

Спекание

Спекание – упрочнение и уплотнение поликристаллических веществ при термообработке

Процессы, протекающие при спекании (повышение прочности и плотности):

- Уменьшение объема пор, изменение формы пор, усадка,
- Увеличение площади контакта между частицами,
- Рост зерен, изменение их формы и укладки по отношению друг к другу

Основная движущая сила – уменьшение общей свободной поверхности порошковой системы

Параметры процесса – температура, время

Уравнение Кельвина

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma_L}{r_m RT}$$

Основные типы спекания

- Жидкостное** спекание: (за счет процессов диффузии в расплаве)
- Твердофазное** спекание (за счет процессов диффузии в твердом теле)
- Спекание **под давлением** («горячее прессование»)
- Реакционное** спекание (протекание химической реакции и образование новых фаз)

Механизм вязкого течения

Условие: изолированная пора радиуса R_0 расположена в изотропной ньютоновской среде, деформация происходит при сколь угодно малых напряжениях и скорость деформации пропорциональна первой степени напряжений.

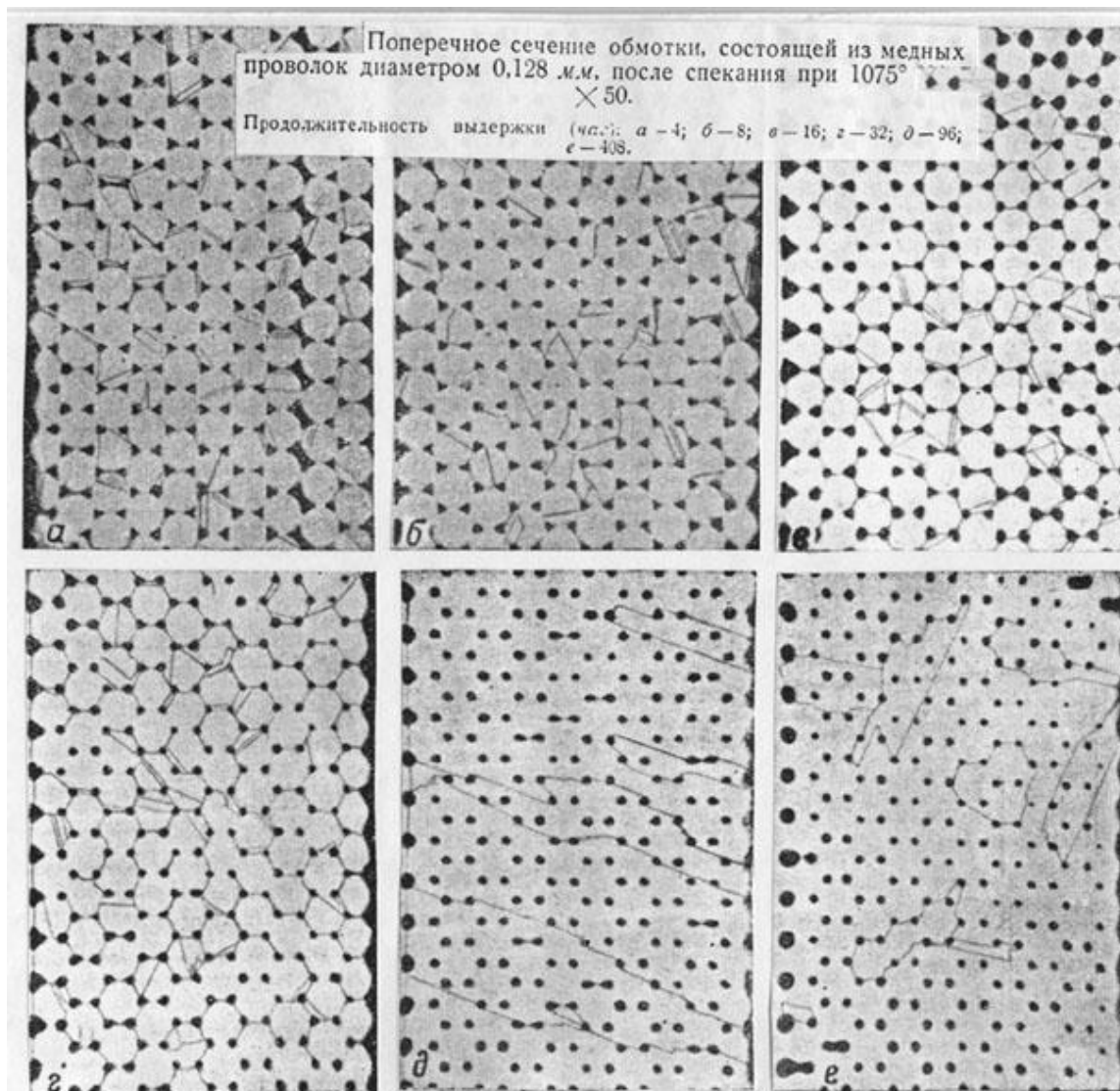
При малых давлениях $p \ll 2\gamma/R_0$, γ - поверхностная энергия, при условии равенства работы сил внутреннего трения понижению свободной энергии поверхности залечиваемой поры:

$$R = R_0 - \gamma t / \eta \text{ (уравнение Френкеля)}$$

η - коэффициент вязкости. При $p \gg 2\gamma/R_0$, $R = R_0(1 - p t / 2\eta)$

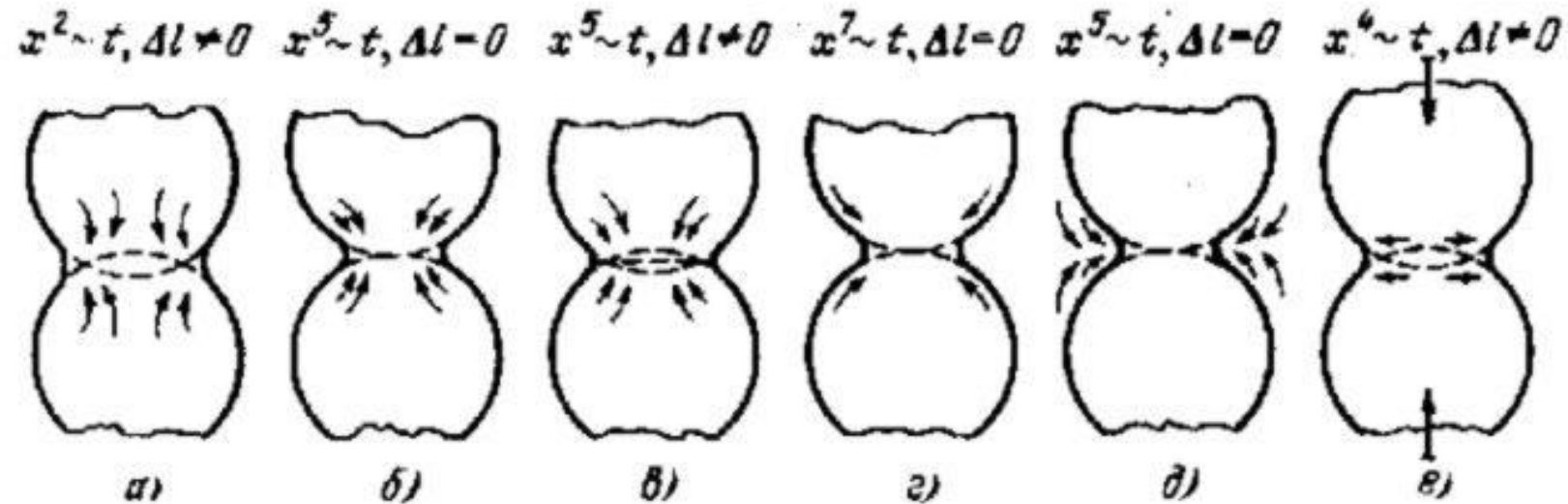
Время полного залечивания пор:

