания
Некристаллизующееся стекло			
Кристаллизующееся с поверхности стекло			
Кристаллизующееся в объеме стекло	