$$t = (2 \eta / p) \ln (1 + R_0 p / 2 \gamma)$$



**Спекание медной
проволоки,
образование
упорядоченной
системы пор**

Взаимодействие частиц



(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: $x^4 \sim t$.

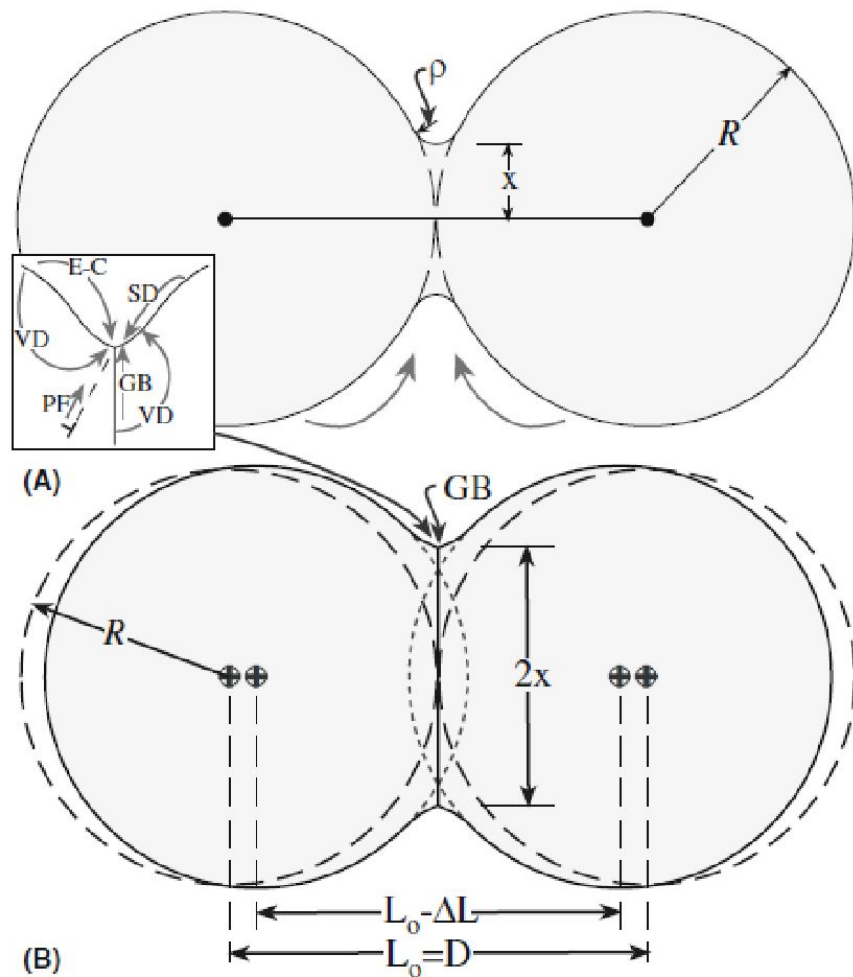


FIGURE 24.5 (a, b) Sintering and curvature. The two-sphere model showing the transport paths, the two curvatures (ρ and x), and the process leading to densification.

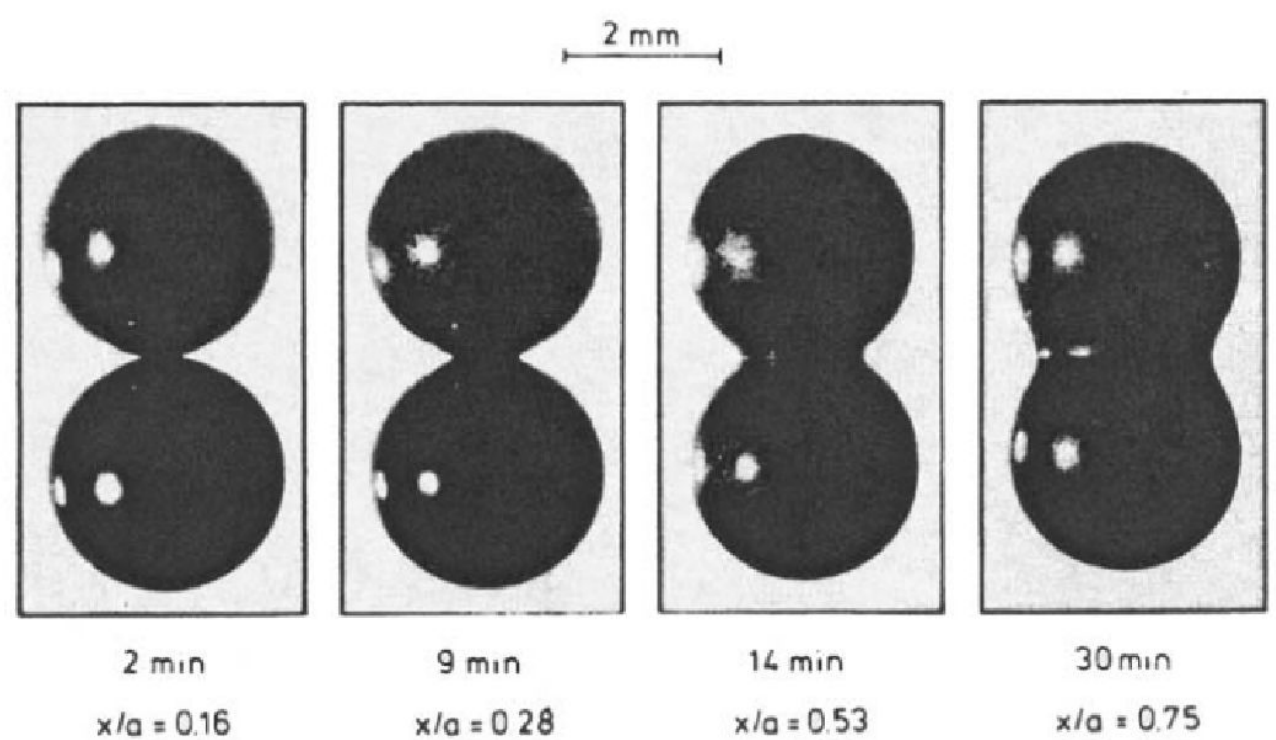


FIGURE 8.2 Two-particle model made of glass spheres (3 mm diameter) sintered at 1000°C. (x and a represent the radius of the neck and the sphere, respectively.). (From Ref. 66.)

$$\left(\frac{X}{a}\right)^m = \frac{H}{a^n} t$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{m/2} = -\frac{H}{2^m a^n} t$$

$$\left(\frac{X}{a}\right)^m = \frac{H}{a^n} t$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{m/2} = -\frac{H}{2^m a^n} t$$

TABLE 8.5 Plausible Values for the Constants Appearing in Eqs. (8.34) and (8.35) for the Initial Stage of Sintering

Mechanism	m	n	H^b
Surface diffusion ^a	7	4	$\frac{56D_s\delta_s\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
Lattice diffusion from the surface ^a	4	3	$\frac{20D_l\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
Vapor transport ^a	3	2	$\frac{3p_0\gamma_{sv}\Omega}{(2\pi mkT)^{1/2}kT}$
Grain boundary diffusion	6	4	$\frac{96D_{gb}\delta_{gb}\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
Lattice diffusion from the grain boundary	5	3	$\frac{80\pi D_l\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
Viscous flow	2	1	$\frac{3\gamma_{sv}}{2\eta}$

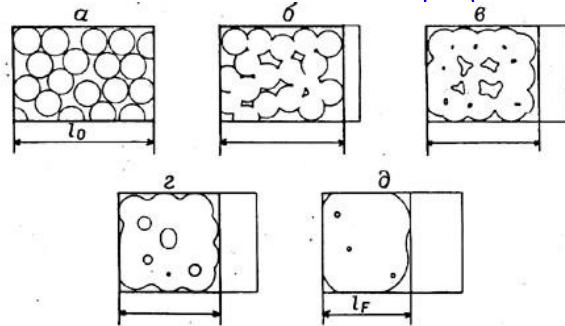
^aDenotes nondensifying mechanism, i.e., $\Delta L/L_0 = 0$.

^b D_s, D_l, D_{gb} , diffusion coefficients for surface, lattice, and grain boundary diffusion. δ_s, δ_{gb} , thickness for surface and grain boundary diffusion. γ_{sv} , specific surface energy; p_0 , vapor pressure over a flat surface; m , mass of atom; k , Boltzmann constant; T absolute temperature; η , viscosity.

TABLE 8.1 Mechanisms of Sintering in Polycrystalline and Amorphous Solids

Type of solid	Mechanism	Source of matter	Sink of matter	Densifying	Non densifying
Polycrystalline	Surface diffusion	Surface	Neck		x
	Lattice diffusion	Surface	Neck		x
	Vapor transport	Surface	Neck		x
	Grain boundary diffusion	Grain boundary	Neck	x	
	Lattice diffusion	Grain boundary	Neck	x	
	Plastic flow Viscous flow	Dislocations	Neck	x	
Amorphous		Unspecified	Unspecified	x	

Стадии спекания



8

Последовательные стадии спекания прессованного образца, состоящего из сферических частиц, от начального (l_0) до конечного (l_F) размера.
 а — механический контакт частиц; б — образование перешейков; в — образование закрытых пор; г — округление пор; д — исчезновение пор.

Таблица Характеристические показатели степени в кинетических уравнениях, описывающих начальные стадии спекания^а

Механизм массопереноса	Рост перешейков	Линейная усадка	Дифференциальное уравнение	Закон подобия
	$x = kt^m$	$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} = kt^n$	$\dot{\alpha} = k\alpha^p$	$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{p-q}$
Испарение из выпуклых пор и конденсация на вогнутых перешейках	1/3	—	—	3—1
Поверхностная диффузия	1/7	—	—	7—3
Вязкое или пластичное течение	1/2	1	0	2—1
Диффузия по границам зерен с образованием вакансий	1/4	1/2	-1	—
Диффузия по границам зерен посредством движения вакансий	1/6	1/3	-2	6—2
Объемная диффузия к перешейкам	1/5	2/5	-2/3	5—2

^а Таблица дает набор показателей степени m , характерных для данного типа массопереноса, который определяет рост перешейков (радиус x) и экстраполированную линейную усадку α (пропорциональную изменению расстояния между центрами частиц).

При жидкофазном спекании:

1. Перегруппировка частиц путем взаимного проскальзывания
2. Перенос материала через жидкую фазу, при этом насыщение жидкой фазы происходит за счет растворения мелких частиц и контактных участков, химический потенциал которых повышен из-за напряжений и пр.
3. Образование жесткого скелета, залечивание пор

Модель Пинеса

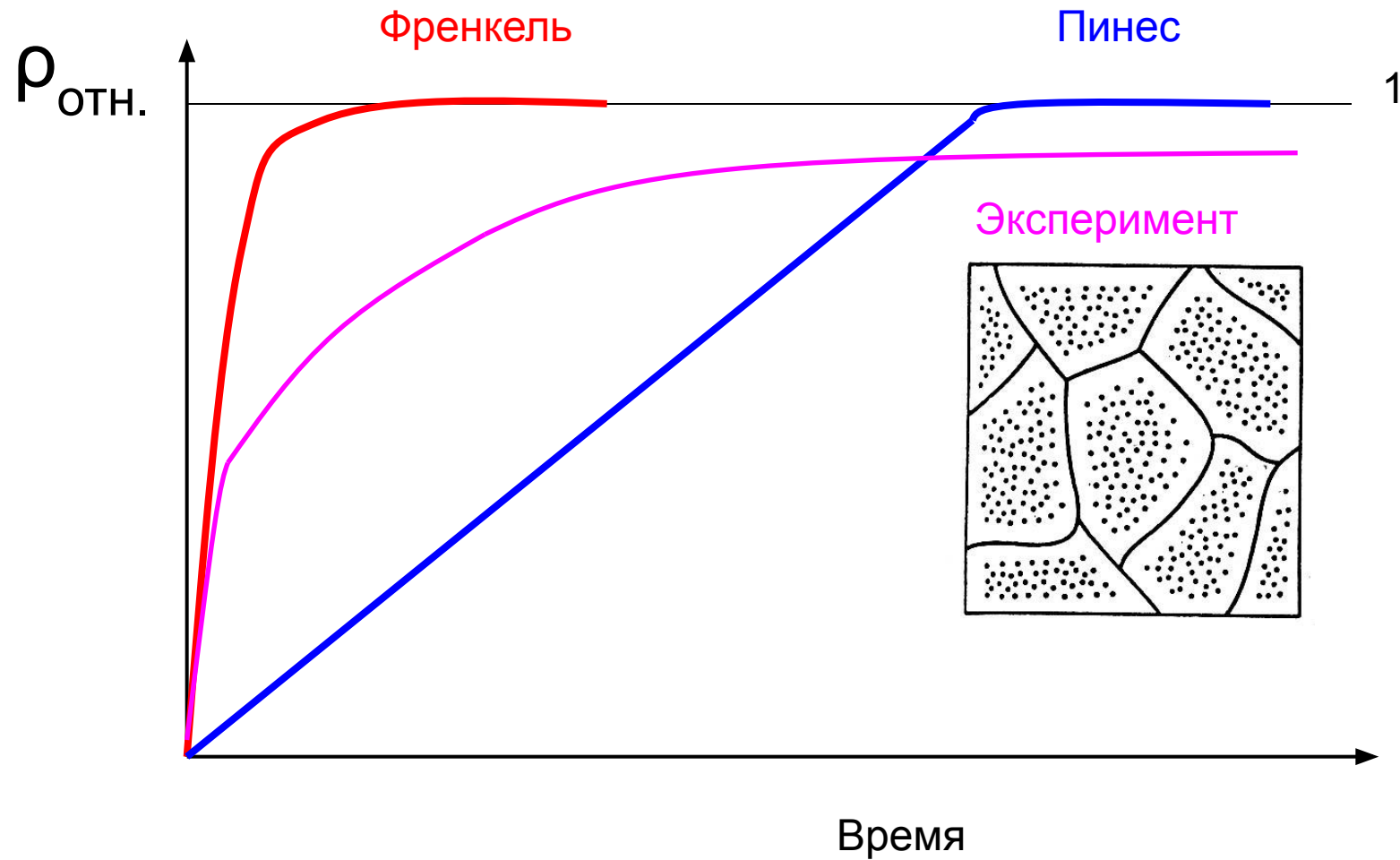
Пора – кластер вакансий.

В материале около поры существует избыточная концентрация вакансий, зависящая от размера (кривизны) поры и градиент этой концентрации от границы в вещество.

$$\Delta C = 2\sigma V_0 C_0 / r k T$$

Происходит «испарение» поры в вещество по диффузионному механизму, более интенсивное для малых пор.

Реальная кривая спекания



Формальное описание усадки

$$dV/dt = -B * N * V \text{ (уравнение Ивенсена),}$$

V – текущий объем пор, V_0 – начальный объем пор, N – концентрация дефектов

$$dN/dt = -A N^2$$

$$A = a \exp(-E_a/RT)$$

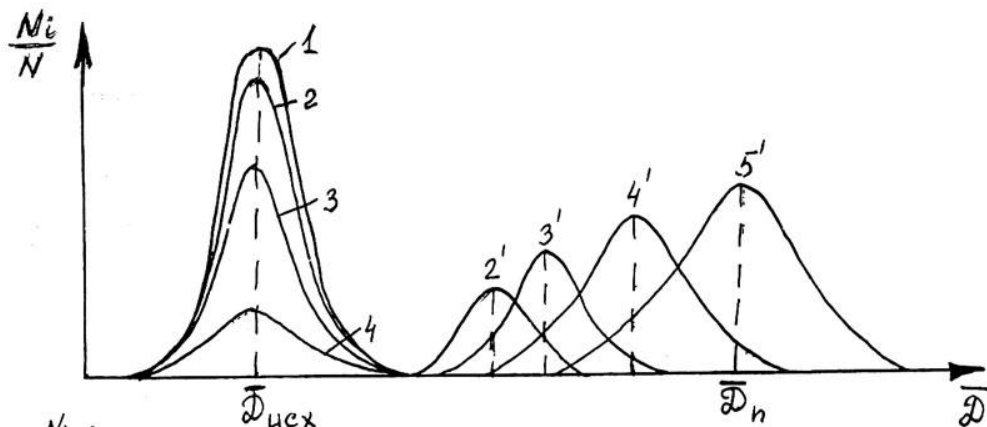
$$B = b \exp(-E_b/RT)$$

$$\ln(V/V_0) = -b/a \exp(-\Delta E / RT) \ln(aV_0 \exp(-E_a/RT) t + 1)$$

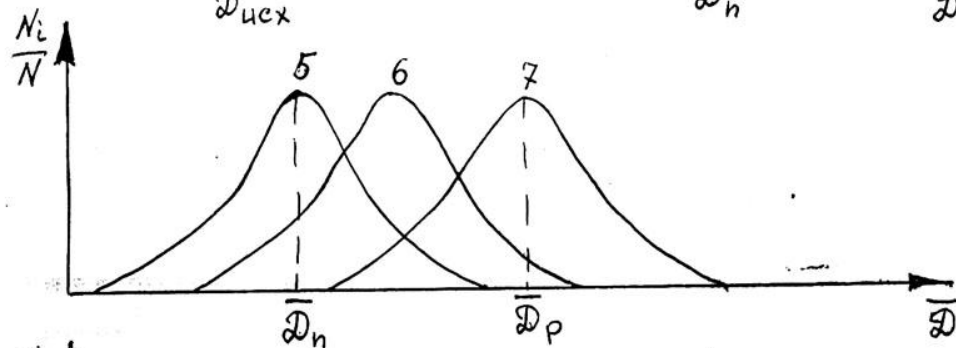
$$V = V_0 (q m t + 1)^{-1/m}$$

q – скорость усадки в начальный момент спекания,
 m – интенсивность падения скорости в процессе спекания

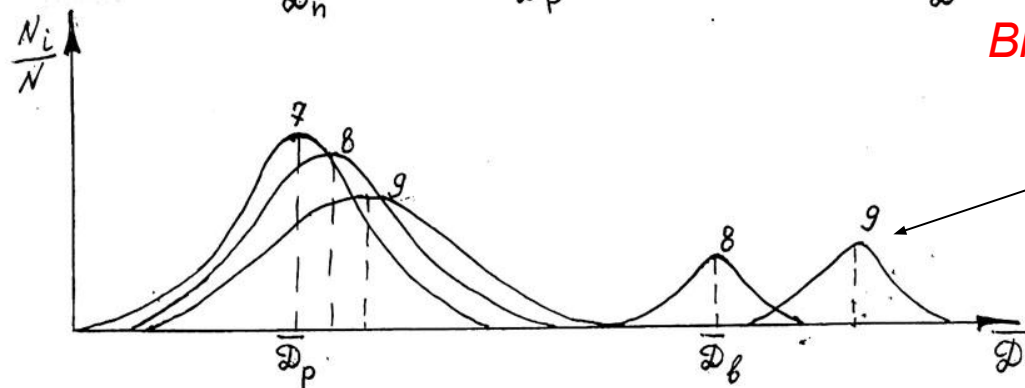
Стадии роста кристаллитов



Первичная...



Собирательная...



Вторичная рекристаллизация

Аномальный рост зерна,
падение плотности керамики

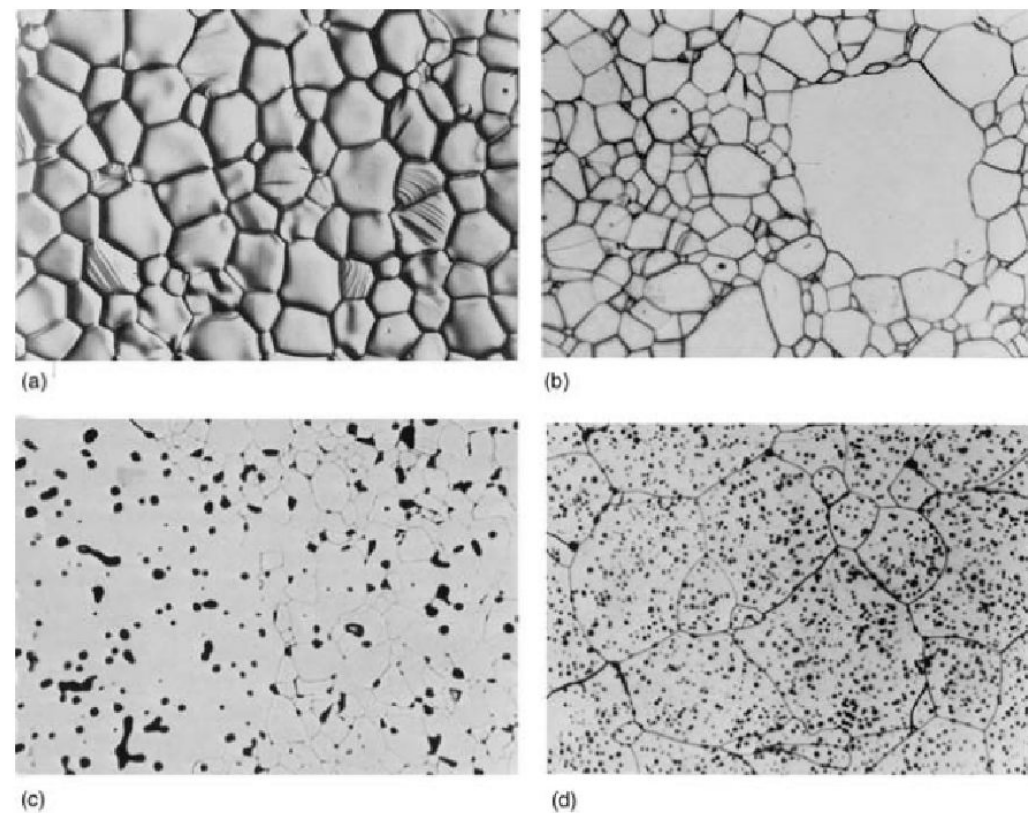
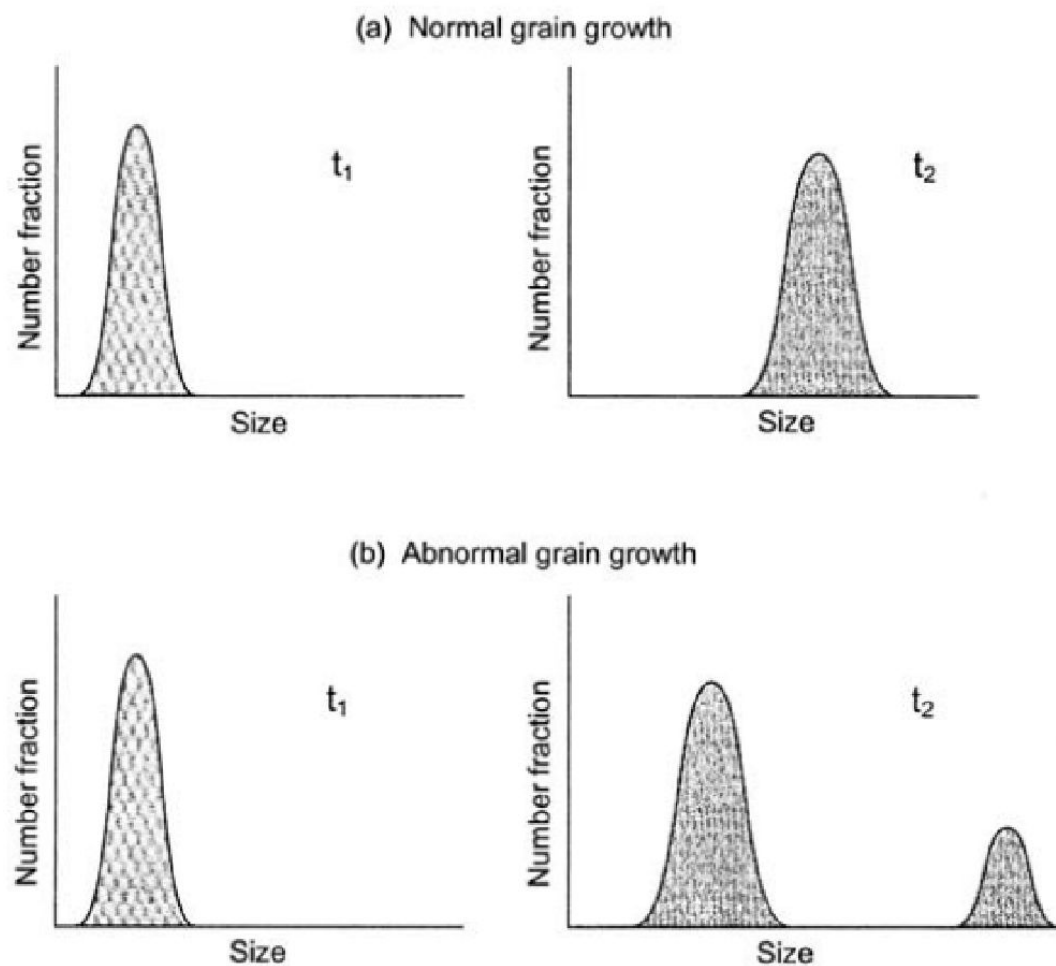
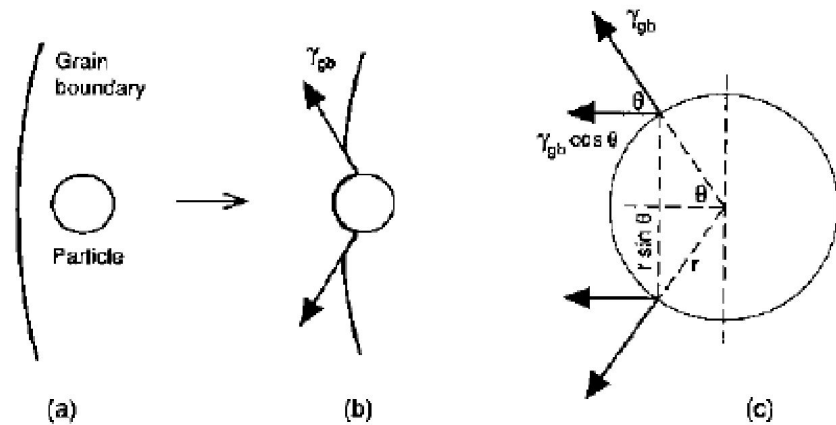


FIGURE 9.4 Microstructures illustrating (a) normal grain size distribution in an alumina ceramic, (b) initiation of abnormal grain growth in an alumina ceramic, (c) normal and abnormal grain growth in a porous nickel-zinc ferrite, and (d) an alumina ceramic that has undergone considerable abnormal grain growth. [(a) and (b) from Ref. 1; (c) and (d) from Ref. 2.]

Взаимодействие пор (включений) с границами: модель Зинера (Zener model)



in the polycrystalline solid. Taking a grain boundary with principal radii of curvature a_1 and a_2 , the driving force (per unit area) for boundary motion is

$$F_b = \gamma_{gb} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right)$$

Assuming that a_1 and a_2 are proportional to the grain size G , then

$$F_b = \frac{\alpha \gamma_{gb}}{G}$$

$$F_r = (\gamma_{gb} \cos \theta)(2\pi r \sin \theta)$$

The retarding force is a maximum when $\theta = 45^\circ$; so $\sin \theta \cos \theta = 1/2$;

$$F_r^{\max} = \pi r \gamma_{gb}$$

If there are N_A inclusions per unit area of the grain boundary, then the maximum retarding force (i.e., per unit area of the boundary) is

$$F_d^{\max} = N_A \pi r \gamma_{gb}$$

$$N_A = 2r N_V$$

If the volume fraction of the inclusions in the solid is f , then

$$N_V = \frac{f}{(4/3)\pi r^3}$$

Substituting for N_A in Eq. (9.52) gives

$$F_d^{\max} = \frac{3f \gamma_{gb}}{2r}$$

The net driving force per unit area of the boundary is

$$F_{net} = F_b - F_d^{\max} = \gamma_{gb} \left(\frac{\alpha}{G} - \frac{3f}{2r} \right)$$

When $F_{net} = 0$, boundary migration will cease, and this occurs when

$$G_L = \frac{2\alpha r}{3f}$$

where G_L is the limiting grain size. Equation (9.57) is sometimes referred to as the Zener relationship. It indicates that a limiting grain size will be reached

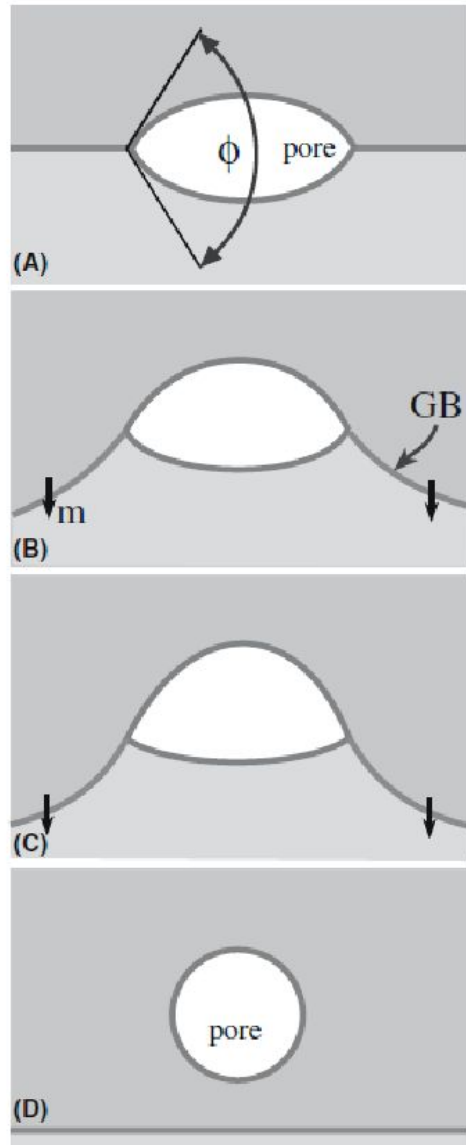


FIGURE 24.14 (a–e) GB/pore interaction: the break-away process.

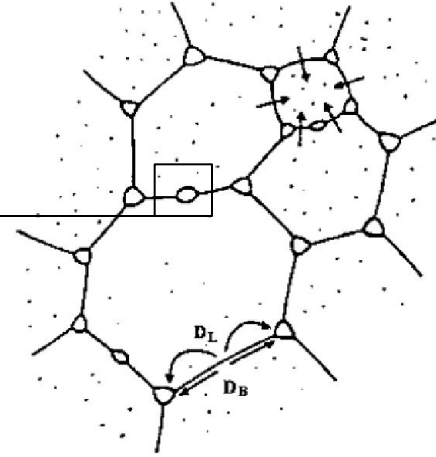
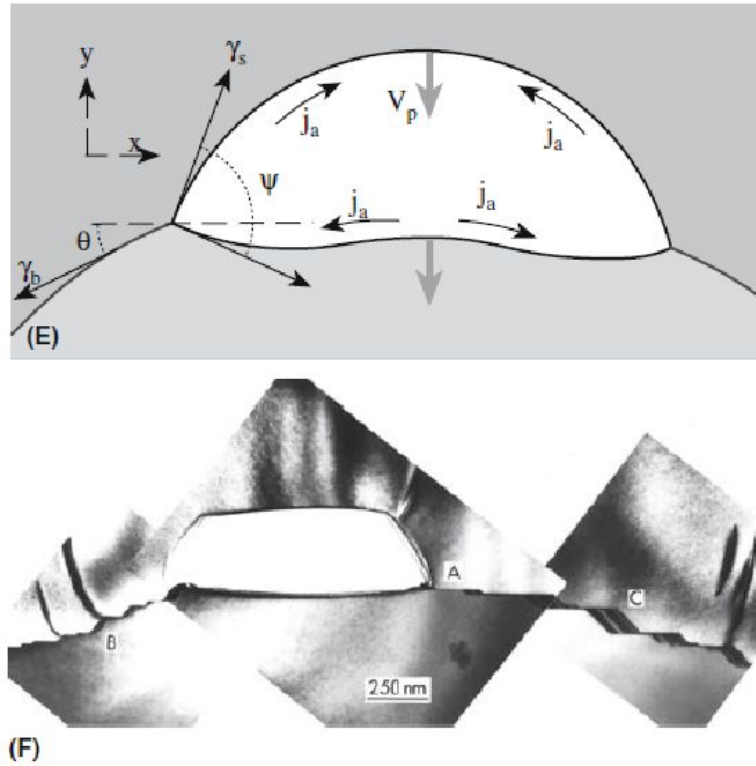


FIGURE 9.46 Late stage sintering of a powder compact. The two contributions to free energy reduction are (1) densification (lower part of figure) where the arrows show the direction of atom flow and (2) coarsening or grain growth (top right) where the arrows show the direction of boundary movement. (From Ref. 90.)

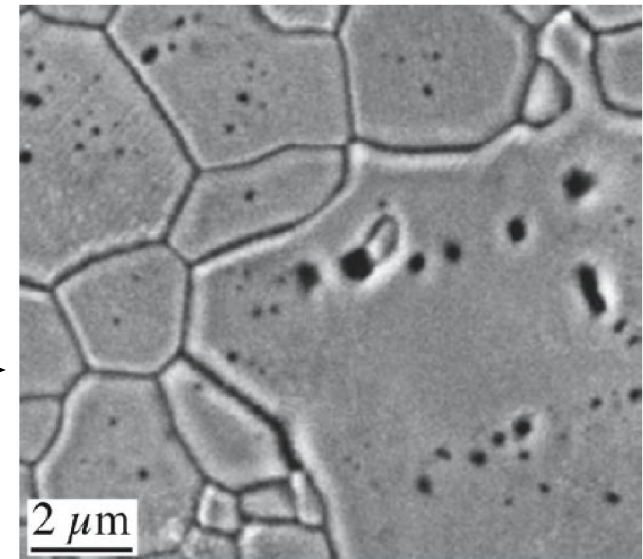
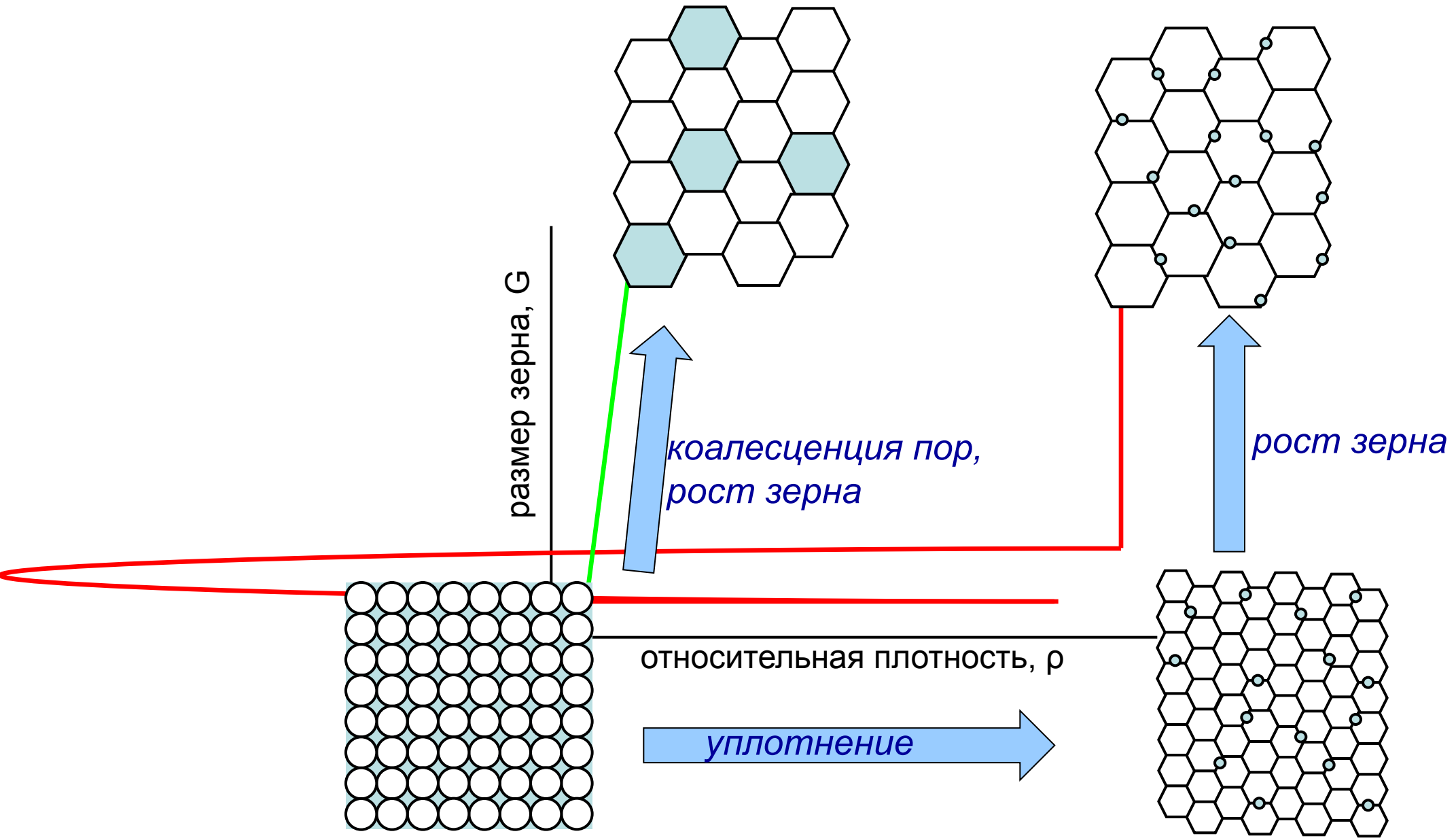
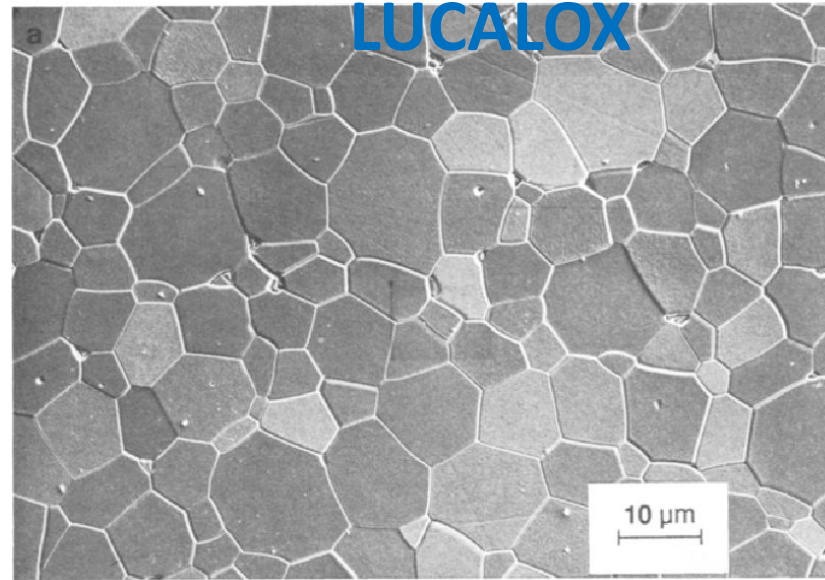
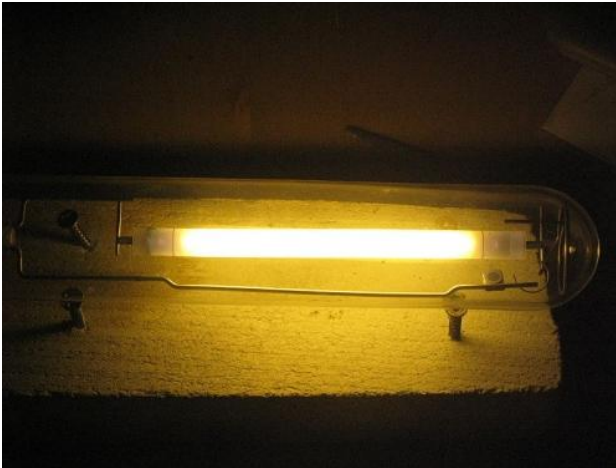


FIGURE 24.24 Pores trapped in grains.

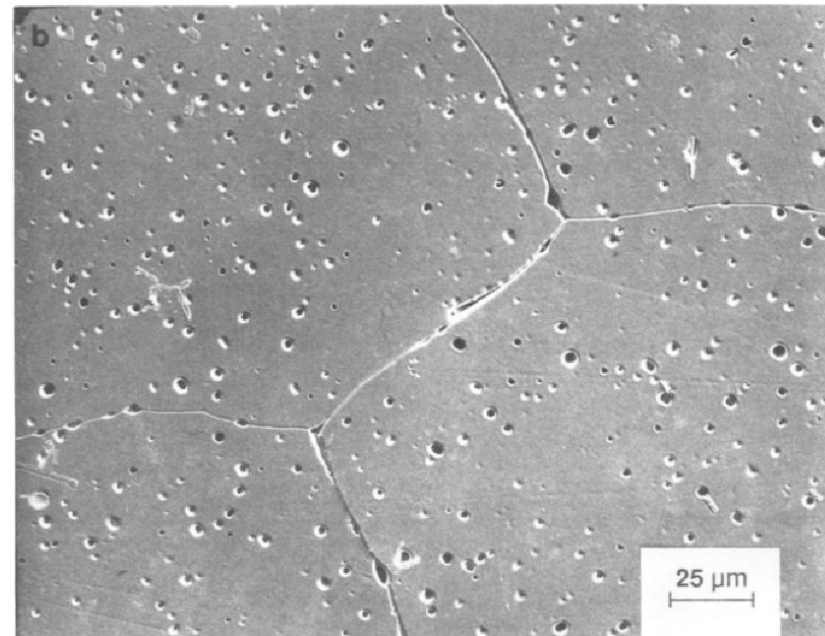
Карта спекания, траектория спекания



Case study: оптически прозрачная корундовая керамика



+ 0.1% MgO



без добавок

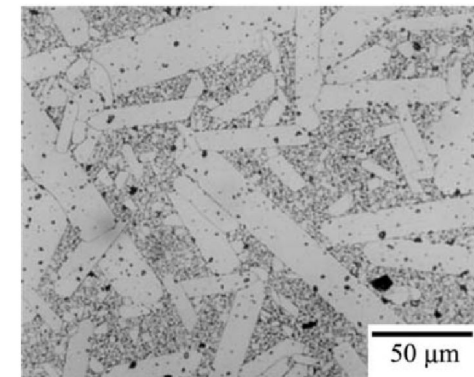


Figure 9.3. Abnormal grain growth of alumina in the presence of a liquid phase.¹¹⁰ Al₂O₃ powder compact (~0.05 wt% anorthite) sintered at 1580°C for 12 h in air. (Reprinted with permission of the American Ceramic Society, www.ceramics.org.)

Конкретными предложенными механизмами действия MgO:

1. Реакция MgO с Al₂O₃ с образованием мелких частиц второй фазы MgAl₂O₄ из-за избытка MgO выше предела растворимости, которые связывают границы механизмом типа Зинера и предотвращают аномальный рост зерна.
2. MgO в твердом растворе повышает скорость уплотнения за счет увеличения коэффициента объемной диффузии для ионов Al, которые, как предполагается, являются диффундирующими частицами, лимитирующими скорость. (Предполагается, что ионы кислорода быстрее диффундируют вдоль границ зерен.) Более быстрое уплотнение позволяет достичь полной плотности до начала аномального роста зерна.
3. MgO понижает двугранный угол, изменяя относительные значения энергии границы зерен и поверхностной энергии. Для поры постоянного объема уменьшение двугранного угла приводит к тому, что большая площадь границы пересекается порой, поэтому сила сопротивления на границе увеличивается.
4. MgO усиливает скорость поверхностной диффузии в Al₂O₃, тем самым повышая подвижность пор за счет его зависимости от коэффициента поверхностной диффузии, позволяя порам мигрировать с границей и избегать аномального роста зерен.